

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KESİKLİ AKIM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN Ni-B-
W/AL₂O₃ KOMPOZİT KAPLAMALARIN SERTLİK VE
AŞINMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdullah ÖZTÜRK

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Serdar ASLAN

Mayıs 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KESİKLİ AKIM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN Ni-B-
W/AL₂O₃ KOMPOZİT KAPLAMALARIN SERTLİK VE
AŞINMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdullah ÖZTÜRK

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 09/05/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile
kabul edilmiştir.**

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Abdullah ÖZTÜRK

09/05/2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini benden esirgemeyen değerli büyüğüm ve danışman hocam Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkan Yardımcısı Sayın Dr. Öğretim Üyesi Serdar ASLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan, bana bilgi ve birikimini aktaran çok değerli hocam Sayın Arş. Gör. Erhan DURU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında her türlü yardım ve desteklerini sunan arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Sezer TAN'a, Sayın Metalurji ve Malzeme Mühendisi İbrahim USTA ve Teknisyen Murat KAZANCI'ya teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca benden manevi ve maddi destekleri esirgemeyen her zorlukta yanımda olan sevgili aileme çok teşekkür ediyorum.

Ayrıca bizi yetiştiren ve bu günlere gelmemizde emekleri bulunan tüm saygıdeğer hocalarımıza şükranlarımı sunuyorum.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2019-6-22-257) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
METALİK KAPLAMALAR	3
2.1. Kaplama Ön İşlemleri.....	4
2.1.1. Yağ, gres ve birikmiş kirlerin çıkarılması.....	5
2.1.2. Metal artık pul ve oksit filmlerinin çıkarılması	6
2.2. Akımsız Kaplamalar	7
2.3. Akımlı Kaplamaların Tarihi	8
2.4. Metallerin Akımlı Kaplanması	9
2.4.1. Mikroskobik ölçekte akımlı kaplama	11
2.4.2. Makroskobik ölçekte akımlı kaplama.....	17
2.5. Akımlı Kaplamaya Etki Eden Faktörler	20
2.5.1. Akım yoğunluğu	21
2.5.2. Sıcaklık	22
2.5.3. Karıştırma hızı	23
2.5.4. pH ve Zeta potansiyeli.....	26

2.5.5. Yüzey aktif maddeler.....	29
2.6. Akımlı Kaplamada Kullanılan Akım Türleri	31
 BÖLÜM 3.	
NİKEL VE KOMPOZİT KAPLAMALARI.....	36
3.1. Nikelin Genel Özellikleri.....	36
3.2. Kompozit Kaplamalar.....	38
3.3. Ni-B, Ni-W, Ni-P Kompozit Kaplamalar	42
3.3.1. Ni-B kompozit kaplamalar	42
3.3.2. Ni-W kompozit kaplamalar	44
3.3.3. Ni-P kompozit kaplamalar	45
 BÖLÜM 4	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	48
4.1. Kaplama Öncesi Hazırlık İşlemleri	48
4.2. Banyo Kurulumu	49
4.3. Ni-B-W/ Al_2O_3 Kompozit Kaplamaların Karakterizasyonu.....	53
4.3.1. X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizleri	54
4.3.2. Sertlik ölçümleri	55
4.3.3. Isıl işlem şartları	56
4.3.4. Aşınma testleri	56
 BÖLÜM 5.	
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	57
5.1. Ni-B-W/ Al_2O_3 Kompozit Kaplamalarda Partikül Konsantrasyonunun Etkisi.....	57
5.2. Kompozit Kaplamaların XRD Analizleri	60
5.3. Kompozit Kaplamaların Sertliklerinin İncelenmesi	61
5.4. Sürtünme ve Aşınma Analizleri	63

BÖLÜM 6.

SONUÇ VE ÖNERİLER	66
6.1. Sonuçlar	66
6.2. Öneriler	67
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ	77



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: Uluslararası Amerikan test ve materyalleri topluluğu
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DC	: Doğru akım
EDS	: Enerji dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
HV	: Vickers sertlik
kgf	: Kilogram-kuvvet
MMK	: Metal matrisli kompozit
nm	: Nanometre
PC	: Kesikli/darbeli akım
PRC	: Ters kesikli/darbeli akım
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
γ_{ts}	: Sıvı katı arasında birim ara yüzey oluşturmak için gerekli serbest enerji
μ	: Sürtünme katsayısı
μm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Fonksiyonel yüzeyleri korumak için kullanılan kaplama işlemleri ...	3
Şekil 2.2.	Kaplama işlemleri için tipik aralıklar (a) elde edilen kaplamaların kalınlıkları ve (b) kaplama teknikleri için işlem sıcaklıkları	4
Şekil 2.3.	Galvani'nin kurbağa bacaklarıyla yaptığı deney	8
Şekil 2.4.	Yüzeyde bir metal birikintisi oluşumu ile metal iyonlarının çözünen anottan katoda göçü	11
Şekil 2.5.	Hidratlı metal iyonlarının bir katoda göçü, hidrasyon kılıfının ayrılması, ad-atomların oluşumu, katot yüzeyinde kristal çekirdeklerin oluşumu.....	12
Şekil 2.6.	Bir embriyonun zamana bağlı olarak çekirdeklenmesi ve büyümesi.	14
Şekil 2.7.	Homojen çekirdeklenme için serbest enerji eğrisi	14
Şekil 2.8.	Ara yüzeyi gösteren bir yüzeyde katman büyümesi, (a) Volmer-Weber modeli, (b) Frank-van derMerwe modeli ve (c) Stranski-Krastanov modeli	17
Şekil 2.9.	Farklı koşullar altında hazırlanan Ni-GO kaplamaların ortalama akım yoğunluğu a) tane boyutu b) mikro sertlik (HV)	22
Şekil 2.10.	Farklı sıcaklıklarda hazırlanan Ni-grafen kompozit kaplamaların sıcaklığa bağlı olarak a) tane boyutu ve b) mikro sertlikleri	23
Şekil 2.11.	Banyo karıştırma çeşitleri. Endüstriyel uygulamalar için, açık tanklarda kullanılan yaygın yöntemler: (a) üstten kanatlı karıştırıcı, (b) ileri geri hareket eden pistonlar ve (c) elektrolite hava pompalama. Laboratuvar araştırmaları için karıştırma yöntemleri: (d) manyetik karıştırıcı, (e, f) dönen katot hareketi ve (g) paralel plakalar arasındaki akış. Partiküller ayrıca (h) katyonik bir yüzey aktif madde ve (i) iyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin bir kombinasyonu kullanılarak çözelti içinde askıya alınabilir	25

Şekil 2.12. Karıştırma hızının (a) tane boyutu (nm), (b) mikro-sertlik (HV) ve (c) biriken Zr oranı (%) üzerindeki etkisi	26
Şekil 2.13. İzoelektrik noktanın konumunu ve dağılımının stabil olmasının beklendiği kararlı pH değerlerini gösteren zeta potansiyelinin tipik grafiği	28
Şekil 2.14. Akımlı kaplamada kullanılan akım türlerinin şematik gösterimi a) Doğru akım, b) Kesikli/Darbeli akım, c) Ters kesikli/darbeli akım ..	32
Şekil 2.15. Aynı volfram içeriğine ve tane boyutuna sahip Ni-W numunelerinin kesitsel SEM görüntüleri: (a) 45 °C'de geleneksel doğru akım, (b) 75 °C'de kesikli/darbeli ters akım ve 0,15 A/cm ² akım yoğunluğu ...	35
Şekil 3.1. Farklı metal matrisli kompozit türleri	40
Şekil 3.2. Ni-B-W/Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların Guglielmi modeline göre birikmesi	41
Şekil 4.1. Kaplama öncesi iş akış şeması	48
Şekil 4.2. Ultrasonik işleme tabii tutulan Al ₂ O ₃ ve SDS	51
Şekil 4.3. Şematik olarak akımlı kaplamada kullanılan banyo düzeneği ve akım cihazı	52
Şekil 4.4. Ni-B-W/Al ₂ O ₃ kaplamaların karakterizasyon sürecindeki iş akış şeması	54
Şekil 4.5. Taban geometrisini göre yaygın olarak kullanılan sertlik yöntemleri ve girinti sonrası oluşan görüntüleri; A, Vickers, B; Berkovich, C; Knoop ve D; Küresel	55
Şekil 5.1. Elde edilen Ni-B-W/AL ₂ O ₃ kompozit kaplamaların farklı konsantrasyonlardaki SEM yüzey görüntüleri: a) 5 g/L, b) 10 g/L, c) 15 g/L ve d) 20 g/L (1000X büyütmede)	58
Şekil 5.2. Elde edilen Ni-B-W/AL ₂ O ₃ kompozit kaplamaların farklı konsantrasyonlardaki SEM kesit görüntüleri: a) 5 g/L, b) 10 g/L, c) 15 g/L ve d) 20 g/L (1000X büyütmede).....	59
Şekil 5.3. 15 g/L Al ₂ O ₃ konsantrasyonuna sahip kompozit kaplamanın yüzeyinden alınan elementel haritalama görüntüsü (1000X büyütmede)	60

Şekil 5.4. Ni-B-W/Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaya ait XRD grafiği: a) ısıt işlem öncesi, b) ısıt işlem sonrası	61
Şekil 5.5. Ni-B-W/Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların ısıt işlem öncesi ve sonrası Al ₂ O ₃ konsantrasyonuna bağı Vickers sertlik değeri (HV)	63
Şekil 5.6. Isıt işleme tabii tutulan Ni-B-W/Al ₂ O ₃ kompozit kaplamaların a) sürtünme katsayısı, b) aşınma oranı, grafikleri	64
Şekil 5.7. Isıt işlem sonrası aşınma testi yapılan kompozit kaplamaların SEM ile alınan aşınma yüzey görüntüleri (1000X büyütmede): a) 5 g/L, b) 10 g/L, c) 15 g/L, d) 20 g/L	65



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Yüzey aktif madde türleri (şematik görselde mavi kısımlar: hidrofilik, sarı kısımlar: hidrofobik)	30
Tablo 3.1. Nikel, bor ve volframın seçilmiş fiziksel, mekanik ve manyetik özellikleri.....	37
Tablo 3.2. Farklı nikel elektrolitik banyo türleri.....	38
Tablo 3.3. Tipik olarak kullanılan takviye elamanları	40
Tablo 4.1. Ni-B-W/ Al_2O_3 kaplama banyosu reçetesi	50
Tablo 4.2. Ni-B-W/ Al_2O_3 kaplama banyosu şartları.....	50

ÖZET

Anahtar kelimeler: Ni-B-W/Al₂O₃ kompozit kaplamalar, darbe akım biriktirme, sertlik, triboloji.

Malzemelerin aşınma, korozyon ve yorulma dayanımlarını arttıran kaplamalar hayatımızın her alanında kullanılmaktadır. Mevcut kullanılan kaplamalardan sert krom kaplamalar, insan sağlığı ve çevresel etkileri göz önünde bulundurularak yasaklanmaktadır. Bu bağlamda sert krom kaplamalara alternatif kaplama bileşimlerinin oluşturulması önem arz etmektedir. ABD Çevre Koruma Ajansı Araştırma ve Geliştirme Ofisi tarafından alternatif kaplama malzemesi olarak sunulan elektrobiriktirilmiş nikel-bor-tungsten (Ni-B-W) alaşımları günümüzde ön plana çıkan kaplamalardır.

Bu tez çalışmasında, dört farklı konsantrasyonda (5, 10, 15, 20 g/L) Al₂O₃ partikül takviyeli Ni-B-W kompozit kaplamalar üretilmiştir. Kaplama yöntemi olarak, genellikle kullanılan doğru akım yöntemi yerine, daha kontrollü biriktirme sağlayan darbe akım biriktirme yöntemi (PC) tercih edilmiştir. Üretilen kaplamaların yüzey, kesit, aşınma sonrası görüntüleri ile elementel analizleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Faz analizleri X-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile belirlenirken, ısıtılma işlem öncesi ve sonrası sertlikler Vickers mikrosertlik ölçümleriyle belirlenmiştir.

Yapılan analizlerde dört farklı konsantrasyonda Al₂O₃ partikül içeren kaplamalarda sertlik ve aşınma dayanımındaki artışın 15 g/L konsantrasyonda maksimum olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlardaki takviyenin aynı etkiyi yaratmadığı görülmüş, aksine, sertlik ve aşınma dayanımında düşüş gözlenmiş ve Ni-B-W kaplamalar için en uygun Al₂O₃ takviye konsantrasyonunun 15 g/L olduğu ortaya konmuştur.

INVESTIGATION OF HARDNESS AND WEAR BEHAVIOR OF Ni-B-W/Al₂O₃ COMPOSITE COATINGS PRODUCED WITH PULSE CO-ELECTRODEPOSITION METHOD

SUMMARY

Keywords: Ni-B-W/Al₂O₃ composite coatings, pulse co-electrodeposition, hardness, tribology.

Coatings that increase the wear, corrosion and fatigue resistance of materials are used in all areas of our lives. Hard chrome plating, one of the existing used coatings, increasingly restricted considering its human health and environmental effects. In this context, it is important to create alternative coating compositions to hard chrome coatings. Electrodeposited nickel-boron-tungsten (Ni-B-W) alloys, which are offered as an alternative coating material by the US Environmental Protection Agency Research and Development Office, are the coatings that come to the fore today.

In this thesis study, four different concentrations (5, 10, 15, 20 g/L) Al₂O₃ particle reinforced Ni-B-W composite coatings were produced. As the coating method, pulse co-electrodeposition method (PED), which provides more controlled deposition, was preferred instead of the generally used direct current method. Surface, cross-section, post-wear images and elemental analyzes of the produced coatings were performed by scanning electron microscopy (SEM) and Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) techniques, respectively. Phase analyzes were determined by X-ray diffraction (XRD) technique, while hardnesses before and after heat treatment were determined by Vickers microhardness measurements.

In the analyzes made, it was determined that the increase in hardness and wear resistance of coatings containing four different concentrations of Al₂O₃ particles was maximum at a concentration of 15 g/L. It was observed that the reinforcement at higher concentrations did not have the same effect, on the contrary, a decrease in hardness and wear resistance was observed and it was revealed that the most suitable Al₂O₃ reinforcement concentration for Ni-B-W coatings was 15 g/L.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmelerle birlikte üretimlerin çevresel ve sürdürülebilir olması önemli bir konu arz etmektedir. Bu bağlamda Birleşmiş Milletler 2015 yılında bir rapor yayınlamıştır. Yayımlanan bu raporda elektrobiriktirme banyolarında kullanılan Cr^{6+} , Cd, Pb, Au, pirinç ve bronz gibi elektrolitler çevre için zararlı, yüksek derecede toksik olması ve bunun da insan sağlığı için ciddi tehlike oluşturmasından dolayı araştırmacılara alternatif metal kaplama yolları açmıştır. Önerilen alternatifler arasında, Ni ve Co bazlı kaplamalar (özellikle W veya P katkılı), yüksek sertlik ve aşınma direnci gibi özellikleri nedeniyle umut verici kaplamalar olarak açıklanmıştır. Ni ve Co esaslı kaplamaların sert krom kaplamalar ile karşılaştırıldığında, araştırmacılar sertlik ve aşınma değerlerinin krom kaplamalara yakın ya da daha yüksek olduğunu göstermektedir [1].

Ayrıca elektrobiriktirilmiş nikel-tungsten-bor (Ni-W-B) alaşımları, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı Araştırma ve Geliştirme Ofisi tarafından alternatif bir kaplama malzemesi olarak önerilmiştir [2].

Ni-B kaplamalar, kaplama tabakasının homojenliği, süneklik, mükemmel kaynaklanabilirlik, uygun elektriksel özellikler, antimikrobiyal özellikler, düşük gözeneklilik, mükemmel yapışma, elektromanyetik özellikler vb. gibi iyi özelliklerin yanı sıra mükemmel aşınma direnci ve yüksek sertliği ile bilinir. Bu çekici özelliklerinden dolayı Ni-B kaplamaların otomotiv, havacılık, nükleer, petrokimya, elektronik, plastik, optik, tekstil, kağıt sanayi, gıda ve baskı endüstrilerinde çok sayıda uygulaması vardır [3].

Elektrobiriktirme işlemi, metal matrisli kompozitleri farklı metaller kullanarak kaplama sağlamak için en kolay ve ekonomik üstün tekniklerden biri olarak bilinmektedir. Özellikle son zamanlarda araştırmacılar kaplama tabakasının daha sert

ve korozyona karşı dirençli olabilmeleri için kompozit kaplamalar geliştirmiştir [4]. Takviye bileşeni olarak Al_2O_3 [5], MWCNT [6, 7], SiC [8–11], SiO_2 [12, 13], MoS_2 [14], TiB_2 [15] ve TiN [16] gibi çeşitli tipte partiküllerin kaplama banyolarına eklenmesiyle kompozit kaplamalar elde etmiştir.

Doğru akım (DC) kullanan elektrobiriktirme işlemleri arasında saf metalleri, alaşımları ve bunların kompozitlerini biriktirmek için bilinen en pratik ve kolay yöntemdir. Son yıllarda, birçok araştırmacı, esas olarak kesikli/darbeli akım (PC) ve ters kesikli/darbeli akım (PRC) yöntemleri ile kompozit kaplamalara yönelmişlerdir. Bu iki akım yöntemi, klasik doğru akım (DC) yöntemine kıyasla çökelme hızının artmasını sağlamakta ve sonuç olarak mikro yapısal, mekanik ve korozyon özelliklerinin iyileştirilmesine yol açmaktadır [17].

Bu tez çalışmasında ilk olarak kesikli/darbeli akım yöntemiyle (PC) dört farklı konsantrasyonda Al_2O_3 takviye fazı içeren Ni-B-W kompozit kaplamalar üretilmiştir. İkinci aşama olarak Ni-B-W/ Al_2O_3 kompozit kaplamaların karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Esas olarak Al_2O_3 konsantrasyonunun sertlik ve aşınma davranışları üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Üretilen metal matrisli kompozit kaplamalar 400 °C 2 saat boyunca ısıtılma işlemine tabii tutulmuştur. Karakterizasyon çalışmalarından sonra elde edilen veriler incelenmiş, değerlendirilmiş ve en uygun partikül konsantrasyonu miktarı belirlenmiştir.

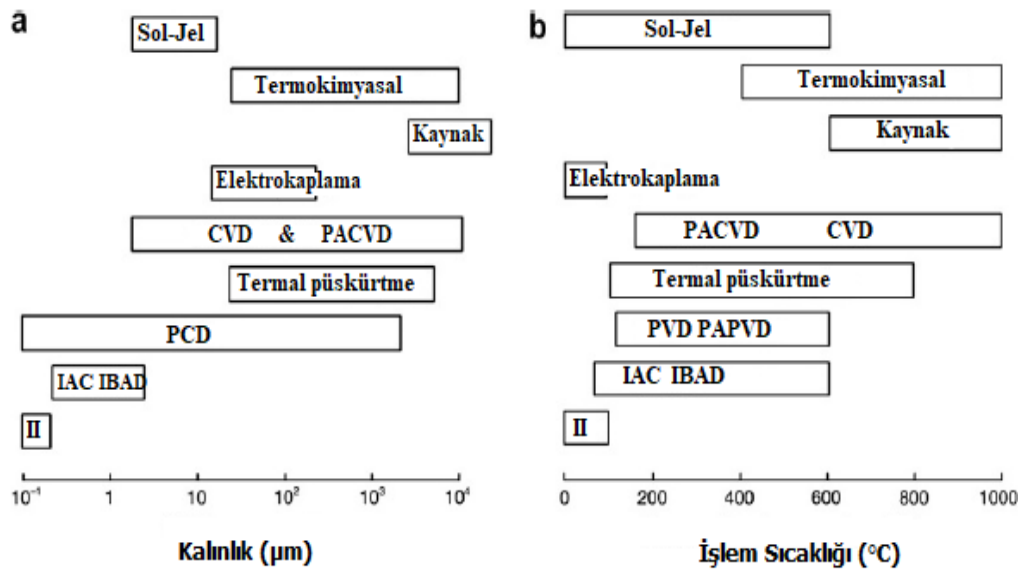
BÖLÜM 2. METALİK KAPLAMALAR

Yüzey, mühendislik bileşenlerinin en önemli parçasıdır çünkü çoğu arıza yüzey kusurlarından kaynaklanmaktadır [18]. Yüzey modifikasyonunun, M.Ö. 850 yılına kadar uzanan uzun bir geçmişi vardır. O zamanlardan günümüze bilim uzun bir yol kat etti ve çeşitli kaplama yöntemleri geliştirildi [19]. Organik, inorganik veya metalik bir kaplamanın uygulanmasıyla bir yüzeyin çevresel saldırılara karşı korunabileceği ve böylece sadece yüzeyin değil, tüm bileşen veya ekipmanın ömrünün uzatılabileceğinin kabulü, tarihteki en büyük ilerlemelerden biriydi [20]. Yüzeylerin fonksiyonel modifikasyonu, çoğu durumda bir bileşenin tribolojik hasarını kontrol etmenin en iyi yoludur. Çoğu durumda, uygun bir yüzey işleminin seçimi, daha ucuz alt tabaka malzemelerinin kullanılmasına izin verdiği için maliyet tasarrufu sağlar. Düşük maliyetli bir alt tabakanın kullanılması, malzemenin özelliklerini iyileştirmek için gerekli olan yüzey işleminin ek maliyetlerini telafi edebilir [21]. Şekil 2.1.'de gösterilen kaplama işlemleri, piyasada bulunan ve yüzey işlevselliğini korumak ve dolayısıyla söz konusu bileşen veya ekipmanın ömrünü uzatmak için kullanılabilen mevcut kaplamaları göstermektedir [20].



Şekil 2.1. Fonksiyonel yüzeyleri korumak için kullanılan kaplama işlemleri [22].

Kaplama, genellikle altlık olarak adlandırılan bir nesnenin yüzeyine uygulanan bir biriktirme işlemidir. Kaplamanın uygulanma amacı dekoratif, işlevsel veya her ikisi olabilir. Çoğu durumda kaplamalar, görünüm, yapışma, korozyon direnci, aşınma direnci ve çizilme direnci gibi alt tabakanın yüzey özelliklerini iyileştirmek için işlevsel olarak uygulanır [23]. Şekil 2.2.'de ise kullanılan kaplama yöntemlerinin işlem sıcaklıkları ve elde edilen kaplama kalınlıkları hakkında genel bir şekil verilmiştir.



Şekil 2.2. Kaplama işlemleri için tipik aralıklar (a) elde edilen kaplamaların kalınlıkları ve (b) kaplama teknikleri için işlem sıcaklıkları [24].

Gaz halindeki prosesler, yüzey üzerinde birikmeden veya yüzeyde değişiklik yapmadan önce bir gaz veya buhar fazından geçtiği yüzey mühendisliği tekniklerini kapsar. Ana jenerik kaplama alt grupları, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirmedir (PVD). İlkinde, kaplama türlerinin kaynağı olarak gazlı reaktifler kullanılırken, ikincisinde kaplama türlerinden en az biri buharlaştırılır veya kaplama odası içinde katıdan başka şekilde atomize edilir [24].

2.1. Kaplama Ön İşlemleri

Çoğu kaplama prosesinden önce yüzey temizliği kritik bir öneme sahiptir. Birkaç istisna hariç kaplanacak parçalar, ön işleme tabii tutulmadan bir elektrolitik

biriktirme çözeltisine dahil edilemez. Üretilen bir çelik malzemenin yüzeyinde üretim aşamalarından kalan birçok kirlilik mevcuttur. Şekillendirme yağları, pas önleyici yağlar, imalathane kirlilikleri, oksitler, metalik parçacıklar veya diğer yabancı maddelerin varlığı kaplamaların yapışmasını, sürekliliğini ve genel dayanıklılığını etkiler [25].

Kaplama için düşük karbonlu çeliğin hazırlanması üç aşamada aşağıda verilmiştir:

- a) Yağ, gres ve birikmiş kirlerin çıkarılması,
- b) Dekapaj ile pul ve oksit filmlerinin çıkarılması,
- c) Bir üstteki adımdan sonra yüzeyde kalan tüm lekelerin çıkarılması ve çeliğin aktivasyonunu içerir.

İlk iki adım ön işlemler ve diğeri son işlem olarak görülebilir. Altlık malzemesindeki kirliliklere göre bu adımlardan ikisi veya üçü de uygulanabilir. Kaplanacak malzemelerde bu tür yabancı maddelerin bulunması kaplamanın istenilen şekilde altlık malzemeye bağlanmasını sağlamaz ve elde edilen kaplama sağlıklı olmaz. Eğer ön işleme gerekli ehemmiyet gösterilmezse gereksiz enerji ve zaman kaybı doğacaktır [26].

2.1.1. Yağ, gres ve birikmiş kirlerin çıkarılması

- a) Islatarak temizleme: Bu yöntem yüzey aktif madde kullanılır ve metalin yüzeyindeki bağlanmış yağın gevşetilmesi amaçlanır.
- b) Püskürtme ile Temizleme: Bir nozul basıncı ile alkali veya emülsiyon tipi temizleyici kullanan bir yöntemdir.
- c) Solvent Yağ Giderme: Organik solventler (aseton, eter, benzen) uzun yıllardır yağ ve gres gibi kirleri çözmek ve emülsiyon haline getirmek.
- d) Elektrolitik Alkali Temizleme: Malzeme anoda bağlanır ve akım uygulandığında malzemenin yüzeyinden O_2 gazı çıkar. Yükselen gaz mekanik bir fırça ile temizleme görevi görür. Akım yoğunluğu tercihen 5 ile 6 A/dm^2 arasında ve tank voltajı

yaklaşık 6 V arasında olmalıdır. Sıcaklık 60 ile 90 °C arasında olmalıdır. Etkili bir ön temizleme işleminden temizleme süresi genellikle 1 ile 4 dakika arasındadır [27] .

2.1.2. Metal artık pul ve oksit filmlerinin çıkarılması

Mekanik işlemlerle temizleme: Aşındırıcılar veya benzer mekanik eylemlerle (zımparalama, fırçalama, kumlama vs.) iş parçası yüzeyindeki kirlerin, pulların, çiziklerin veya filmlerin fiziksel olarak uzaklaştırılması.

Asidik temizleme: Suyla karışabilen solventler, ıslatıcı ve emülsifiye edici maddelerle birleştirilmiş asit solüsyonları kullanarak metal yüzeylerden yağları ve hafif oksitleri giderir. Kullanılan asitler arasında hidroklorik (HCl), nitrik (HNO₃), fosforik (H₃PO₄) ve sülfürik (H₂SO₄) asitler yer alır.

Alkali temizleme: Asitle temizleme yerine bazen alkalın kireç çözmenin daha pratik olabileceği bulunmuştur. Bu tür işlemler yaklaşık 40°C'de ve 2 ila 5 A/dm² ortalama akım yoğunluğunda çalıştırılır. Tipik bir banyo bileşimi aşağıdaki gibi olabilir:

- a) Sodyum hidroksit: 180 g/l
- b) Sodyum siyanür: 120 g/l
- c) Şelat yapıcı maddeler: 80 g/l
- d) Sıcaklık: 40 °C

Bu yöntemde süreç bir su durulaması, bir asit daldırma ve tekrar su ile durulama şeklinde takip etmelidir.

En son aşama ise kaplanacak metalin aktive edilmesi işlemidir. Bu aşamada ağır pas, kir vb. unsurların uzaklaşması beklenmez. Bu son aşamada sadece yüzey seyreltik bir asit çözeltisi ile aktifleştirilir ve zaman kaybetmeden kaplama banyosuna gönderilir. Genellikle hangi aşama olursa olsun kullanılan suyun deiyonize ve 10 °C altında olmaması tavsiye edilir [27, 28].

2.2. Akımsız Kaplamalar

Akımsız kaplama teknolojisi esas olarak Brenner ve Riddell'e (1946) aittir. Akımsız kaplama; adından da anlaşılacağı üzere dışardan elektrik enerjisinin verilmediği, bir kimyasal indirgeyici ajan ile, metal iyonlarını indirgeyerek, indirgenme reaksiyonunu katalize edilen yüzey üzerinde bir kaplama oluşturma prensibine dayanır. Harici güç gerekmez, ancak kaplama genellikle bir ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile yapılır. Banyo çözeltileri kaplama işleminin devam etmesini sağlamak için, doğal olarak katalitik yüzeylerde veya katalitik hale getirilebilen yüzeyler üzerinde biriktirmek üzere formüle edilir. Akımsız kaplamalar, avantajlı özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır bunlar;

- a) Üniformluk,
- b) Plastik gibi iletken olmayan maddelerin kaplanabilmesi,
- c) Düşük gözeneklilik,
- d) Mekanik özellikler,
- e) Manyetik özellikler,
- f) Lehimlenebilirlik.

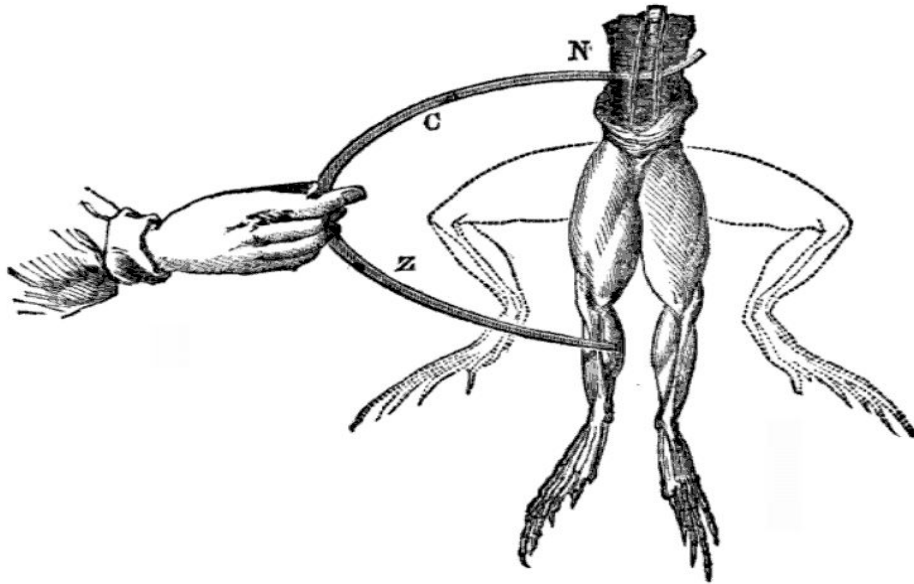
Genel olarak, bir indirgeyici madde olarak sodyum hipofosfit kullanılır. Ayrıca formaldehit, hidrazin, borohidrit, amin boranlar ve türevleri de kullanılabilir. Bir akımsız kaplama banyosu tipik olarak birkaç bileşene sahiptir: bir metal kaynağı, indirgeyici madde, şelatlama maddeleri, tamponlama maddeleri, hızlandırıcılar, stabilizatörler ve yüzey aktif maddeler. İndirgeme reaksiyonu için metali çözelti içinde tutmak için şelatlama ajanları gereklidir. Tamponlayıcı maddeler, banyonun pH değerini, indirgeme reaksiyonlarında hidrojen iyonları üretildiğinde zararlı yan reaksiyonları önleyecek ve dolayısıyla çözelti pH'ını istenilen sınırlarda tutmak için gereklidir. Hızlandırıcılar, reaksiyon hızını pratik bir seviyeye yükseltmek için gereklidir ve aynı zamanda otokatalitik reaksiyon hızının kontrolden çıkmasını önlemek için gereklidir. Ortofosfatlar gibi indirgeme reaksiyonu ürünleri çözeltide kalacak ve banyonun tuz içeriğini kademeli olarak artıracaktır. Son olarak, yüksek

tuz içeriği reaksiyon hızını yavaşlatır ve kaplama kalitesini bozar, bu da çözeltinin değiştirilmesine yol açar [29, 30].

2.3. Akımlı Kaplamaların Tarihi

Antik çağlardan beri, cıva amalgam yaldızlama tartışmasız mevcut en önemli yaldız yöntemi idi çünkü iyi ve dayanıklı bir görünüm veriyordu, ancak yaldızlama işlemi sırasında üretilen zehirli dumanların tehlikeleri ortaya çıktı. Sonuç olarak, elektrobiriktirme daha güvenli bir alternatif olarak hevesle ele alındı [31].

Elektrokimyanın bilim tarihindeki kökenlerini belirlemek oldukça zordur. İlk elektrobiriktirme deneyinin kesin tarihi muammadır, fakat çoğu kişi, 1772'de Beccaria'nın bir Leyden şişesini boşaltarak ve metal tuzlarını ayrıştırmak için kıvılcım kullanarak metali başarılı bir şekilde biriktiren ilk kişi olduğu konusunda hemfikirdir. Bu alanda gelişmeler 1791'den sonra hızlandı. Galvani elektriğin kurbağa bacakları üzerindeki fizyolojik etkilerini keşfetti. Şekil 2.3.'te bu etki gösterilmektedir [31].



Şekil 2.3. Galvani'nin kurbağa bacaklarıyla yaptığı deney [32].

Kurbağa bacakları, demir korkulukla temas ettiklerinde, sanki bir elektrik çarpmasına maruz kalmış gibi kıvranırcasına büzüşürler. 1796'da öğrencisi Volta, ayırıcı bir elektrolit aracılığıyla elektrik enerjisi üreten iki farklı metal yığını gösterdi [33]. Yüzlerce farklı elementten oluşan volta yığını, Galvani'nin "hayvansal elektriği" ile aynı olan elektriği üretti. Elektromanyetik jeneratör tarafından değiştirilene kadar, ticari ölçekte elektrobiriktirme için uzun yıllar elektrik kaynağı olarak kullanıldı. 1805'te bir İtalyan Profesör Luigi V. Brugnatelli, 1796'da Alessandro Volta tarafından icat edilen voltaik Zn/AgO yığınına bağlantı yoluyla iki büyük gümüş madalyanın yüzeyinde doymuş bir altın çözeltisinden altın metalin ilk belgelenmiş elektrobiriktirilmesini gerçekleştirdi [34]. 1807'de Davy, erimiş tuzların elektrolitik ayrışmasıyla sodyumu izole etti ve Faraday daha sonra elektrokimyanın bilimsel temelini oluşturdu [31, 33]. Aynı zamanda, İngiltere'deki Elkington'lar, Almanya'daki von Siemens, Fransa'daki Ruolz ve Christofle, İsviçre'deki de la Rive ve Rusya'daki Jacobi arasında sürecin endüstriyel uygulaması konusundaki meşhur savaşlar başladı. Yirminci yüzyılın ikinci yarısına kadar teknolojik değişimlerin elektrobiriktirmenin sanatsal uygulamalarından ziyade işlevselliğine daha fazla önem verilmesine yol açtığı çok az sayıda yeni gelişme meydana geldi [31].

2.4. Metallerin Akımlı Kaplanması

Akımlı kaplama, uygulanan bir potansiyeli veya metal iyonları içeren bir elektrolitik solüsyondan akan akımı kullanan bir malzeme üretim teknolojisidir. Bu metal iyonları, elektriksel olarak iletken bir altlık üzerinde atomlara indirgenir, böylece bir kaplama veya toz formunda metaller, alaşımlar, metal bazlı bileşikler veya kompozitler oluşturulur. Metalik kaplamaların üretiminin yanı sıra, elektrokimyasal metal indirgeme, cevherlerden başlayarak metallerin çıkarılması (elektrometalurji) için de kullanılır [35].

Metal kaplama işlemleri birçok bilim dalı ile iç içedir. En önemli başlıklardan biri de elektrokimya ve elektrometalurjidir. Elektrometalurji cevher veya her çeşit madde içindeki metallerin, elektrik enerjisi kullanılarak üretilmesi işlemidir. Temel olarak

akımlı kaplama ve dolayısıyla elektrometalurji için önemli olan bileşenlerin tanımları ve unsurları aşağıda maddeler halinde verilmiştir [36, 37].

- a) Elektroliz; Faraday elektrolizi, bir güç kaynağından verilen akımın elektrolit içinden geçirilmesi ile yapılan kimyasal iş olarak tanımlanmıştır.
- b) Elektrolit; Elektrik ileten cisimler iki sınıfa ayrılır. Birinci sınıf iletkenler metaller, alaşımlar, grafit vb. iken ikinci sınıf iletkenler iyonik iletkenlerdir. Birinci sınıf iletkenler elektrik akımını geçirirken herhangi bir kimyasal değişime uğramazlar. Fakat iyonik iletkenler, elektrik akımını uygun bir ortamda iyonize olduktan sonra iletebilirler. Asit baz ve tuzların su veya başka bir çözücünde çözünmesi ile serbest iyonlar oluşur ve bu olaya dissosiasyon denir. Dissosiasyon sonucu elektrik ileten bu iletkenlere ise elektrolit denir.
- c) Elektrotlar; Elektroliz hücresindeki elektrotlar anot ve katottur.
Anot güç kaynağının pozitif terminaline bağlanır. Buraya bağlanan metal çözünür ve yükseltgenme reaksiyonları meydana gelir.
Katot ise güç kaynağının negatif terminaline bağlanır. Katotta elektrolitteki çözülmüş metalik iyonlar indirgenir ve böylece metal biriktirme işlemi gerçekleşir.
Hem katot hem de anot, kaplanacak metalik iyonları, diğer çözülmüş metalik iyonları ve kompleks oluşturu maddeleri içeren elektrolite daldırılır.
- d) Güç kaynağı; Akımın sağlandığı kaynak.

Metallerin ve alaşımların elektrokimyasal biriktirilmesi sulu, organik ve kaynaşmış tuz elektrolitlerinden metal iyonlarının indirgenmesini içerir. Bu tezde, yalnızca sulu çözeltilerden çökmeyi ele alıyoruz. Anotta meydana gelen yükseltgenme ve katotta meydana gelen indirgenme reaksiyonları sırası ile aşağıdaki eşitlikte (Denklemler 2.1 ve 2.2) verilmiştir.

Anodik reaksiyon;

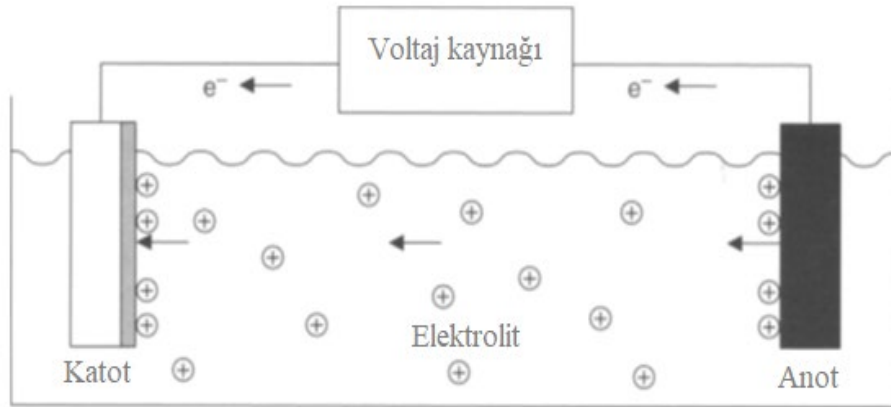


Katodik reaksiyon;



M, kaplandığı düşünülen metaldir ve 'z', reaksiyonda yer alan elektronların mol sayısıdır. Metal kaplama, elektronların alınmasıyla katotta gerçekleşen indirgeme reaksiyonundan kaynaklanmaktadır [38].

Bu, iki farklı proses vasıtasıyla gerçekleştirilebilir: İlki z elektronlarının harici bir güç kaynağı tarafından sağlandığı bir akımlı kaplama prosesi veya içerisinde bir indirgeyici ajanın bulunduğu akımsız (otokatalitik) bir kaplama prosesi [39]. Metal iyonlarının kendileri ya çözeltiye eklenen metal tuzlarından ya da katotta biriktirilecek olan aynı metalden yapılmış çözünen anotların anodik çözünmesiyle elde edilir. Süreç, Şekil 2.4.'te idealleştirilmiş biçimde gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Yüzeyde bir metal birikintisi oluşumu ile metal iyonlarının çözünen anottan katoda göçü [40].

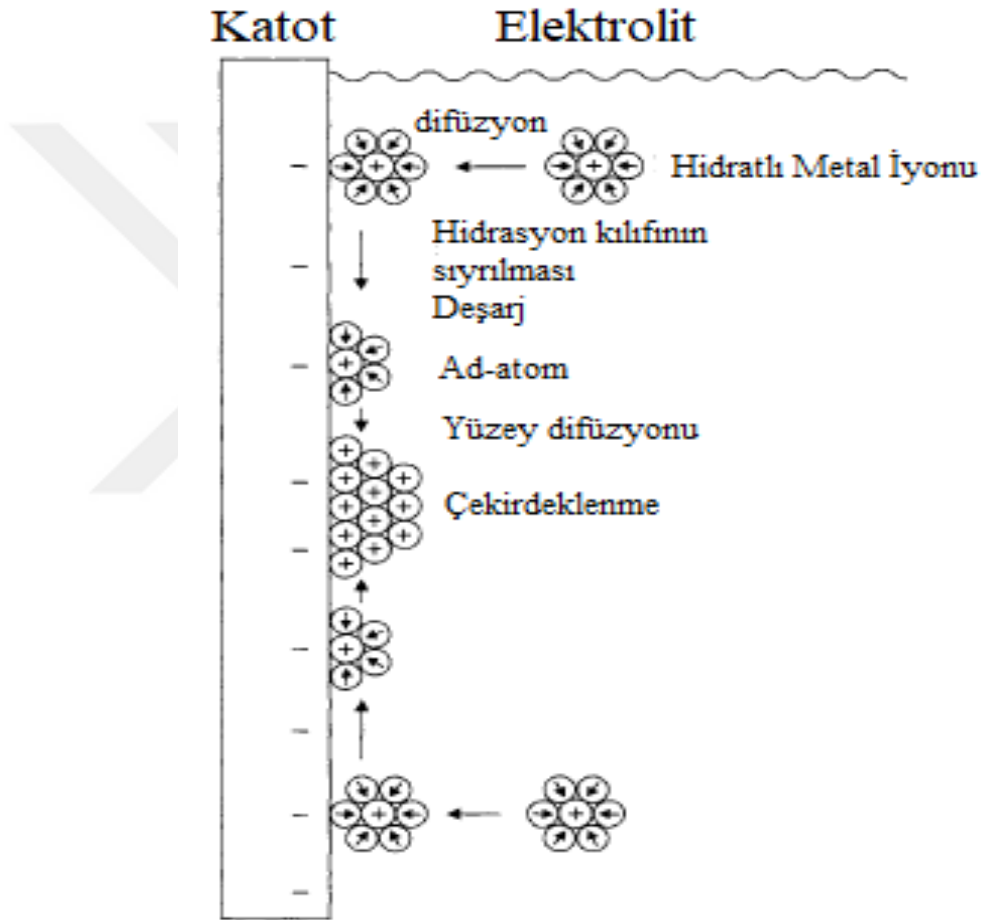
2.4.1. Mikroskobik ölçekte akımlı kaplama

Aslında bir önceki bölümde anlatılan süreç daha karmaşıktır ve bir dizi ara aşamayı içerir. Bunlardan en önemlileri

- Hidratlanmış metal iyonu veya kompleksinin çözeltiden katoda taşınması,
- Metal çözelti arayüzündeki metal iyonundan hidrasyon kılıfının çıkarılması,

- c) Katot yüzeyinde adsorbe edilmiş atom (ad-atom) oluşumu ile şarj aktarımı,
- d) Katot yüzeyinde ad atomlarının difüzyonu ile kristal çekirdeklerin oluşumu,
- e) Metalik bir tabaka oluşturmak için termodinamik olarak kararlı kristal çekirdeklerin füzyonu.

Bu ayrı adımlar, gerçek sürecin basitleştirilmiş bir tasviri olarak Şekil 2.5.'te birlikte gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Hidratlı metal iyonlarının bir katoda göçü, hidrasyon kılıfının ayrılması, ad-atomların oluşumu, katot yüzeyinde kristal çekirdeklerin oluşumu [40].

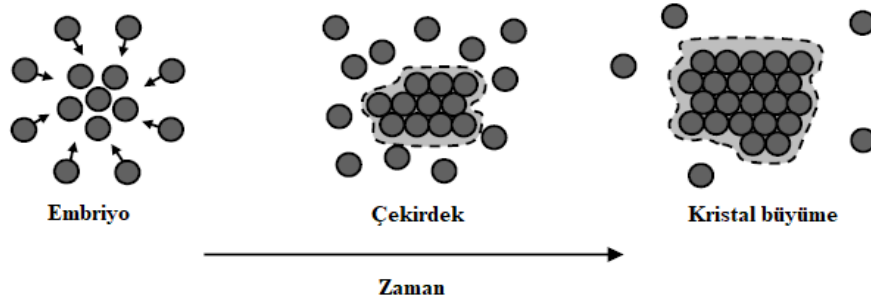
Metal iyonlarının toplu çözeltiden katot yüzeyine taşınmasının başlıca nedeni konveksiyon ve difüzyondur. İyonlar ad-atomlar (kristal bir yüzey üzerinde bulunan atom) oluşturmak için metal çözeltisi ara yüzeyinde kendiliğinden oluşan elektrolit çift tabakası içinde yer alır. Metal iyonları bu süreçte yüklerinin çoğunu kaybetmelerine rağmen, artık bir yük kalır ve dolayısıyla hidrasyon kılıflarının bir

parçası da kalır. Bu durumda elektrolitik çift tabakadan geçtikten sonra ad-atomları oluşturdıkları katot yüzeyinde adsorbe edilirler. Tutarlı bir metal filmin oluşması için, çekirdeklenme ve (kristal) büyüme veya 'elektrokristalizasyon' olarak bilinen iki eşleştirilmiş aşama daha gerçekleşmelidir. Çekirdekler kritik bir boyuta ulaştığında ise büyüme süreci başlar. [40].

Kristalizasyon, moleküllerin veya küçük kristallerinin daha büyük molekül veya tabakaların oluşumunu oluşturmak için birbirine bağlandığı süreçtir [41]. Elektrokristalizasyonu oluşturan çekirdeklenme ve büyüme süreçleri, akımlı metal kaplamaların özellikleri üzerindeki etkileri ve işleyişlerinde, genel olarak kristalleşme süreçleriyle benzer etkilere sahiptir. Temel fark, elektrokristalizasyon durumunda, çekirdeklenme için gerekli olan metal atomlarının önce mevcut olması gerektiğidir. Bu metal-çözelti ara yüzü boyunca transfer edilen ve daha sonra katot yüzeyinde yük nötralize edilen hidratlanmış veya komplekslenmiş metal iyonlarının bölgesel kristal çekirdekleri oluşturmaktan kaynaklanmaktadır. Buna karşılık, erimiş metalden kristalleşme meydana geldiğinde, yüksüz metal atomları kristal çekirdeklerden toplanır ve kritik bir boyuta ulaşılır ulaşılmaz kendiliğinden büyürler [42].

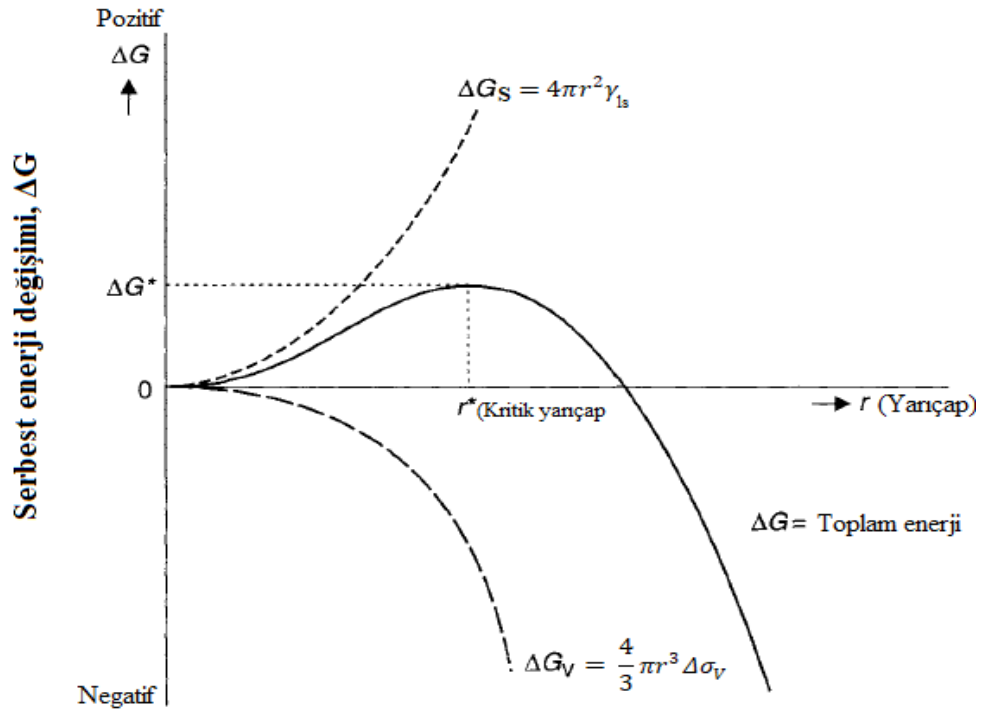
Bunu küresel bir çekirdeğe dayandırılmasının sebebi, yüzey alanının hacimce oranını ve dolayısıyla bir çekirdek oluşturmak için gereken minimum yüzey enerjisinin dikkate alınması gerekliliğidir [43].

Embriyo, kararlı hale gelmek ve büyümek için henüz yeterince büyük bir boyuta ulaşmamış küçük bir atom kümesidir. Bu nedenle, embriyolar sürekli olarak oluşur ve ardından yeniden çözünür. Sonunda, sıcaklık düştükçe, bazı embriyolar kritik bir boyuta ulaşacak ve kararlı ve kristallere dönüşebilen çekirdekler haline gelecektir. Bu kristaller daha sonra birbirlerine çarpma kadar büyümeye devam eder ve sonunda nihai katılaşmış yapıda taneler haline gelir. Elektrokristalizasyonda yer alan karmaşık süreçlerinde daha iyi anlaşılması için, erimiş bir metalin katılaşmasında yer alan süreçler tarif edilecektir. Sürecin basit bir gösterimi Şekil 2.6.'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Bir embriyonun zamana bağlı olarak çekirdeklenmesi ve büyümesi [44].

Metal, sıvıdan katıya dönüştüğünde serbest enerjisinde azalma olur. Bu serbest enerjideki azalmaya katkıda bulunan hacimsel serbest enerji ΔG_v olarak bilinir. Böylece ΔG_v , sistemden serbest bırakılan enerjiyi temsil eder ve tanımı gereği, en yaygın olarak kullanılan kurala göre eksi işaretiyle gösterilir. Böylece, serbest enerjideki toplam değişim ΔG , hacim serbest enerjisindeki azalma ile yüzey serbest enerjisindeki artışın toplamıdır ve Şekil 2.7.'de serbest enerjideki değişim, ΔG 'nin, bir çekirdeğin yarıçapının r 'ye göre fonksiyonu olarak verilmiştir ve Denklem 2.3 ile hacim serbest enerjisi ile yüzey serbest enerji toplamaları verilmiştir;



Şekil 2.7. Homojen çekirdeklenme için serbest enerji eğrisi [42].

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta \sigma_v + 4\pi r^2 \gamma_{ls} \quad (2.3)$$

Burada; $\frac{4}{3}\pi r^3$; yarıçapı r olan bir küresel embriyonun hacmidir, $\Delta \sigma_v$; hacim serbest enerjisi, $4\pi r^2$;küresel bir embriyonun yüzey alanı, γ_{ls} ; sıvı katı arasında birim ara yüzey oluşturmak için gerekli serbest enerjidir.

Burada $r > r^*$ olan kristal çekirdeklerin termodinamik olarak kararlı olduğu ve muhtemelen çekirdeğin büyüyeceği sonucu çıkar. Tersi durumunda ise, $r < r^*$ koşulu için, çekirdek termodinamik olarak kararlı değildir ve tekrar küçülüp sıvı içerisinde çözünecektir. Bu tür küçük çekirdeklerin daha fazla büyümesi, Gibbs serbest enerjisinde bir artış anlamına gelir. ΔG^* çekirdeğin büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisi olup, kritik yarıçapa eşit olan değerdir. r^* , ΔG 'nin maksimumu olduğundan ΔG^* 'nin r^* 'ye göre türevinin sıfır olduğu andaki değeridir ve eşitlik (Denklem 2.4) ile verilmiştir. Verilen ifade çözüldüğünde kritik çekirdek yarıçapı, r^* eşitlik (Denklem 2.5) ile elde edilir;

$$\frac{d\Delta G(r)}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \cdot \gamma_{ls} = 0 \quad (2.4)$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_{ls}}{\Delta G_v} \quad (2.5)$$

Burada ΔG_v negatif işaretli ve γ_{ls} pozitif olduğundan, r^* pozitif bir değerdir. ΔG^* ise homojen bir çekirdeklenme sürecini başlatmak için aşılması gereken termodinamik enerji bariyerini belirtir ve Denklem 2.3'de r yerine r^* yazılırsa eşitlik (Denklem 2.6) elde edilir [42];

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{ls}^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.6)$$

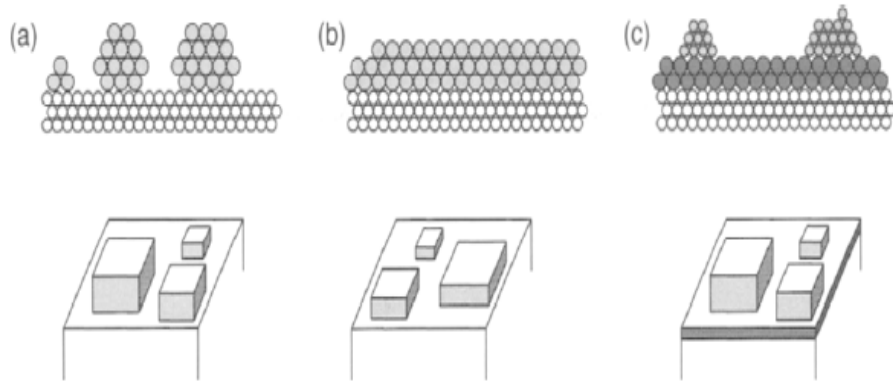
Temel olarak, deneysel parametrelere ve kafes uyumsuzluklarına bağı olarak gerçekleşecek olan Volmer-Weber, Stranski-Krastanov ve Frank-van der Merwe olmak üzere üç farklı büyüme modu vardır.

Volmer-Weber'in modunda, adsorbe edilen atomların etkileşimi, kümelerin veya üç boyutlu adaların oluşumuna yol açan alt tabaka yüzeyinden çok daha güçlüdür. Büyüme ilerledikçe, bu adalar genişler, hacimlerini genişletir, yüksekliği bir tek tabakanın kalınlığını büyük ölçüde aşar ve pürüzlü yüzeyli atomik katmanların eşzamanlı büyümesine yol açar.

Frank-van der Merwe'nin büyüme modunda, yüzeyde adsorbe edilen atomlar, yüzeyle daha güçlü bir etkileşime sahiptir ve bu, bir diğer tabakanın büyümeye başlamadan önce tam bir tek tabakanın oluşumuna yol açar. Bu katman-katman büyüme modu genellikle iki boyutlu bir büyüme olarak adlandırılır.

Stranski-Krastanov adı verilen son büyüme modu, daha önce bahsedilen her ikisinin karışımı olarak karakterize edilir. Bu büyüme modunda, adsorbe edilen atomlar katman-katman büyümeye başlar. Her bir bileşiğin spesifik fiziksel özelliklerine bağı olan kritik tabaka kalınlığına ulaşıldığında, büyümede biriken elastik enerji azalır ve üç boyutlu kümeler veya adacıklar oluşumu ile sonuçlanır.

Elbette, tüm bu büyüme modları önemlidir, çünkü her birinin belirli bir uygulaması vardır ve Şekil 2.8.'de bu üç büyüme modu birlikte verilmiştir [45].



Şekil 2.8. Ara yüzeyi gösteren bir yüzeyde katman büyümesi, (a) Volmer-Weber modeli, (b) Frank-van derMerwe modeli ve (c) Stranski-Krastanov modeli [42].

2.4.2. Makroskobik ölçekte akımlı kaplama

Akımlı kaplama, elektrolizi içerir ve bu nedenle, metalin başarılı bir şekilde biriktirilmesi için üç önemli elektrokimyasal prensip onunla ilişkilidir. Bunlar aşağıdaki gibidir:

- a) Polarizasyon
- b) Aşırı voltaj
- c) Ayrışma (veya deşarj) potansiyeli

Elektrot potansiyeli Nernst denklemi ile hesaplanır, denge hücre potansiyelini ve reaksiyonun redoks (indirgenme) potansiyelini belirlemek için kullanılabilir. Denklem (2.7) ile Nernst eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q \quad (2.7)$$

Burada E^0 : standart elektrot potansiyeli, E : elektrot potansiyeli, R : gaz sabiti (8.314 J/mol. K), T : mutlak sıcaklık (K), n : çözeltideki metal iyonlarının değerliği, F : Faraday sabiti, (96500 A.s/mol) ve Q : çözelti konsantrasyonu.

Polarizasyon, elektroaktif türlerin elektrolitin kütlesinden elektrotta yetersiz beslenmesi veya iyonun çökmesinde yer alan adımlardan birinin yavaş olması nedeniyle elektrot potansiyelinin değişimini içeren bir olgu olarak tanımlanır. Bir elektrokimyasal hücre, gerçek potansiyeli Nernst denklemine göre beklenenden farklıysa polarize olur.

Polarizasyonun derecesi aşırı voltaj olarak ölçülür. Aşırı voltaj elektroliz için gereken voltaj ile elektrokimyasal olarak üretilen teorik voltaj arasındaki farktır. Kaplama için tüm koşulların uygun olduğu düşünülse de aşırı voltaj dikkate alınmadığında kaplama işlemi gerçekleşmeyebilir. Aşırı voltaj için eşitlik (Denklem 2.8) aşağıda verilmiştir.

$$\eta = E_{(I)} - E^0 \quad (2.8)$$

Burada η = aşırı voltaj (v), $E_{(I)}$ = uygulanan potansiyel (dinamik potansiyel) (v) ve E^0 denge potansiyelidir (v).

Aşırı voltaj, elektrot çözeltisi arayüzünün, denge potansiyeli değerinden ne ölçüde ayrıldığını temsil eder. Aşırı voltajın nedenleri, difüzyon, adsorpsiyon, hidrasyon kabuğunun soyulması, gaz oluşumu vb. gibi elektrokimyasal reaksiyon zincirindeki enerji tüketen süreçlerden kaynaklanmaktadır [38],[46].

Aşırı potansiyel, genellikle bir dizi kısmi reaksiyondan oluşan genel elektrot reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereklidir. Dört olası kısmi reaksiyon ve dolayısıyla dört tür hız kontrolü vardır: yük transferi, difüzyon, kimyasal reaksiyon ve kristalizasyon aşırı voltajı. Yük transfer reaksiyonu, yük taşıyıcılarının, iyonların veya elektronların çift katman boyunca transferini içerir. Bu transfer elektrot ile bir iyon veya molekül arasında gerçekleşir. Yük transfer reaksiyonu, elektrot potansiyelinden doğrudan etkilenen tek kısmi reaksiyondur. Böylece, yük transfer reaksiyon hızı elektrot potansiyeli tarafından belirlenir. Saf yük transfer aşırı voltajı (η_{ct}) ancak yük transfer reaksiyonu engellenirse ve diğer kısmi reaksiyonların hiçbiri

engellenmezse var olur. Bu durumda yük transfer reaksiyonu hız belirleyici adımdır. Kütle aktarımı süreçleri genel reaksiyonda yer alır. Bu işlemlerde elektrot reaksiyonu sırasında tüketilen veya oluşan maddeler toplu çözeltiden ara faza ve ara fazdan toplu çözeltiye taşınır. Bu kütle aktarımı difüzyonla gerçekleşir. Saf difüzyon aşırı voltajı (η_d) eğer kütle aktarımı, genel elektrot reaksiyonunda yer alan kısmi süreçler arasında en yavaş süreçse oluşur. Bu durumda difüzyon hızı belirleyen adımdır. Kimyasal reaksiyonlar, genel elektrot işlemine dahil olabilir. Çözeltide homojen reaksiyonlar ve yüzeyde heterojen reaksiyonlar olabilir. Kimyasal reaksiyonların hız sabiti potansiyelden bağımsızdır. Bununla birlikte, kimyasal reaksiyonlar engellenebilir ve bu nedenle reaksiyon aşırı voltajı (η_r) akım akışını engelleyebilir. Metal/metal iyon elektrotlarındaki işlemler, kristalizasyon kısmi reaksiyonlarını içerir. Bunlar, atomların kristal kafese dahil edildiği veya kristal kafesten çıkarıldığı işlemlerdir. Bu süreçlerin engellenmesi, kristalleşme aşırı potansiyel η_c ile sonuçlanır. En yavaş kısmi reaksiyon, toplam reaksiyon için hız belirleyici adımdır. Bununla birlikte, birkaç kısmi reaksiyon, düşük reaksiyon hızlarına sahip olabilir ve hız belirleyici olabilir. Böylece, dört farklı aşırı voltaj türü mevcuttur ve aşırı voltaj toplamı aşağıdaki eşitlikte (Denklemler 2.9) verilmiştir;

$$\eta_T = \eta_{ct} + \eta_d + \eta_r + \eta_c \quad (2.9)$$

Burada η_T : toplam aşırı voltaj, η_{ct} , η_d , η_r , η_c sırası ile yük transferi, difüzyon, reaksiyon ve kristalizasyon aşırı voltajıdır. [39].

Son olarak ayrışma veya deşarj potansiyeli ise bir elektrokimyasal prosesin sürekli olarak kayda değer bir oranda gerçekleştiği minimum potansiyeldir [47].

Elektrolitik çözeltilerle ilgili herhangi bir işlem veya araştırma, Faraday yasalarının temellerini anlamak ve pratik amaçlara uygulamak için gereklidir. Çözünür bir anotla akımlı kaplama işleminde, aynı tür metal anottan çözülürken katot üzerinde metal biriktirilir. Birikme veya çözünmenin kapsamı, geçen elektrik miktarına göre belirlenir. İkisi arasındaki ilişki, genellikle aşağıdaki gibi ifade edilen Faraday'ın

elektroliz yasası tarafından verilir ve ilgili eşitlik ise (Denklem 2.10) ile aşağıda verilmiştir:

- a) Bir elektrotta serbest bırakılan iyonların kütlesi, geçen elektrik miktarı ile doğru orantılıdır.
- b) Bir elektrotta belirli bir miktarda elektrikle açığa çıkan farklı maddelerin miktarları, kimyasal eşdeğer ağırlıklarıyla ters orantılıdır [38].

$$W = \frac{I \cdot t \cdot A}{n \cdot F} \quad (2.10)$$

Burada w: t sürede kaplanmış metalin ağırlığı (g), I: akım şiddeti (Amper), t: saniye cinsinde süre, A: metalin atom ağırlığı (g/mol), n: çözeltideki çözünmüş metalin değeri ve F: Faraday sabiti (96500 C/mol veya Amper.sn/mol)

İkincil reaksiyonlara neden olan safsızlıklar nedeniyle, serbest kalan bir maddenin miktarı, Faraday yasası ile hesaplanandan daha azdır. Akım verimliliği, akımın geçmesiyle elektrolitten serbest bırakılan bir maddenin gerçek kütlesinin, Faraday yasasına göre serbest bırakılan teorik kütleye oranıdır. Akım verimliliği, elektroliz ile altlık üzerine akımlı kaplama kalınlığının ölçülmesinde kullanılabilir ve aşağıdaki eşitlikte (Denklem 2.11) verilmiştir [48];

$$\text{Akım verimi (\%)} = 100 \times \frac{\text{Biriken ağırlık (g)}}{\text{Teorik ağırlık (g)}} \quad (2.11)$$

2.5. Akımlı Kaplamaya Etki Eden Faktörler

Kaplama prosesini etkileyen birçok faktör vardır ve bunlar doğrudan olarak kaplama kalitesini belirlemektedir. Kaplama kalitesinin performansında akım yoğunluğu, sıcaklık, karıştırma hızı, banyo pH'ı, zeta potansiyeli, kullanılan yüzey aktif madde vb. gibi parametreler çok önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle, yüksek kaliteli kaplamalar elde etmek için bu parametreler üzerinde düzgün bir şekilde

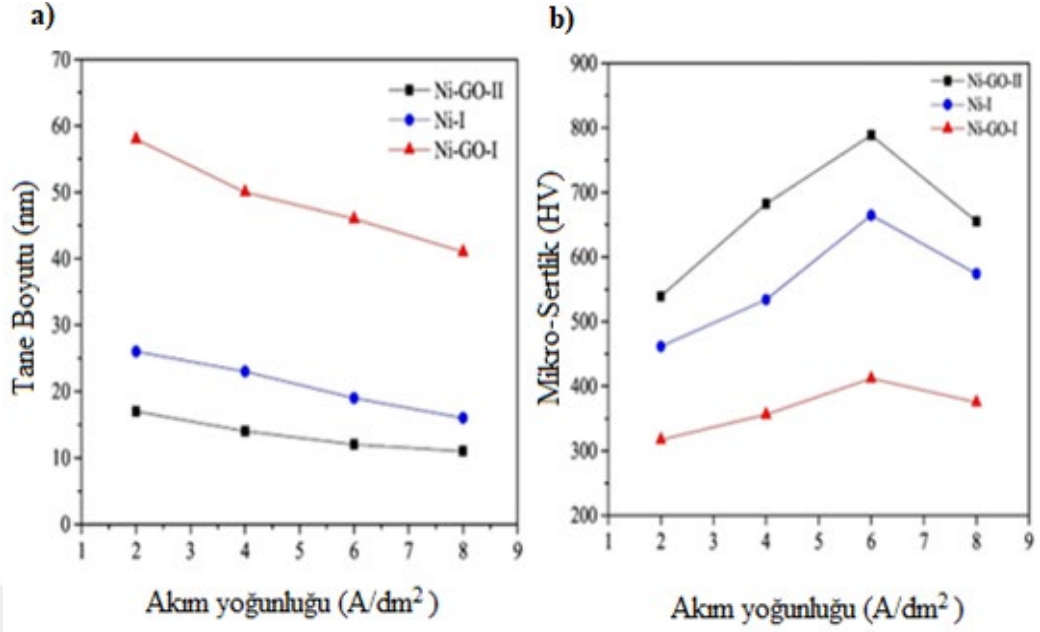
çalışılmalıdır. Bu parametrelerin anlaşılması, kaplama işini yapan kişi için önemlidir ve kaplama işlemi için optimum koşulu belirlemeye yardımcı olabilir [49].

2.5.1. Akım yoğunluğu

Tanım olarak, akım yoğunluğu katodun birim yüzey alanı başına düşen akımdır. Birim olarak genellikle mA/cm^2 veya A/dm^2 olarak kullanılır. Akım yoğunluğu, metal biriktirme sürecinde aktif bir rol oynar [50].

Akım yoğunluğunu çekirdeklenme ve tane boyutu üzerindeki etkisi büyüktür. Çekirdeklenme olayı akım yoğunluğu ile desteklenebilir ve böylece daha yüksek akım yoğunluklarında daha küçük tane boyutlu kaplamalar elde edilebilir. Fakat belirli bir akım yoğunluğu değerinden sonra katot metali yakınında metal iyonlarının hızlıca tüketilmesi ve hidrojen iyonlarının indirgenmesiyle kaplamada gözenek oluşturarak kaplama kalitesini düşürür. Ayrıca yüksek akım yoğunluğunda elde edilen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü daha fazladır ve hidrojen varlığı da ayrıca iç stresi de arttırdığından dolayı kaplama kalitesini düşüren bir diğer etkidir [51, 52].

Daha önce yapılan çalışmalarda akım yoğunluğu arttıkça her ne kadar daha küçük taneli kaplamalar elde edilse de ve de Hall-Petch bağıntısı gereği düşük taneli yapıların daha sert olduğu düşünülse de asıl olarak sertlik için akım yoğunluğu-sertlik grafikleri dikkate alınmalıdır. Jianqiao Wang ve ark.[52] yaptıkları çalışmada (Ni- grafen oksit kompozit kaplama), akım yoğunluğunu, tane boyutu ve sertlik ile karşılaştırmıştır ve Şekil 2.9.'da gösterilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça tane boyutu azalsa da (Şekil 2.9a) akım yoğunluğu sertlik grafiğinde (Şekil 2.9b) sertliğin bir noktaya kadar arttığı ve daha sonra düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise yukarıda belirtildiği gibi katot yakınındaki metal iyonlarının hızlıca tüketilmesi ve hidrojenin 8 A/dm^2 akım yoğunluğunda kaplamaya nüfuz ederek gözenekler oluşturması şeklinde yorumlanmıştır ve genellikle yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir [52–56].



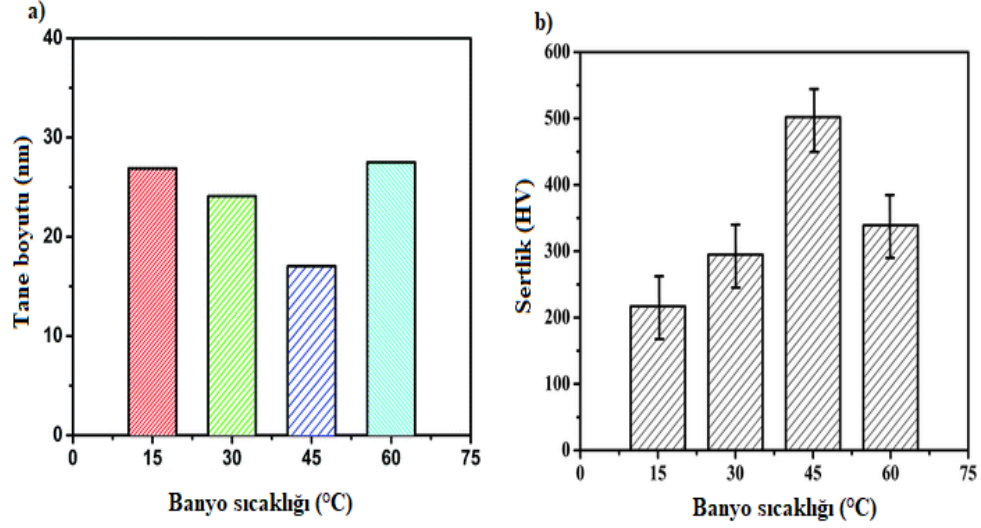
Şekil 2.9. Farklı koşullar altında hazırlanan Ni-GO kaplamaların ortalama akım yoğunluğu a) tane boyutu b) mikro sertlik (HV) [52].

Düşük akım yoğunluklarında ise, kaplamalarda daha fazla empürite varlığına sebep olma eğilimindedir ve bu da genellikle zayıf bir kaplama ile sonuçlanmaktadır. Özetlemek gerekirse verilen kaplama banyosu için optimum akım yoğunluğu aralığı düzgünce çalışılmalıdır ve bu banyonun bileşimine, çalışma koşullarına ve aranan kaplama tipine bağlıdır. Anot akım yoğunlukları da önemli bir kaplama parametresidir ve uygun şekilde kontrol edilmelidir [49].

2.5.2. Sıcaklık

Genel olarak banyo sıcaklığındaki bir artış difüzyonda ve kristal büyüme hızında artışa neden olur. Bu da kaba tane oluşumuna katkıda bulunur ve kaplamanın sertliğini düşürür. Ayrıca yüksek sıcaklıkta hidrojen çıkışı daha kolay olacağından kaplama süngerimsi bir hal alacaktır. Aynı zamanda sıcaklığın artırılması banyonun çözünmesini ve banyo iletkenliğini artırır. Bu durum kaplama kalitesi için ise olumludur. Yani kaplama banyosunun sıcaklığının artırılması iki zıt etki ile sonuçlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda ise kaplama sıcaklıkları ve sertlik değerleri incelendiğinde, belirli bir sıcaklık değerine kadar sertliğin arttığı ve daha sonra

düştüğü gözükmemektedir. Bu durum özetle Abdul Jabbar ve ark. [57], yaptığı nikel grafen kompozit kaplamalar çalışması ile Şekil 2.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan Ni-grafen kompozit kaplamaların sıcaklığa bağlı olarak a) tane boyutu ve b) mikro sertlikleri [57].

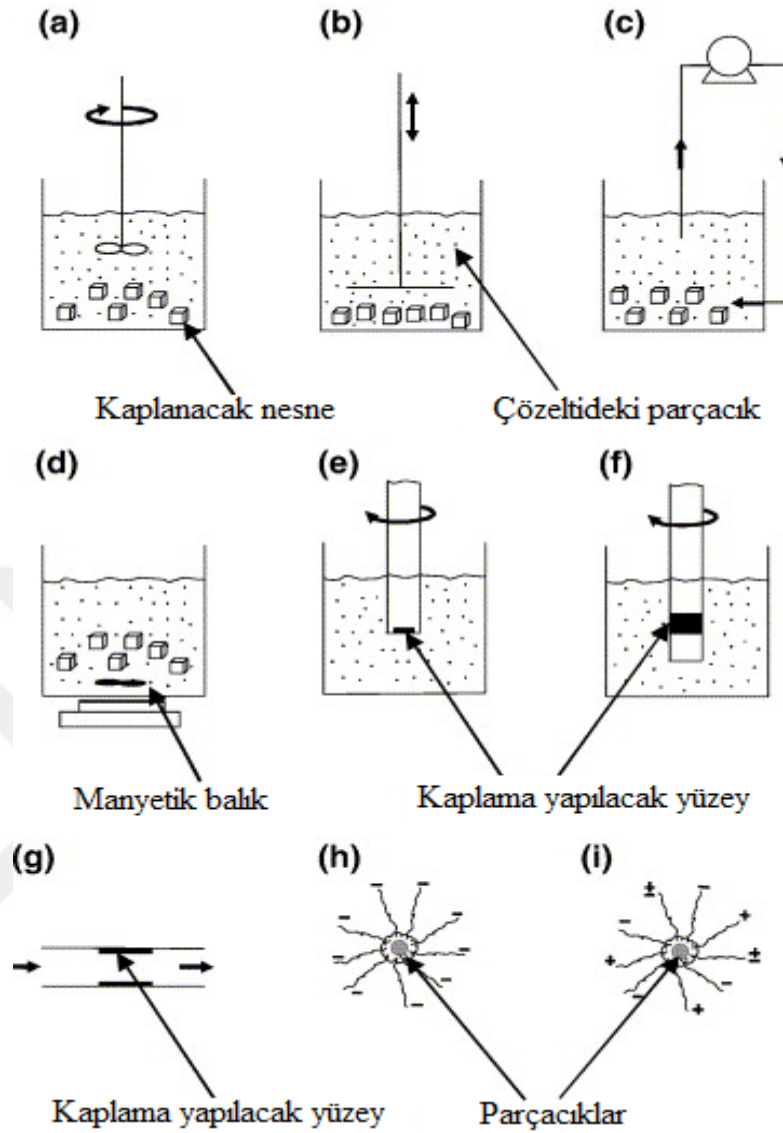
Şekil 2.10a'da banyo sıcaklığı 45 °C'de en düşük tane boyutuna sahip kaplama elde edilmiştir, daha sonra sıcaklığın artması ile tekrar tane boyutu artmıştır. Benzer Şekilde 2.10b'de sertlik grafiğinde de tane boyutunun en düşük olduğu 45 °C'de en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir. Genellikle literatür incelemesinde benzer sonuçlar görülmüştür [57–59]. Bu yüzden kısaca özetlemek gerekirse kaplama banyo sıcaklığı önceden çalışılmalı, optimum bir sıcaklık tespit edilmeli ve kaplama boyunca sabit kalmalıdır [49, 60]. Diğer yandan sıcaklığın fazla olması enerji tüketimini arttıracığından kaplama maliyetine de etki eder. Altlık ve kaplanan metalin termal genleşme katsayıları arasında fark olması durumunda ise termal gerilmeler ciddi bir sorun haline gelebilir [51].

2.5.3. Karıştırma hızı

Karıştırma hızının artırılması da tıpkı sıcaklık gibi iki zıt etki meydana getirmektedir. Banyoyu karıştırmanın temel amacı partikülleri elektrolit içinde asılı tutmak ve partikülleri katoda taşıyarak altlık üzerinde birikmeyi sağlamaktır. Birçok araştırmacı, artan karıştırma hızının genellikle metal birikintisindeki partikül

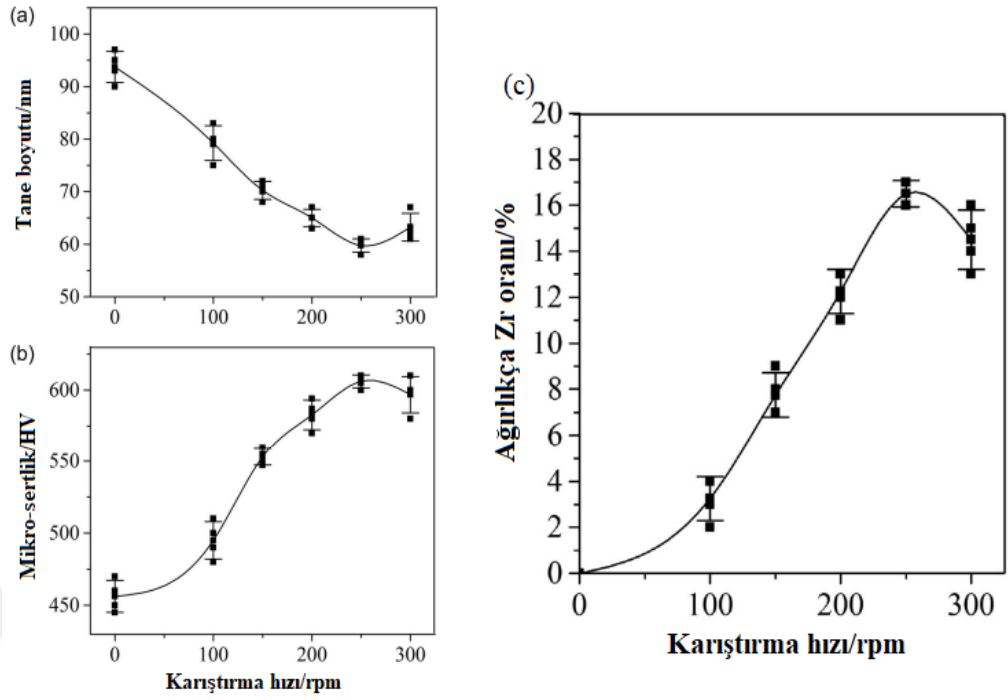
miktarını arttırdığını bulmuştur. Ancak, karıştırma hızının kritik bir değerden (bu değer her kaplama banyosu için farklılık gösterir) sonra daha da arttırılması metal birikintisinde daha düşük miktarda partikül oluşmasına da neden olabilir [58, 61] . Bu, elektrolit içindeki kuvvetli hidrodinamik kuvvetlerin parçacıkları metal birikintisine hapsedilmeden önce katot yüzeyinden uzaklaştırmasıyla açıklanabilir. Buelens ve ark. [62], tarafından yapılan çalışmada, bu durum hidrodinamik kuvvetlerin etkisi ile ilişkilendirilebilir. Sıvıların akışı Reynolds sayısına göre laminar, geçişli veya türbülanslı olabilir. Yaptıkları çalışmada da başlangıçta biriken parçacıkların kritik bir değerden önce akış rejiminin laminar veya geçişli olmasına bağlı olarak arttığını bildirmişlerdir. Kritik bir karıştırma hızının geçilmesi ile türbülans akış rejiminin etkin olması, gevşek bir şekilde absorbe edilmiş parçacıkları katot yüzeyinden uzaklaştırabilir ve böylece biriktirilen parçacıkların konsantrasyonu azaltabilir [61–63].

Düşük karıştırma hızlarında ise partiküllerin katota taşınması zayıflayacaktır ve eklenen partiküllerin topaklanması ile biriken metal miktarında azalmalar görülebilir [64]. Şekil 2.11.'de gösterildiği gibi banyolar için, banyo tipine ve çeşidine göre kullanılan birkaç karıştırma yöntemi vardır [61].



Şekil 2.11. Banyo karıştırma çeşitleri. Endüstriyel uygulamalar için, açık tanklarda kullanılan yaygın yöntemler: (a) üstten kanatlı karıştırıcı, (b) ileri geri hareket eden pistonlar ve (c) elektrolite hava pompalama. Laboratuvar araştırmaları için karıştırma yöntemleri: (d) manyetik karıştırıcı, (e, f) dönen katot hareketi ve (g) paralel plakalar arasındaki akış. Partiküller ayrıca (h) katyonik bir yüzey aktif madde ve (i) iyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin bir kombinasyonu kullanılarak çözelti içinde askıya alınabilir [61].

Bostani ver ark.[63], yaptıkları çalışmada Şekil 2.12.'de gösterildiği gibi artan karıştırma hızı ile mikro sertliğin ve biriken Zr oranının 250 rpm'e kadar arttığı ve 300 rpm'de ise azaldığı gözükmemektedir. Genellikle literatürde benzer sonuçlar ile karşılaşmıştır [58, 61, 65, 66]. Özetle, karıştırma hızı, kaplama çözeltisi için metal tuzunun yeterli şekilde karıştırılmasını sağladığı için kaplama verimi büyük ölçüde artırabilir. Ancak, çözeltideki diğer parametrelerde uygun şekilde kontrol edilirse bu doğrudur [49].



Şekil 2.12. Karıştırma hızının (a) tane boyutu (nm), (b) mikro-sertlik (HV) ve (c) biriken Zr oranı (%) üzerindeki etkisi [63].

2.5.4. pH ve Zeta potansiyeli

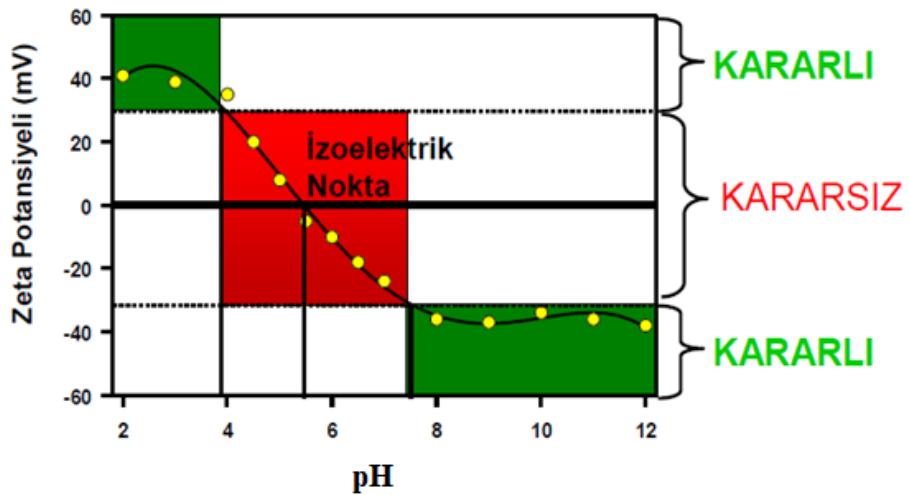
Sulu çözeltilerdeki asitlik, hidrojen iyonlarının (H^+) varlığından kaynaklanır. Sorensen pH'ı çözeltideki hidrojen iyonunun molar konsantrasyonunun negatif logaritması olarak tanımlamıştır. Tüm sulu elektrobiriktirme çözeltileri, çökelmenin gerçekleştiği metal iyonlarına ek olarak hidrojen iyonları içerir ve pH, metal kaplama işlemlerinde uygun kalite kontrolü için önemli bir araçtır. pH değeri, banyonun bileşimine bağlıdır. İyi bir sonuç için pH değeri korunmalıdır. Elektrobiriktirmede pH ölçümlerinin temel amacı, belirli bir banyonun asitliğini veya alkaliliğini, banyonun istenen performansını ve optimum kaplama kalitesini belirli sınırlar içinde tanımlamak ve kontrol etmektir. Yüksek hidrojen aşırı voltajına sahip çinko, kurşun ve kalay gibi metaller, neredeyse %100 katot verimliliği ile yüksek asitli elektrobiriktirme banyolarından biriktirilir. Öte yandan, nispeten düşük bir hidrojen aşırı voltajına sahip olan demir grubu metalleri, elektrobiriktirme banyosundaki hidrojen iyonlarının konsantrasyonuna karşı çok hassastır. Bir birimlik pH değişikliği hem katot verimini hem de kaplama morfolojisini belirgin şekilde etkileyebilir. Fonksiyonel metallerin içindeki hidrojen evdeki toz gibidir. Tamamen ortadan

kaldırmak son derece zor ve yapılan her şey bir miktar üretiyor (hidrojen) gibi görünüyor. Ayrıca, kötü bir metal kaplamak için gereken tek şey genellikle biraz hidrojendir. Altlık malzemesinde bulunan boşluklarda moleküler hidrojenin birikmesi, metalin gerilme mukavemetinden daha büyük basınçlara neden olarak kabarcıkların veya çatlakların gelişmesine yol açar. Ayrıca kaplamaya dahil olan hidrojen, kaplamayı gevrekleşmeye duyarlı hale getirir [67].

Banyonun pH'ı, hidrojen çıkış voltajı, çökelen temel kalıntıları, metalin çökeldiği kompleksin veya hidratin ayrışmasını ve katkı maddelerinin adsorpsiyon derecesini etkiler. Karmaşık bir banyoda pH, çeşitli işlemler arasındaki dengeyi etkileyebilir. Belirli koşullarda metal hidroksitlerin çökmesi, katodik çift tabaka içinde bölgesel olarak meydana gelebilir, bunlar kaplanmış metal ile, birlikte çöker ve hidrojen çıkışı nedeniyle pH'ı arttırırken yetersiz kaplama verir. Bu nedenle, bu pH değişikliklerini en aza indirmek için tamponlar gereklidir. Sulu çözeltinin Elektrobiriktirme sırasında, hidrojen iyonları, biriktirilen metal iyonlarıyla birlikte deşarj olur. Çıkan hidrojen gazı, yalnızca kaplama hızı ve katodik akım verimliliği üzerinde zararlı bir etkiye sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda süngerimsi veya tozlu kaplamalara, oyuklara veya diğer kusurlara neden olarak çökeltilen metalin yapısını ve özelliklerini de olumsuz etkiler. Hidrojen iyonları elektriğin taşınmasında yer alır ve ayrıca elektrot filminde meydana gelen değişiklikleri etkiler. Akım tarafından taşınan hidrojen iyonlarının sayısı, birim zamanda deşarj olan hidrojen iyonlarının sayısından daha küçükse ve tersi durumda da katodik filmin pH değeri, prensipte elektrolitin kütlesinden daha yüksek olacaktır. Katodik filmin pH değerindeki bir değişiklik, çözeltinin kütlesinde ve katodik filmde deşarj olan hidrojen iyonunun aktivitesini eşitleme eğiliminde olan difüzyona neden olur. Artan akım yoğunluğu ile artma eğilimi gösteren, katodik filmin ve çözeltinin pH değerleri arasındaki fark, çözeltinin bileşimine bağlı olarak ya kararlı hale gelir ya da artmaya devam eder. Sonuç olarak özetlemek gerekirse; pH'da tıpkı diğer parametreler gibi banyo/kaplama türüne göre ve diğer parametreler göz önünde bulundurularak çalışılmalı ve kaplama boyunca sabit tutulmalıdır [49].

Ayrıca kompozit kaplamalarda nano veya mikro partiküllerin eklenmesiyle göz önünde bulundurulması gereken bir diğer bir faktör zeta potansiyelidir. Zeta potansiyeli, çözeltideki partikülün yüzey yükünü ölçmek için kullanılan bir parametredir ve kolloidal süspansiyonların stabilitesini gösterir. Şekil 2.13.'te gösterildiği gibi süspansiyondaki tüm parçacıklar kararlı zeta potansiyeline sahipse, birbirlerini itme eğiliminde olacaklar ve parçacıkların bir araya gelme eğilimi olmayacaktır. Ancak partiküllerin zeta potansiyel değerleri düşük ise partiküllerin bir araya gelip topaklaşmasını engelleyecek bir kuvvet olmayacaktır. Kararlı ve kararsız süspansiyonlar arasındaki genel ayrım çizgisi genellikle +30 veya -30 mV alınır. Zeta potansiyelleri +30 mV' den daha pozitif veya -30 mV'den daha fazla negatif olan partiküller kararlı kabul edilir [68].

Akımlı kaplama açısından bakıldığında, nanoparçacıkların kararlılığı, matriste daha iyi gömülü parçacık yoğunluğu için önemli bir faktördür. Nikel matrisli kompozitler için, dağılmış parçacıklar içindeki elektrostatik itme arttığında, parçacık aglomerasyonunun azaldığı ve nikel matrisinde gömülü parçacık yoğunluğunun düzgün bir şekilde arttığı bulunmuştur [69]. Nanopartiküllerin düzgün dağılımı, katoda daha fazla çekim gösterir ve bu nedenle güçlü adsorpsiyon üretir. Zeta potansiyeli, partiküllerin boyutu (nano veya mikro), yüzey aktif maddelerin eklenmesi, elektrolit bileşimi, partikül şekli, banyonun pH'ı ve hidrasyon enerjisi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [70].



Şekil 2.13. İzoelektrik noktanın konumunu ve dağılımın stabil olmasının beklendiği kararlı pH değerlerini gösteren zeta potansiyelinin tipik grafiği [68].

Sulu ortamda, numunenin pH'sı, zeta potansiyelini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Grafiğin, sıfır zeta potansiyelinden geçtiği noktaya izoelektrik nokta denir ve pratik açıdan çok önemlidir. Normalde kümelenmenin en olası olduğu ve dolayısıyla kolloidal sistemin en kararsız olduğu noktadır. Bu örnekte, numunenin izoelektrik noktası yaklaşık olarak pH 5.5'tedir. Ek olarak, grafik pH 4'ten düşük (yeterli pozitif yük var) ve pH 7,5'ten büyük (yeterli negatif yük var) pH değerlerinde stabil olması gerektiğini tahmin etmek için kullanılabilir. Zeta potansiyel değerleri +30 ile -30mV arasında olduğundan, 4 ile 7.5 arasındaki pH değerlerinde dispersiyon stabilitesi ile ilgili problemler beklenebilir [68].

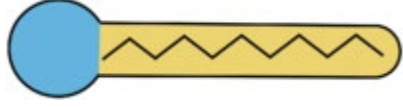
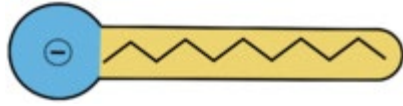
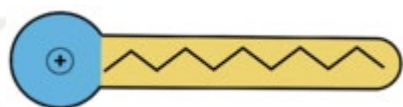
2.5.5. Yüzey aktif maddeler

Homojen bir bileşime sahip kaplamalar üretebilmek için katı partiküllerin çözeltiler içerisinde kolayca taşınması ve partiküllerin kaplama banyosunun tabanında çökmesinden kaçınmak gereklidir. Bu genellikle iyi bir karıştırma ve kaplama banyosuna eklenen yüzey aktif maddelerle elde edilir. Yüzey aktif maddelerin ilavesi, partiküllerin ıslanabilirliğini ve süspansiyonun stabilitesini artırır. Bunlar suyun yüzey gerilimini büyük ölçüde azaltan maddelerdir. Mikrokristalin mikroyapıları ve parlak makroskopik görünimleri ile kaplamaların pürüzsüz bir yüzeye sahip olmasını sağlar. Hem düzleştirici hem de parlaticı görevi görürler. İnce parçacıkları matristen emerler ve bu, parçacık yükleri arasındaki itme kuvvetini artırır [71, 72].

Tablo 2.1.'de genel yüzey aktif madde türleri verilmiştir: Kompozit malzemelerin akımlı olarak kaplanmasında ise kullanılan yüzey aktif maddeler şu şekilde sınıflandırılır;

- a) Katyonik,
- b) Anyonik,
- c) İyonik Olmayan.

Tablo 2.1. Yüzey aktif madde türleri (şematik görselde mavi kısımlar: hidrofilik, sarı kısımlar: hidrofobik)[73].

Yüzey Aktif Madde Grubu	Suyu Seven Kısımın Yük Durumu	Şematik Çizimi
İyonik olmayan (Noniyonik)	Yüksüz	
Anyonik	Eksi	
Amfoter	Artı ve eksi	
Katyonik	Artı	

Katyonik yüzey aktif maddeler (ör: setrimonyum bromür (CTAB)), dodesilamin hidroklorür (DAH)), partiküllere onları elektrostatik olarak katoda çeken net bir pozitif yük verir. Tersine, anyonik yüzey aktif maddeler (ör: (Sodyum Stearat, Sodyum dodesil sülfat (SDS), Amonyum Lauril Sülfat (ALS)) parçacıklar üzerinde negatif bir yük verir. Kompozit malzemelerin akımlı olarak kaplanmasında kullanılan yüzey aktif maddeler, kaplamanın kalitesini bir dereceye kadar bozabilir (yüksek iç gerilim ve kırılgenlik). Bu durum, bu maddelerin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu nedeniyle oluşur [71].

Yüzey aktif maddeler partikül yüzeyinde emilebilir, partikül kümelerinin oluşumunu engelleyerek kaplama banyolarında partiküllerin daha stabil bir süspansiyonunu sağlar. Yüzey aktif maddelerin kullanımı özellikle PTFE (Teflon) ve MoS₂ gibi hidrofobik partiküllerin ıslanabilirliğini arttırmak için vazgeçilmezdir. Kaplama banyosunda ince dağılmış parçacıklar, katot yüzeyine daha kolay taşınır ve metal matris içinde ince bir şekilde dağıtılabilir. Parçacıkların yüzey yükü, onları elektroforetik olarak katoda taşımaya yardımcı olduğu için, yüzey aktif madde dikkatle seçilmelidir [74].

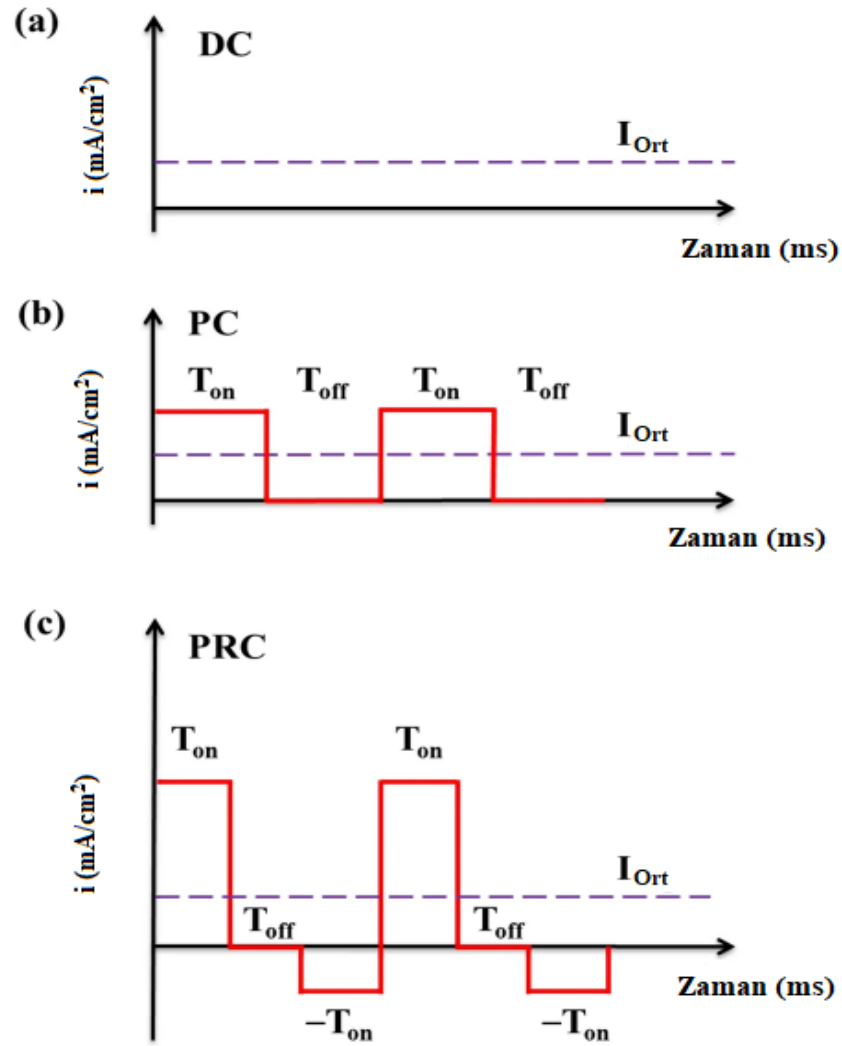
2.6. Akımlı Kaplamada Kullanılan Akım Türleri

Akımlı kaplama işleminde elde edilen kaplamanın üzerinde kullanılan akım yöntemi büyük önem içermektedir. Akımlı kaplamalarda kullanılan akım türleri olarak;

- a) Doğru akım (DC)
- b) Kesikli/Darbeli akım (PC)
- c) Ters kesikli/darbeli akım (PRC)

metotları uygulanmaktadır ve bu akım türleri bir güç kaynağı tarafından istenilen şekilde ayarlanabilmektedir. Kullanılan bu akım türlerinin şematik gösterimi Şekil 2.14.'te verilmiştir. DC kullanıldığı kaplama banyolarında, elektrik akımı kesintisiz bir şekilde sisteme sürekli olarak uygulanır. Bu yöntem, metallerin ve alaşımların akımla biriktirilmesi için kullanılan geleneksel ve eski yöntemdir [75].

Akımlı kaplamada, işlem devam ederken katot etrafında negatif yüklü bir tabaka oluşur. DC kullanıldığında, bu tabaka belirli bir kalınlığa kadar şarj olur ve iyonların parçaya ulaşmasını engeller. Kesikli/Darbeli kaplamada, bu katmanın bir miktar boşalmasına imkân vermek için akım periyodik olarak kapatılır. Bu durum, iyonların elektriksel çift katmandan, parçaya daha kolay geçmesini sağlar. Banyodaki yüksek akım yoğunluklu alanlar, düşük akım yoğunluklu alanlardan daha fazla iyon tüketir. Akımın kapalı olduğu süre (T_{OFF}) sırasında iyonlar banyodaki tükenmiş bölgelere göç eder. Tekrar akımın belirli bir süre ile verilmesiyle (T_{ON}), altlık üzerinde biriktirme için daha eş dağılmış iyonlar mevcut olacaktır.



Şekil 2.14. Akımlı kaplamada kullanılan akım türlerinin şematik gösterimi a) Doğru akım, b) Kesikli/Darbeli akım, c) Ters kesikli/darbeli akım [76].

Normalde doğru akımın kullanıldığı kaplamada, değiştirilebilen sadece tek parametre akım yoğunluğudur. Ancak kesikli/darbeli akımlı kaplamada, birçok bağımsız değişkenimiz vardır. Akımın belirli bir süre verildiği zaman (T_{ON}), akımın verilmediği zaman (T_{OFF}), pik akım yoğunluğu (i_p), ortalama akım yoğunluğu (i_{Ort}), iş çevrimi ve frekans. Bu değişkenlerin arasındaki eşitlikler; frekans (Denklem 2.12), iş çevrimi (Denklem 2.13), ortalama akım yoğunluğu (Denklem 2.14) aşağıda verilmiştir [77].

$$Frekans = \frac{1}{T_{on} + T_{off}} \quad (2.12)$$

$$\text{İş çevrimi} = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \times 100\% \quad (2.13)$$

$$\dot{I}_{ort} = \text{pik akım yoğunluğu} \times \text{iş çevrimi} \quad (2.14)$$

DC'nin PC ve PRC yöntemine göre başlıca avantajları şunlardır;

- a) Basit ve ekonomik olarak uygun maliyetli süreç
- b) Yeterli teknolojik bilgi.

Kesikli/Darbeli akımın ise geleneksel DC yöntemine göre başlıca avantajları şu şekildedir;

- a) Daha kompakt bir yapı elde etme: PC biriktirmede akımın kapalı olduğu sürede (T_{OFF}), tane büyümesi engellenir ve katot yüzeyinde çekirdeklenme olasılığını artar. Akımın belirlenen süre kadar kapalı olduktan sonra tekrar akım verilerek (T_{ON}) kaplama işlemi devam edecektir. Bu durum çekirdeklenme hızının artmasına ve büyüme hızının düşmesine neden olarak daha kompakt bir yapının oluşmasına neden olur.
- b) Kimyasal bileşimi ve mikro yapıyı kontrol etme yeteneği: Akım yoğunluğu, iş çevrimi ve frekans gibi darbe parametrelerindeki değişiklik, elektrolitte çeşitli türlerin adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu kontrol etmeyi mümkün kılar. Bu nedenle, PC yönteminde kaplamaların mikro yapısı, kimyasal bileşimi ve özellikleri kontrol edilebilir.
- c) Katot yüzeyindeki oksijen ve hidrojen gazlarının azalması nedeniyle oluşan gözeneklerin ve çatlakların sıklığının azalması: Kaplamadaki gözeneklerin azalması iki faktöre bağlanabilir; (i) Akımlı kaplama işlemi sırasında, oksijen ve hidrojen gibi katodik üzerinde salınan gazların katodun yüzeyinden ayrılmak için yeterli zamanı vardır ve bu nedenle kaplamada tutulma olasılıkları düşüktür. (ii) Darbe sırasında su elektrolizinden salınan gazların hacmi DC yöntemine kıyasla çok düşüktür.

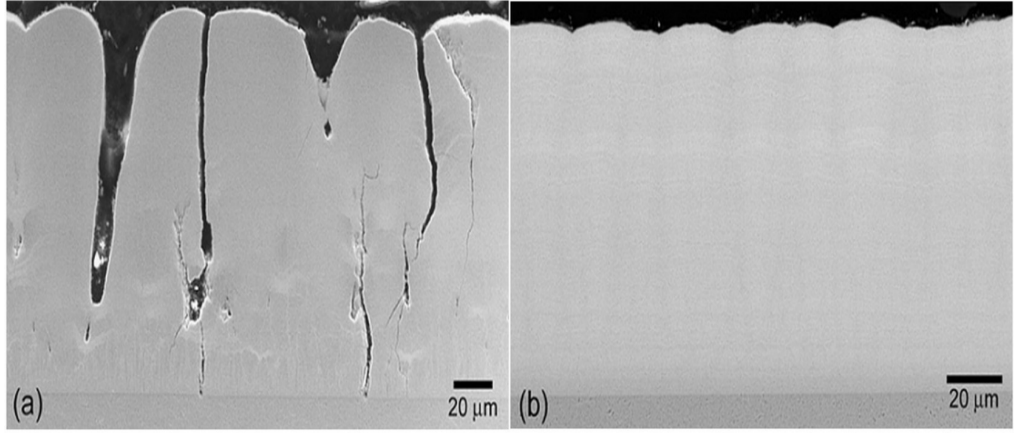
- d) Nanokompozitlerin biriktirilmesi sırasında seramik partikül içeriğinin artması: Akımlı kaplama işlemi başladığında, bir elektrolit içinde asılı kalan seramik partiküller katot üzerinde bir negatif yük tabakası oluşur. Bu katman, seramik yüklü nanopartiküller ile elektrot yüzeyi arasında bir bariyer görevi görür. PC yönteminde ise, bu negatif yüklü katman, T_{OFF} süresi sırasında boşaltılır. Bu durumda seramik partiküllerin bitişik tabakaya difüzyonu ve son olarak elektrot yüzeyine ulaşmasını kolaylaştırır.

PRC tekniğinde polaritenin değişmesiyle iyonların indirgenmesi için gerekli akım sıfıra ulaşır ve böylece katot yüzeyinde oksidasyon (yükseltgenme) reaksiyonu meydana gelir. Bu yöntemde PC yöntemine göre başlıca avantajları şunlardır:

- a) PC yönteminde difüzyon tabakasındaki metal iyonları sadece T_{OFF} sırasında yenileyerek sınırlayıcı akım yoğunluğunu önemli ölçüde artırırken, PRC bunu sürekli olarak yapar.
- b) PRC, ihmal edilebilir katkı maddesi tüketimi ile banyo stabilitesini ve verimini artırır.
- c) PRC, akımın tersine çevrilmesi sırasında yüksek akım yoğunluklu alanlarda kalınlık oluşumunu ortadan kaldırır ve gözenekler alt tabakaya ulaşmadan biriken kaplama kalınlığını iyileştirir (homojen dağılım) [75].

Andrew J. ve ark.[78] yaptıkları çalışmada, benzer tane boyutuna ve W içeriğine sahip (ağ. %9) ve tane boyutu 23 nm olan nanokristal Ni-W kaplamaları DC ve PRC teknikleri ile üretmiştir. Kaplamanın enine kesit SEM görüntüleri Şekil 2.15.'te gösterilmektedir. Şekil 2.15a'daki numune, 45 °C'lik bir kaplama banyosu sıcaklığında üretilirken, Şekil 2.15b'deki numune, 0,15 A/cm² akım yoğunluğu ile PRC tekniği kullanılarak 75 °C'de biriktirildi.

Şekil 2.15a'da, geleneksel DC yöntemi ile düşük kaliteli bir kaplamayı ve iç gerilmeleri tarafından başlatılan çatlakları gösterir. Şekil 2.15b'de ise, PRC ile yapılan üstün kaliteli bir kaplamayı ve iç gerilmelerin ortadan kalktığını göstermektedir.



Şekil 2.15. Aynı volfram içeriğine ve tane boyutuna sahip Ni-W numunelerinin kesitsel SEM görüntüleri: (a) 45°C'de geleneksel doğru akım, (b) 75 °C'de kesikli/darbeli ters akım ve 0,15 A/cm² akım yoğunluğu [72].

BÖLÜM 3. NİKEL VE KOMPOZİT KAPLAMALARI

3.1. Nikelin Genel Özellikleri

Nikelin akımlı biriktirilmesi en yaygın metal kaplama proseslerinden biridir; dünya çapında üretilen toplam nikelin yarısından fazlası kaplama şeklinde kullanılmaktadır. Yaygın kullanımının nedeni, metalin nispeten düşük maliyeti ile ve sergilediği sayısız kullanışlı özelliğin birleşiminde yatmaktadır. Avantajlarından biri, pasivasyon eğilimi olup, başta su, alkali, organik ve mineral asitler olmak üzere birçok ortamda korozyon direnci sağlar [40].

Nikel katı halde yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapıya sahiptir. 1453 °C'de ergir ve orta ve yüksek sıcaklıklarda korozyona ve oksidasyona karşı dayanıklıdır. Kimyasal olarak aktif değildir ve oksitleyici koşullarda korozyon direnci azalır. Nikel son derece çok yönlüdür ve metallerin çoğuyla kolayca bir alaşım oluşturur. Nikel, bor ve volframın seçilmiş fiziksel, mekanik vb. özellikleri Tablo 3.1.'de verilmiştir [79, 80] .

Tablo 3.1. Nikel, bor ve volframın seçilmiş fiziksel, mekanik ve manyetik özellikleri [78].

Özellikleri	Nikel	Bor	Volfram (Tungsten)
Atomik numara	28	5	74
Atom Ağırlığı (g)	58,69	10,81	183,84
Elektron Dizilimi	[Ar] 3d ⁸ 4s ² veya [Ar] 3d ⁹ 4s ¹	[He] 2s ² 2p ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Ergime noktası (°C)	1455	2076	3422
Kaynama noktası (°C)	2730	3927	5930
Yoğunluk (g/cm ³)	8,9	2,34	19,3
Kristal yapısı	YMK	Rhombohedral	HMK
Vickers-Sertlik (MPa)	638	49000	3430
Termal iletkenlik (W/(m·K))	90,9	27,4	173

Nikel biriktirmek için geliştirilmiş birçok farklı banyo türü vardır. Daha fazla kullanım kazananlar arasında Watts ve sülfamat banyoları yer almaktadır. Bu kaplama banyoları, parlaklık, yüzey morfolojisi ve diğer fonksiyonel özellikler gibi kaplama kalitesini iyileştirmek için yüzey aktif maddeler ve diğer katkı maddeleri ile güçlendirilmiştir [64]. Genel olarak kullanılan banyo türleri ise Tablo 3.2.'de verilmiştir [50].

Tablo 3.2. Farklı nikel elektrolitik banyo türleri [48].

Türler	Kimyasal Bileşimler	Konsantrasyonlar (g/L)
Watts Banyosu	Nikel sülfat: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240
	Nikel klorür: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20
	Borik asit: H_3BO_3	30
Nikel Sülfamat Banyosu	Nikel sülfamat: $\text{Ni}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2)_2$	300 – 450
	Nikel klorür: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0 – 30
	Borik asit: H_3BO_3	30 – 45
Nikel Klorür Banyosu	Nikel sülfat: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50 – 75
	Nikel klorür: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 – 130
	Borik asit: H_3BO_3	50 – 55

Nikelin akımlı kaplanması işlemi, nikel tuzları içeren bir elektrolite daldırılan iki elektrot (anot ve katot) arasında akımın geçmesini ve katotta biriktirilecek anottaki Ni^{2+} iyonlarının çözünmesine neden olur. Eşitlikte (Denklem 3.1 ve 3.2) sırasıyla nikel birikimi sırasında meydana gelen anodik ve katodik reaksiyonları gösterir. Anot esas olarak bir çözünen nikel metalidir, katot ise korunması veya kaplanması istenen seçilen bir metal veya malzemedir. Katotta biriken nikel iyonları, anodun çözünmesi sonucu oluşanlar tarafından yenilenir [64].



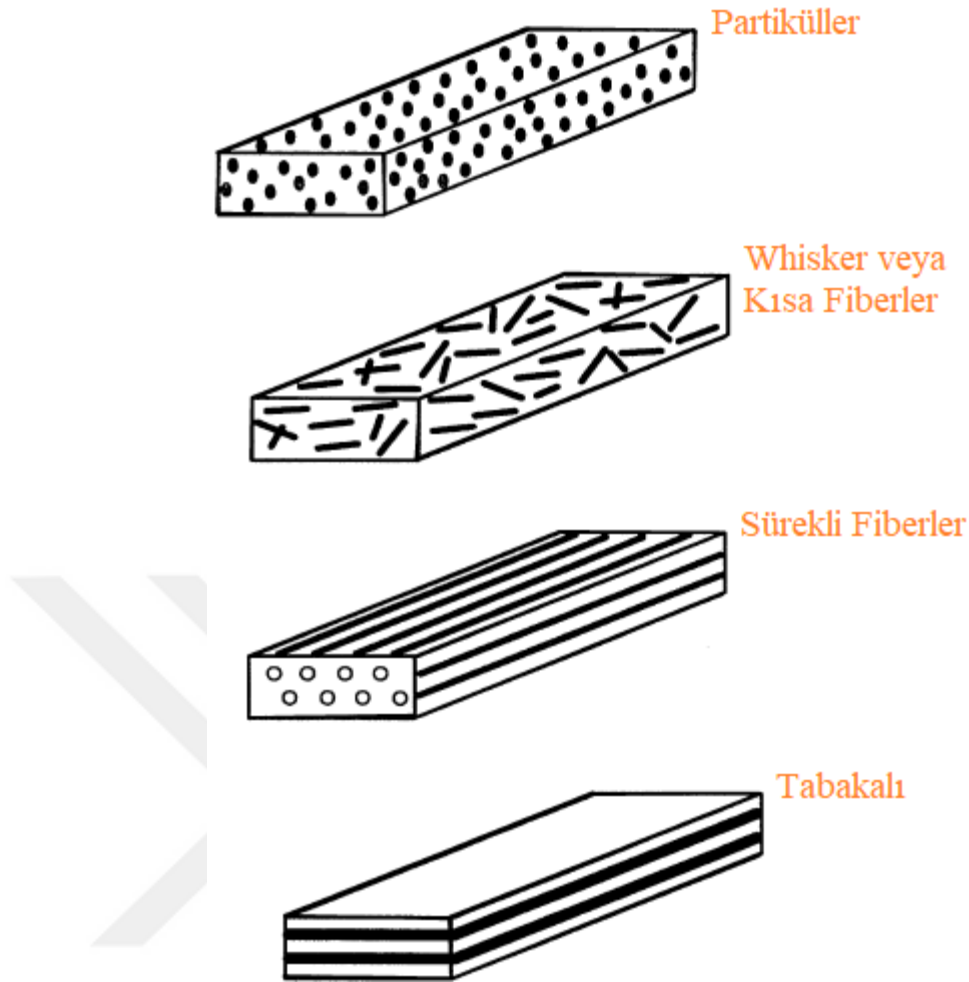
3.2. Kompozit Kaplamalar

Kompozit malzeme, farklı kimyasal bileşimlere ve yapılara sahip iki veya daha fazla malzemenin, herhangi biri ile elde edilemeyen özellikler vermek üzere kasıtlı olarak uygun şekilde karıştırılmasından oluşan bir malzemedir. Bileşen fazlar kimyasal olarak farklı olmalı ve farklı bir arayüzey ile ayrılmalıdır. Kompozit malzeme üretmenin temel amacı, ana bileşenlerin güçlü ve zayıf özelliklerini belirleyerek, iki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle, zayıf özellikler gösteren malzemenin diğer bileşen ile güçlendirilmeye çalışılmasıdır [74, 81].

Genellikle kompozit malzemeler iki yapıdan oluşmaktadırlar. Bunlar ana yapıyı oluşturan matris ve ana yapıyı destekleyen takviye malzemeleridir. Ana yapıyı oluşturan matris metal, seramik veya polimerdir. Matris sürekli ve sıklıkla daha fazla miktarda bulunur. Takviye malzemesi matrise gömülüdür. Takviye malzemeleri ise elyaflar, viskerler, partiküller veya tabaka şeklindeki yapılardan oluşabilir [82]. Metal matrisli kompozitler (MMK'lar), bir takviye malzemesinin bir metal veya alaşım matrisine dağıtılmasıyla yapılır. MMK'lar, belirli uygulamaların gereksinimlerini karşılamak için farklı özellikleri bir araya getirdiklerinden, endüstriyel uygulamalarda ve özellikle otomotiv, elektronik ve enerji üretimi alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. MMK'lar yalnızca artan aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı ve yüksek tokluk sergilemekle kalmaz, aynı zamanda yüksek sıcaklıklara karşı geliştirilmiş direnç, korozyon direnci, metal matristen tamamen farklı elektromanyetik ve optik özellikler sergileyebilir. MMK'ların üretimi için en yaygın olarak kullanılan teknikler, toz metalurjisi, ekstrüzyon, birlikte çökeltme, mekanik karıştırma, dahili oksidasyon, metal sprej biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, lazer yüzey işleme ve akımlı kaplamalardır [74].

Dört çeşit MMK vardır ve Şekil 3.1.'de bu farklı MMK'ların tipleri şematik olarak verilmiştir, bunlar;

- a) Partikül ile güçlendirilmiş MMK'lar
- b) Kısa fiber veya whisker takviyeli MMK'lar
- c) Sürekli fiber veya levhasal takviyeli MMK'lar
- d) Tabakalı (katmanlı) MMK'lar



Şekil 3.1. Farklı metal matrisli kompozit türleri [79].

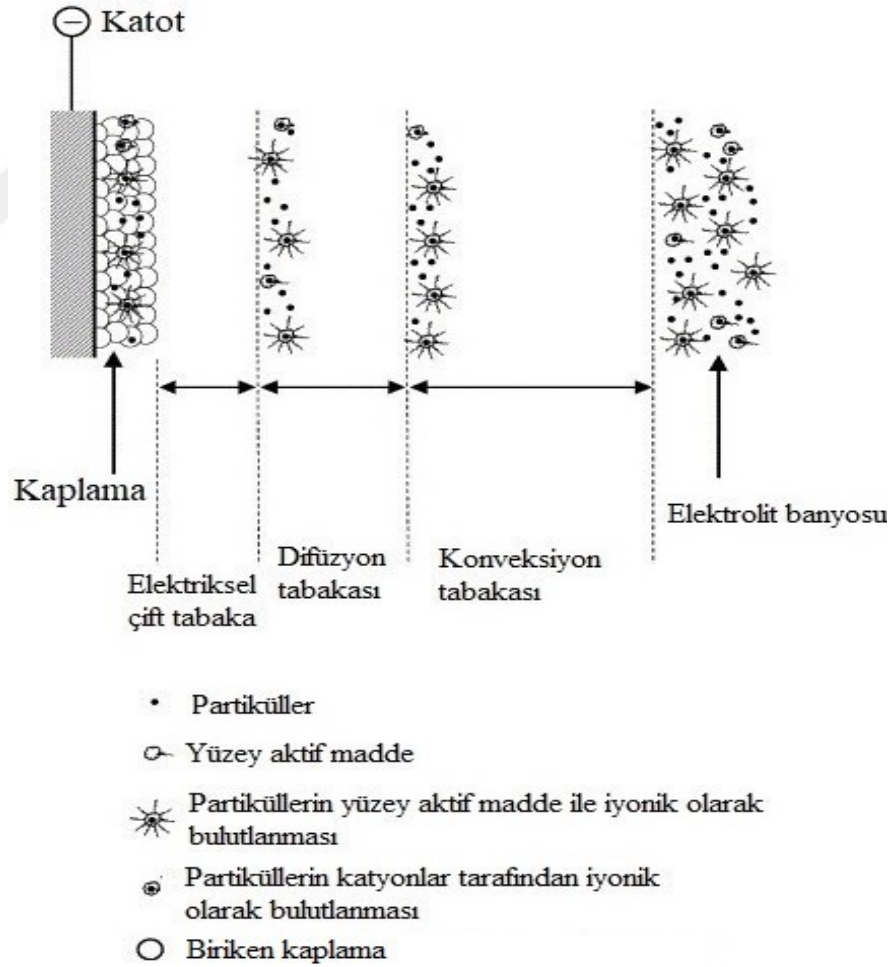
Metal matrisli kompozit kaplamalar genellikle Tablo 3.3.'te gösterildiği gibi güçlendirilmiş bir metal veya alaşımdan oluşur. Bunların dışında elmas, grafit, PTFE (Teflon) veya PS (Polistiren) içerebilir [74].

Tablo 3.3. Tipik olarak kullanılan takviye elamanları [81].

Takviye Tipi	En-Boy Oranı	Çap	Örnekler
Partikül	1–4	1–25 μm	SiC, Al_2O_3 , BN, B_4C , WC
Kısa Fiber veya Whisker	10–10,000	1–5 μm	C, SiC, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
Sürekli Fiber	>1,000	3–150 μm	SiC, Al_2O_3 , C, B, W, Nb–Ti, Nb_3Sn
Nanoparçacık	1–4	<100 nm	C, Al_2O_3 , SiC
Nanotüp	>1,000	<100 nm	C

Akımlı kaplamalarda kompozit kaplamaların birikme modellerine atıfta bulunulan en yaygın modellerden biri Guglielmi (1972) tarafından öne sürülmüştür. Guglielmi modelinin temel varsayımları iki aşamadan oluşur; ilk adımda, ikinci faz partikülleri, hidrodinamik ve elektroforez kuvvetleri tarafından katot yüzeyinde gevşek bir şekilde adsorbe edilir. İkinci adımda, iyonik yük bulutu kaybolacak ve parçacık katot yüzeyinde güçlü bir şekilde adsorbe edilecektir [63, 74].

Şekil 3.2.'de Guglielmi modelinin birikme aşaması verilmiştir ve 5 adımdan oluşmaktadır; (1) partiküller üzerinde iyonik bulutların oluşumu, (2) katoda doğru konveksiyon, (3) hidrodinamik sınır tabakasından difüzyon, (4) elektriksel çift katmanın (nm mertebesinde) geçilmesi ve ardından parçacıkların güçlü şekilde adsorpsiyonu [61].



Şekil 3.2. Ni-B-W/Al₂O₃ kompozit kaplamaların Guglielmi modeline göre birikmesi [61].

3.3. Ni-B, Ni-W, Ni-P Kompozit Kaplamalar

3.3.1. Ni-B kompozit kaplamalar

Nikelin bor ile biriktirilmesi, nikel kaplamaların sertliğini, termal ve tribolojik özelliklerini iyileştiren kararlı Ni_3B veya Ni_2B fazlarının oluşumundan kaynaklanmaktadır. Isıl işleme maruz kalmaları, sertliklerini, aşınmaya karşı dirençlerini daha da artırır ve sürtünme katsayısını da azaltır. Artan bor içeriği, kaplamaların mekanik özelliklerinin, özellikle sertlik ve aşınma direncinin iyileştirilmesine yardımcı olur. Bununla birlikte, yüksek bor içeriğine sahip Ni-B kompozit kaplamalar, matrisinkinden daha düşük korozyon direncine sahip olduğu bildirilmiştir [64].

İkili Ni-B kaplamaların özellikleri, çeşitli alaşım elementlerinin eklenmesiyle geliştirilebilir. Aynı zamanda, çözünmeyen sert ikinci faz parçacıklarının eklenmesi de Ni-B kaplamaların özelliklerinde iyileşmesine yol açar. Bu ikinci faz parçacıkları genel olarak TiO_2 [83], Si_3N_4 [84, 85], Al_2O_3 [86], CeO_2 [87], elmas [88] ve ZrO_2 [89]'dir. Burada, her bir alaşım elementinin ve bir ikinci faz partikül ilavesinin ikili Ni-B kaplamaların özelliklerini geliştirmede farklı bir rolü vardır. Örneğin, kobalt ilavesi manyetik özelliklerde iyileşme sağlarken, Ni-B'ye çinko ilavesi sertliği ve korozyon direncini iyileştirmiştir. Benzer şekilde, Al_2O_3 'ün eklenmesi, ikili Ni-B kaplamaların mekanik özelliklerini ve korozyon direncini iyileştirir. Elektrobiriktirmede kaplama banyosunda farklı tipte bor kaynakları kullanılmaktadır. Kullanılan bor kaynakları genel olarak potasyum bor hidrür, dimetilamin boran, trimetilamin boran, karboran iyonu ve boraks. Bununla birlikte, dimetilamin boran (DMAB) kullanılarak, Ni-B kaplamaların geliştirilmesi daha yaygındır [90].

Radwan, A.B. ve ark. [110], yaptıkları Ni-B nanokompozit kaplamalarda farklı konsantrasyonlarda AlN (Alüminyum nitrür) nanopartiküller eklenmesine bağlı olarak kaplamaların sertlik, aşınma ve korozyon özelliklerini incelemişler. AlN nanopartiküllerin miktarı 0.6 ve 1.2 g/L'dir. Yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda Ni-B/AlN nanokompozit kaplamaların yüzey özellikleri SEM ile

incelenmiş ve Ni-B kaplama kompakt, nodüler ve karnabahar benzeri bir birikme morfolojisi sergilediği belirtilmiştir. Öte yandan, AlN nanopartiküllerinin eklenmesi, sıkı paketlenmiş taneler ile daha yoğun ve yapışkan kaplama oluşumu ile sonuçlanmıştır. Elektrobiriktirilmiş Ni-B ve Ni-B/AlN nanokompozit kaplamaların sertliği Vickers mikrosertlik test cihazı tarafından incelenmiş ve Ni-B kaplamanın sertlik değeri 700 ± 6 HV olarak gözlenmiştir. Bununla birlikte, AlN nanopartiküllerin 0,6 ve 1,2 g/L eklenmesi, sertlik değerini sırasıyla 1201 ± 4 HV ve 1365 ± 3 HV'ye yükseltmiştir. Sertlikteki bu gelişme, dispersiyon sertleşmesine yol açan ve sonuç olarak dislokasyonların hareketini engelleyen sert AlN parçacıklarının dahil edilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Elektrobiriktirilmiş Ni-B ve Ni-B-AlN nanokompozit kaplamaların tribolojik davranışı, AlN nanopartiküllerin eklenmesinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini tahmin etmek için yapılmıştır. Ni-B-AlN (1,2 g/L) sürtünme katsayısını değeri 0,26 ile en düşük değeri sergilemiş, Ni-B ve Ni-B-AlN'nin (0,6 g/L) sürtünme katsayısı değerleri ise sırasıyla 0,35 ve 0,42 olduğu bildirilmiştir. Elektrobiriktirilmiş Ni-B kaplamanın aşınma izi genişliğinin ~ 530 μm olduğu ve bu genişliğin sırasıyla 0,6 ve 1,2 g/L AlN nanopartiküllerin eklenmesiyle yaklaşık 260 μm 'den 179 μm 'ye düştüğü bildirilmiştir. Ayrıca, Ni-B kaplamanın aşınmış yüzeyi, sertliğin düşmesine sebebiyet veren, katmanlara ayrılan yapıya sahip plastik deformasyon ve yorulma çatlakları gösterdiği bildirilmiştir. Bununla birlikte, AlN nanoparçacıklarının eklenmesi, 12 g/L'de yüzeydeki çatlakların oluşumunu önemli ölçüde azaltmıştır. Bu, Ni-B kaplamanın üzerinde oluşan nikel oksit pasif tabakasını koruyan ve ardından plastik deformasyonu azaltan, tane sınırları içinde AlN nanopartiküllerin dağılımına bağlanabilir. Ni-B kaplama için baskın aşınma mekanizması abrazif aşınmadır, bununla birlikte AlN nanoparçacıklarının eklenmesinden sonra, abrazif ve adhezif aşınma mekanizmasının kombinasyonu bildirilmiştir. Ayrıca ağı. %3,5 NaCl'de yapılan korozyon testleri sonucunda yine en iyi sonuç veren kaplamanın 1,2 g/L AlN konsantrasyonuna sahip kompozit kaplama olduğu belirtilmiştir.

3.3.2. Ni-W kompozit kaplamalar

Ni-W alaşımasının davranışı da Ni-B kaplamalara benzerdir. Bu elektrolitlerde, nikel sülfat, nikel iyonlarının kaynağı olarak yaygın olarak kullanılır, sodyum tungstat, tungstat iyonları (tungsten) üretmek için kullanılır. Ayrıca genel olarak Ni ve W iyonları için bir kompleks oluşturuucu madde olarak trisodyum sitrat kullanılır [64], [91].

Nikel matrisinde tungstenin varlığı, esas olarak kaplamaların mekanik özelliklerini iyileştirir, ancak korozyon direncine pek etki etmez. Ni-W kaplamalarda artan volfram miktarı, yüzey çatlama olasılığını arttırmakla birlikte gelişmiş bir aşınma direnci de sağlar. Bu da korozyon direncini tehdit eder [92]. Bu nedenle, Ni-W alaşımlı kaplamaların mükemmel aşınma ve korozyon direncine sahip olmasını sağlamak için yapılan araştırmalar, kaplamaların uygulamalarını genişletmek için yoğunlaşmıştır. Takviye partiküllerinin eklenmesi ve kaplamaların kaplama sonrası ısıtılma işlemi tabii tutulması, yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılmıştır. Kompozitlerdeki sertlik değerlerinin, kaplama parametreli ve şartlarına göre tipik olarak 400 HV ila 1000 HV arasında değiştiği gözlemlenebilir. Bu kaplamalar aşırı aşınmaya dayanıklı uygulamalar için, kaplama sertliği tercihen tipik sert krom kaplamaların sertliğine karşılık gelen 600-1000 HV aralığında olmalıdır. Mevcut çalışmalarda ayrıca ısıtılma işleminden sonra Ni-W kaplamaları 1000 HV'den fazla sertlik gösterdiği bilinmektedir [93]. Genel olarak Ni-B, Ni-W ve Ni-P akımlı olarak kaplanmasında geleneksel DC yöntemi ile karşılaştırıldığında PC ve PRC yöntemleri daha iyi sonuçlar vermiştir [64, 91].

K. A. Kumar ve ark [109], yaptıkları Ni-W-TiO₂ nanokompozit kaplamaların doğru ve kesikli/darbeli akım şartlarına bağlı olarak kaplamaların morfoloji, sertlik ve korozyon özelliklerini incelemişlerdir. TiO₂ miktarı 0 ve 15 g/L seçilmiştir. Kesikli/darbeli akımda iş çevrimi %40 olarak seçilmiştir. Ni-W alaşımasının yüzeyinde iğne şekilli tanelerin görüldüğü, DC ve PC koşulları altında elde edilen Ni-W-TiO₂ nanokompozit yüzeyinin daha küçük küresel şekilli tanelere sahip olduğu belirtilmiştir. Bunlar, TiO₂ partiküllerinin alaşım matrisinde eşit olarak dağıldığını

göstermektedir. PC yöntemiyle elde edilen kompozit kaplamalar, DC yöntemiyle elde edilen nanokompozit kaplamalara kıyasla düzgün ve daha küçük küresel şekilli taneler sergilediği belirtilmiştir. Mikrosertlik değerleri incelendiğinde ise PC yöntemi ile üretilen kompozit kaplamaların DC yöntemine göre yaklaşık 630 HV'den 850 HV'ye arttığı bildirilmiştir. Bunun nedenini alaşıma eklenen TiO_2 miktarının dispersiyon sertleşmesine yol açtığı ve dislokasyon hareketlerini engelleyerek sertlik değerinin arttığı belirtilmiştir. PC akımla biriktirilen kompozit kaplamanın daha düşük gözenekliliğe ve daha kompakt yapı ile sonuçlanan ince bir tane boyutuna sahip olduğu belirtilmiştir. Kaplamaların korozyon dirençleri %3,5'lik NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Hem DC hem de PC kompozit kaplamalar için Nyquist grafikleri incelendiğinde, TiO_2 ilavesi, kaplamaların korozyon özelliklerini geliştirdiği belirtilmiştir. Ni-W alaşımlı kaplamanın $Ni_{17}W_3$ intermetalik faz içerdiği vurgulanmış ve buna bağlı olarak bu fazın nikelden daha soy olduğu, anodik bölgelerde adsorbe olarak nikelin çözünmesini engellediği bildirilmiştir.

3.3.3. Ni-P kompozit kaplamalar

Ni-P alaşımlı kaplamalar, iyileştirilmiş mikro yapı, yüksek sertlik ve orta koşullar altında iyi korozyon direnci ve yüksek aşınma direnci sergiler. Bu kaplamaların gösterdiği iyi özellikler, Ni_3P gibi çökeltme sertleşmesine yol açan kararlı fazların oluşumuna borçludur. Bununla birlikte, ısıtma işlem koşullarına maruz kalmaları onları kırılgan hale getirir ve bu nedenle kaplamalar aşınma uygulamaları için sağlıklı olmaz. Fosforun ağırlıkça %8'e kadar katılması ile alaşımın sertliğinin arttığı ve daha da eklenmesiyle sertliğin azaldığı bildirilmiştir. Yazarlar ayrıca, ısıtma işleminden sonra kompozit kaplamaların, ısıtma işlem görmemiş Ni-P ve Ni-P-C kaplamalardan daha yüksek potansiyellere ve düşük akım yoğunluğuna sahip olduğunu bulmuşlardır. Zengin fosforlu Ni-P alaşımının yeniden kristalleştirilmesi yoluyla termodinamik kararlı fazların oluşumu, ısıtma işlem görmüş kompozitlerin sergilediği süper korozyon direncinden dolayıdır. Ni-P- Al_2O_3 'ün sertlik özelliğinin, kaplamadaki hem fosfor hem de Al_2O_3 içeriği daha yüksek olduğunda iyileştiği bulunmuştur [94]. Araştırmacılar tarafından elde edilen bu sonuç, kaplamadaki fosfor ve ikinci faz partikül içeriğinin Ni-P kompozit kaplamaların mekanik özellikleri üzerinde önemli

bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Başka bir çalışmada ise Ni-P matrisine SiC partiküllerinin eklenmesi kaplamaların pürüzlülüğünü azaltmıştır [95].

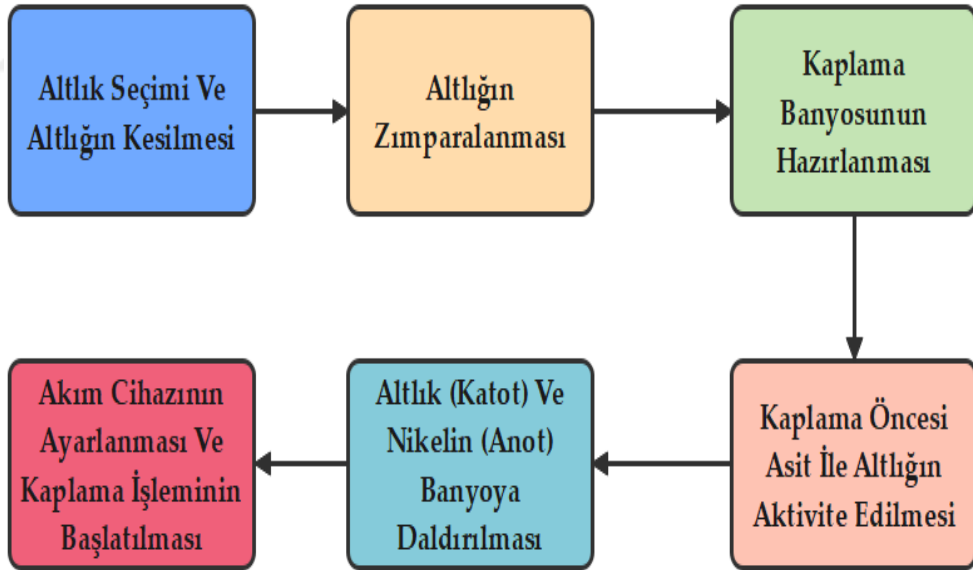
H.H. Sheu ve ark. [94], yaptıkları Ni-P-Al₂O₃ kaplamalarda doğru akım ve kesikli/darbeli akım parametrelerinin çökeltme hızı, dahil edilen partikül içeriği ve mikrosertlik üzerindeki etkisini incelemişlerdir. 5 A/dm² akım yoğunluğunda doğru akımla hazırlanan kaplamalarda Al₂O₃ miktarları litrede; 5, 10 ve 20 g'dır. Al₂O₃ konsantrasyonun 10 g/L'ye kadar artmasıyla kaplamalardaki Al₂O₃ miktarının arttığı bildirilmiştir. Fakat 20 g/L'de pek fazla bir artış olmadığı bildirilmiştir. 20 g/L'de banyodaki partikül konsantrasyonunda gözlenen birikmenin önceki seviyeler kadar artış göstermemesi, katot yüzeyindeki adsorpsiyon doygunluğun bir sonucu olabileceği vurgulanmıştır. Ayrıca 20 g/L Al₂O₃ konsantrasyonunda kompozit kaplamalardaki Al₂O₃ nanopartiküllerin aglomere olduğu ve partiküllerin matriste eşit olarak dağılmadığını belirtmiştir. Akım yoğunluğunun değiştirilmesi ile ise Ni-P kaplamalara dahil edilen alümina nanopartiküllerin miktarının da etkilendiği bildirilmiştir. Farklı akım yoğunluklarında yapılan deneyler sonucu (5, 10, ve 20 A/dm²), akım yoğunluğunun artması ile biriken Al₂O₃ miktarının da arttığı vurgulanmıştır. Doğru akım ile yapılan kaplamaların akım yoğunluğuna bağlı olarak kompozit kaplamaların mikrosertliği ve fosfor içeriğini arasındaki ilişki incelenmiş ve akım yoğunluğunun artmasına bağlı olarak kaplamadaki fosfor içeriğinin azaldığı belirtilmiştir. Al₂O₃ içeriğinin akım yoğunluğu ile arttığı yukarıda belirtilen sonuçla karşılaştırıldığında, alaşım matrisinde gözlenen fosfor içeriğindeki düşüşün Al₂O₃ parçacıklarının varlığına atfedildiği ve Al₂O₃'nın amfoterik doğası gereği biriken fosfor miktarında azalmalar görülebileceği vurgulanmıştır. Akım yoğunluğuna bağlı olarak sertlik değerleri incelendiğinde ise akım yoğunluğunun 5 A/cm²'den 20 A/cm²'ye artmasıyla kaplamanın mikrosertlik değerlerinin fosfor miktarındaki azalamaya bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. 5 A/dm² akım yoğunluğunda 612 HV olan sertlik değeri 20 A/dm²'de 626 HV ye çıktığı bildirilmiştir. Ayrıca doğru akım ile karşılaştırıldığında kesikli/darbeli akımla yapılan kaplamaların (iş çevirimleri (%): 20, 50, 70, 100) Al₂O₃ miktarının ve sertliğin (HV) en fazla arttığı iş çevrimi değerinin %70 olduğu bildirilmiştir. Bu iş çevriminde yapılan kaplamaların sertlik değerlerinin ise 690,3 HV olduğu bildirilmiştir. Bu, durum Al₂O₃ partiküllerinin katot

yüzeyinde yenilenmesine izin veren ve dolayısıyla partiküllerin alarım matrisine daha homojen bir şekilde dahil edilmesine yol alan bekleme süresi ile (T_{OFF}) ile ilişkilendirilmiştir.



BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kesikli/darbeli akım yöntemi kullanılarak farklı Al_2O_3 konsantrasyonlarda (5g/L, 10g/L, 15g/L, 20g/L), Ni-B-W/ Al_2O_3 metal matrisli kompozit kaplamalar üretilmiştir. Deneysel çalışmalar üç aşamadan meydana gelmektedir. İlk adım; altlık seçiminin yapılması, seçilen altlıkların kesilmesi ve kaplamaya uygun hale gelmesini sağlamak için yapılan işlemleri içerir. İkinci aşamada ise kullanılan kimyasalların ve deneysel parametrelerin optimizasyonu yer almaktadır. Son olarak elde edilen kaplamaların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kaplama öncesi deneysel süreçlerin genel olarak iş akış şeması Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Kaplama öncesi iş akış şeması.

4.1. Kaplama Öncesi Hazırlık İşlemleri

Çalışmamızda ilk olarak altlık seçimi ve altlığın kesilmesi işlemi yapılmıştır. Kullanılan altlık malzememiz 40x30x5 mm boyutlarında düşük karbonlu çeliktir

(S235JR). Altlık malzemesinin yüzeyinde bulunan oksit, makine yağı vb. kalıntıların, süreksizlerin giderilmesi ve pürüzsüz bir yüzey elde etmek için düşük karbonlu çelik (altlık) 240, 400, 800, 1200 ve 2500 SiC zımpara kâğıdı ile zımparalanmıştır. Al_2O_3 içeren solüsyon ile parlatma işlemi yapılarak asit ile dağlama için yüzey uygun hale getirilmiştir.

Kaplama öncesi hazırlanan çelik altlık, %15 Nitrik asit ile dağlanıp yüzeyi aktivite edilmiştir. Hemen akabinde saf su ile iyice yıkanarak kurutulmuş ve banyoya daldırılmıştır. Deney boyunca tüm yıkama işlemlerinde saf su kullanılmıştır.

4.2. Banyo Kurulumu

Bir sonraki aşamada kaplamada kullanılan banyonun hazırlığı yapılmıştır. Tartımlar (KERN marka ABJ 220-4NM model) analitik terazi kullanılarak yapılmıştır. Kaplama banyosunda nikel kaynağı olarak Nikel Sülfat, bor kaynağı olarak Trimetilamin-Boran (TMAB), volfram kaynağı olarak Sodyum tungstat, pH dengeleyici ve kompleks oluşturuucu madde olarak Trisodyum Sitrat Dihidrat ve Glisin kullanılmıştır. Kaplamada kullanılan banyo bileşenleri ve miktarları Tablo 4.1.'de ve deneysel şartlar ise Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Ni-B-W/Al₂O₃ kaplama banyosu reçetesi.

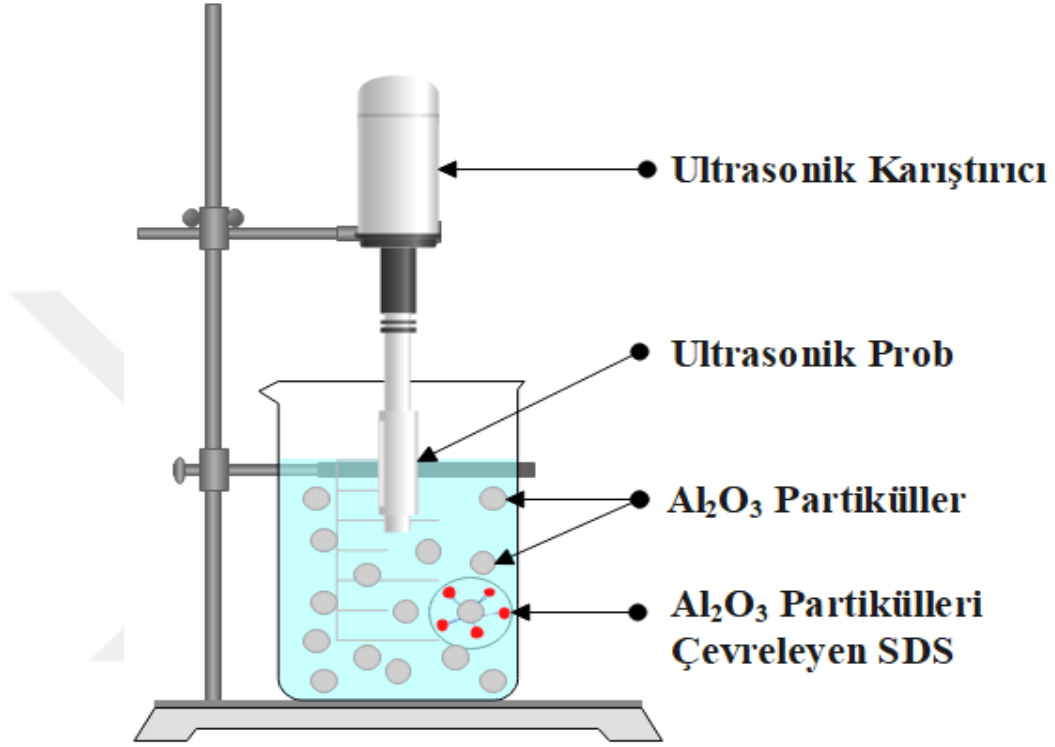
Banyo Bileşenleri	Miktar (g/L)
Nikel Sülfat (NiSO ₄ ·6H ₂ O)	30
Trimetilamin-Boran (TMAB)	11
Sodyum tungstat (Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O)	15
Trisodyum Sitrat Dihidrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O)	110
Sodyum Dodesil Sülfat (SDS)	0,35
Glisin (H ₂ NCH ₂ COOH)	1
Al ₂ O ₃ partikül (500 nm)	5-10-15-20

Tablo 4.2. Ni-B-W/Al₂O₃ kaplama banyosu şartları.

Deney Parametreleri	Değerler
Akım Yoğunluğu	140 mA/cm ²
İş Çevrimi	%20
Sıcaklık	70 °C ± 2
pH	10
Karıştırma Hızı	400 rpm
Süre	60 dk.

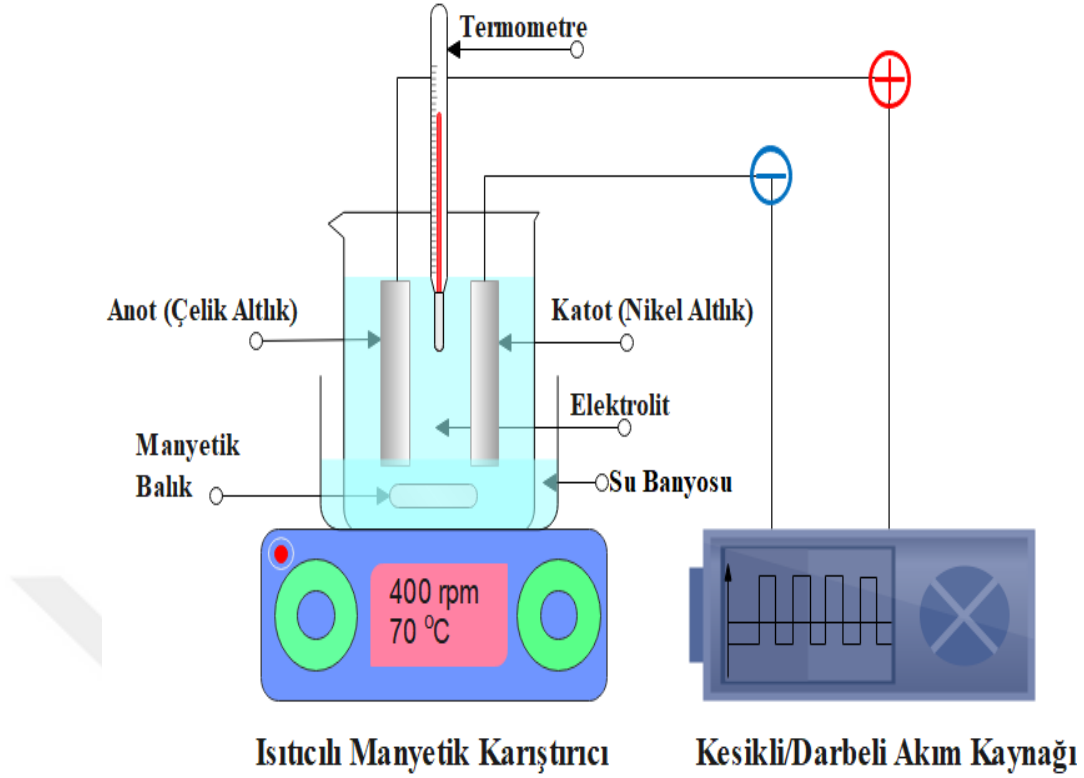
Kompozit kaplamalarda takviye edici olarak 500 nm boyutunda Al₂O₃ partikülleri kullanılmıştır. Al₂O₃'ün kaplama banyosunda topaklanmasını önlemek ve

partiküllerin banyo içerisinde asılı kalmasını sağlamak için yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) ile 1 saat boyunca ultrasonik karıştırma işlemi (15 dakika ara ile) yapılmıştır. Ultrasonik işleme tabii tutulan SDS ve Al_2O_3 , şematik olarak Şekil 4.2.'de verilmiştir.



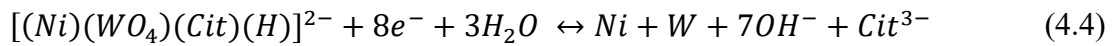
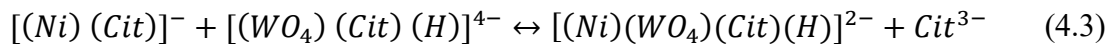
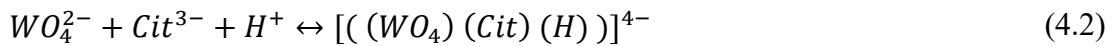
Şekil 4.2. Ultrasonik işleme tabii tutulan Al_2O_3 ve SDS.

Şekil 4.3.'te ise kaplamada kullanılan banyo düzeneği ve akım cihazı şematik olarak verilmiştir. Anot (nikel) ve katot (çelik) aralarında 3,5 cm mesafe olacak şekilde elektrolitik banyoya yerleştirilmiştir. Hazırlanan banyonun sıcaklığının 70 °C'ye ulaşması ve sabitlenmesi beklenir. Akım cihazının %20 iş çevirimine ayarlanması ile kaplama işlemi 140 mA/cm² akım yoğunluğunda, 400 rpm karıştırma hızında, 60 dakika boyunca sürer. Kaplama işleminin bitmesi ile banyodan alınan altıklar saf su ile yıkanıp hızlıca kurutulur.

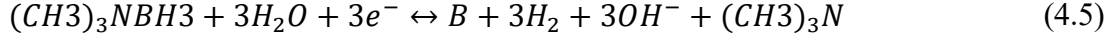


Şekil 4.3. Şematik olarak akımlı kaplamada kullanılan banyo düzeneği ve akım cihazı.

Ni-B-W/ Al_2O_3 'ün kompozit olarak biriktirilme süreci aşağıda verilmiştir. Katot yüzeyi üzerinde yeni birikmiş nikelin (YMK) üzerinde sürekli olarak indirgenmesi ile Ni-B-W kaplama tabakası (matris) oluşur. Biriktirme sırasında B ve W yapıya yer değiştirme reaksiyonları ile veya arayer bölgelere yerleşmesiyle katı bir çözelti oluşturur. Kaplama banyomuzda kompleks oluşturucu ajan olarak sitrat (Cit^{3-}) anyonu kullanmıştık. Sitrat kullanılan banyolarda nikel ve tungstenin indirgemesinin genel reaksiyonları eşitlik (Denklem 4.1, 4.2, 4.3, ve 4.4) verilmiştir.



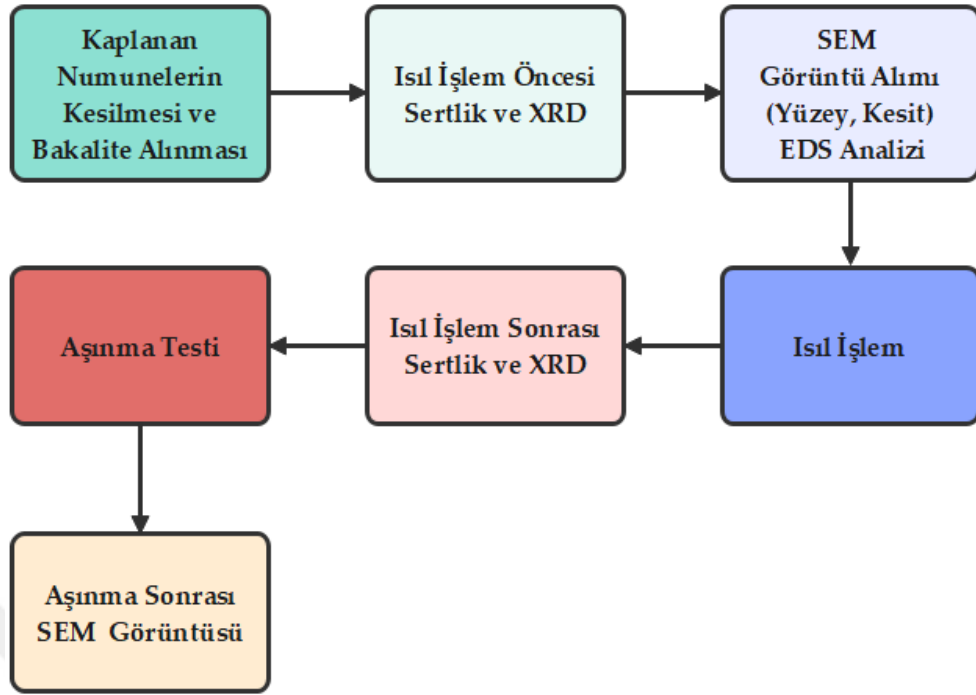
Elektrobiriktirme işlemi sırasında TMAB molekülünün ayrışması reaksiyonu ve atomik bor oluşumu ise aşağıdaki eşitlik (Denklem 4.5) ile verilmiştir.



Yukarıda verilen reaksiyonlar sonucu Ni-B-W alaşım matrisi oluşur. Metal matrise Al_2O_3 partiküllerin eklenmesi ile (takviye) Ni-B-W/ Al_2O_3 kompozit kaplama meydana gelir [96, 97].

4.3. Ni-B-W/ Al_2O_3 Kompozit Kaplamaların Karakterizasyonu

Banyodan alınan altlık malzemelerin yüzeyinde bulunan kompozit kaplamaların incelenmesi için altlıklar belirli boyutlarda kesilmiştir. Kesilen altlıkların bir kısmı bakalite alınmıştır. Bakalite alınan kaplamalara tekrar zımparalama ve parlatma işlemi yapılmıştır. Bu bakalitteki kaplamalar kesit görüntüsü ve sertlik almak için kullanılmıştır. Diğer kesilen parçalar ısıtma işlemi öncesi ve sonrası XRD, sertlik ve yüzey görüntüsü almak için kullanılmıştır. Son olarak aşınma testi ve aşınan yüzeylerin SEM ile tekrar görüntüsü alınmıştır. Karakterizasyon sürecinin iş akış şeması ise Şekil 4.4.'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Ni-B-W/Al₂O₃ kaplamaların karakterizasyon sürecindeki iş akış şeması.

4.3.1. X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizleri

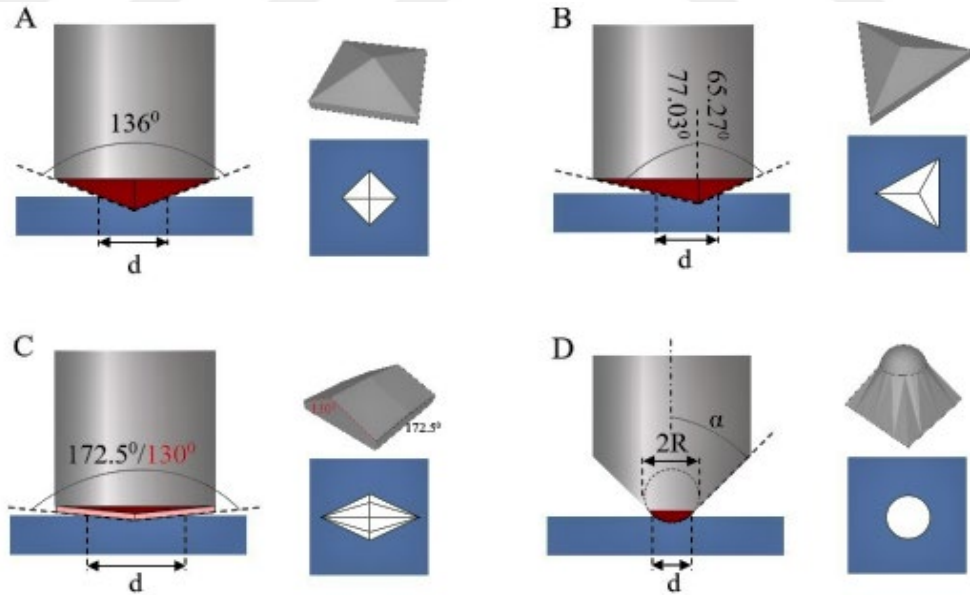
Kompozit kaplamaların kristal yapısı ve yüzey, kesit morfolojisi için sırasıyla X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) (Rigaku D/MAX 2000 model) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM 6060LV model) analiz yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen kaplamaların kristal yapısı ve faz analizi için X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Cu K_α radyasyonu 1,54059 Å dalga boyuna sahip olup, 20° < 2θ < 90° arasında 2°/dakika tarama hızı ile analiz işlemleri yapılmıştır.

Üretilen kompozit kaplamaların yüzey ve kesit görüntülerini incelemek için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Ayrıca kaplama içerisindeki elementel dağılımı görmek için ise yine SEM cihazına bağlı Enerji dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) tekniği kullanılmıştır.

4.3.2. Sertlik ölçümleri

Sertlik; bir cismin, diğer bir cismi lokal olarak plastik deformasyona uğratmaya karşı gösterdiği dirençtir. Vickers sembolü kısaca HV ile gösterilir ve birimi kgf/mm^2 'dir. Vickers sertlik yönteminde 1 kgf ile 100 kgf arasında bir test kuvvetine tabii tutularak, kare tabanlı ve karşıt yüzey arasında 136° 'lik açı olacak şekilde piramit biçiminde elmas bir ucun girintilenmesinden oluşur. Uygulanan yük 10- 15 sn. sürer ve yükün kaldırılmasından sonra oluşan girintinin iki köşegeni ölçülerek ortalaması alınır [98].

Kompozit kaplamaların sertlik ölçümleri 25°C 'de, Leica VMHT MOT marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Bakalite alınıp parlatılan kompozit kaplamaların kesitlerinden ısıtıl işlem öncesi ve sonrası olmak üzere 5 adet sertlik değeri alınmıştır. Alınan sertlik değerlerinin de ortalaması alınarak nihai değerler belirlenmiştir. Vickers sertliği test şartları; 10 sn. süre boyunca, 50 kgf yük altında yapılmıştır. Yaygın olarak kullanılan diğer sertlik yöntemleri Şekil 4.5.'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Taban geometrisini göre yaygın olarak kullanılan sertlik yöntemleri ve girinti sonrası oluşan görüntüleri; A, Vickers, B; Berkovich, C; Knoop ve D; Küresel [99].

4.3.3. Isıl işlem şartları

Üretilen kompozit kaplamaların, sertlik ve tribolojik değişimlerini gözlemlemek için kaplamalar ısıtma işlemine tabii tutulmuştur. Isıl işlem Argon/Hidrojen atmosferi altında 5°/dk ısıtma hızı ile 400 °C’de tüp fırın içerisinde, 2 saat süre boyunca yapılmıştır.

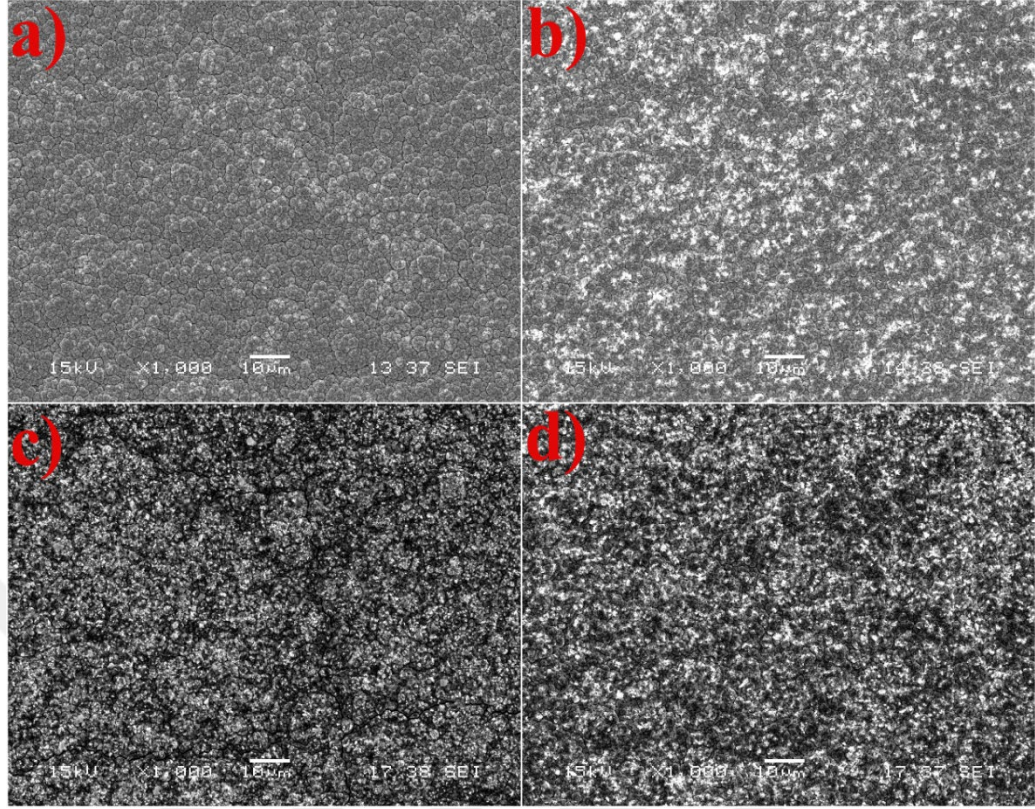
4.3.4. Aşınma testleri

Aşınma davranışlarının belirlenebilmesi için testler (CSM Instruments TRB 18-317) marka Tribometre cihazı ile yapılmıştır. Aşınma yöntemi olarak ASTM G133 standartlarına uygun ball on disk yöntemi kullanılmıştır. Aşınma numune boyutları 20x20 mm boyutlarındadır. Karşıt malzeme olarak Al₂O₃ bilye kullanılmıştır. Aşınma deney parametresi olarak 25 cm/s kayma hızı, 2N yük ve 500 m kayma mesafesi olacak şekilde seçilmiştir. Bu parametreler sabit olup her numunede aşınma testleri 3 kez tekrar edilip ortalama değerler alınmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

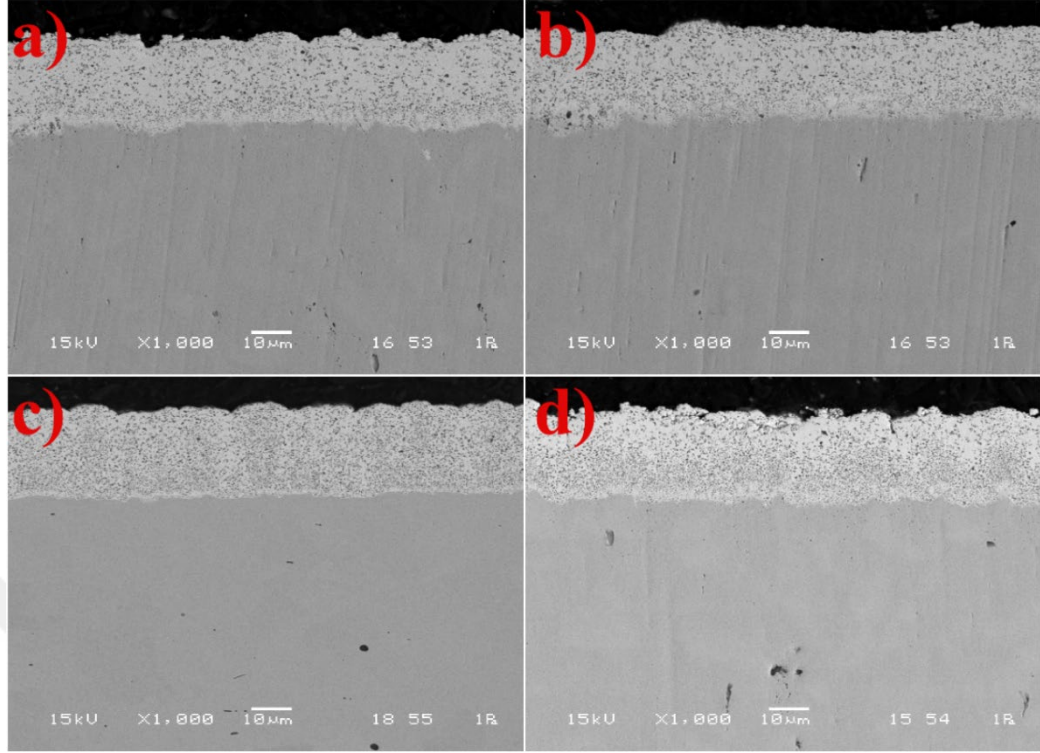
5.1. Ni-B-W/Al₂O₃ Kompozit Kaplamalarda Partikül Konsantrasyonunun Etkisi

Ni-B-W/Al₂O₃ kompozit kaplamaların yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.1.'de verilmiştir. Şekil 5.1a'da 5g/L Al₂O₃ konsantrasyonlu kaplamanın yüzeyi görülmektedir. 5g/L'de kaplamaya Al₂O₃ partikülleri az miktarda girmiş ve yüzeye seyrek bir şekilde dağılmıştır. Partikül konsantrasyonu 10 g/L'ye çıkarıldığında ise kaplamanın yüzeyindeki partikül miktarı 5 g/L'ye göre artmıştır (Şekil 5.1b). Şekil 5.1c'de partikül konsantrasyonu 15 g/L olan kaplamanın yüzey görüntüsü verilmiştir. 15 g/L'de partikül miktarı ciddi bir şekilde artmıştır ve bütün yüzeyde yoğun bir şekilde Al₂O₃ partikülleri bulunmaktadır. Al₂O₃ konsantrasyonu 20 g/L aratıldığında ise (Şekil 5.1d) kaplamaya giren partikül miktarı aynı oranda artmamıştır, lokal bölgelerde topaklanmış, bütün yüzeye eşit bir şekilde dağılmamıştır. Ayrıca kaplama içerisindeki Al₂O₃ partikül konsantrasyonu arttıkça Ni-B-W kaplamalarda hakim olan karnabahar yapısı yerine nodüler yapıya bırakmıştır.



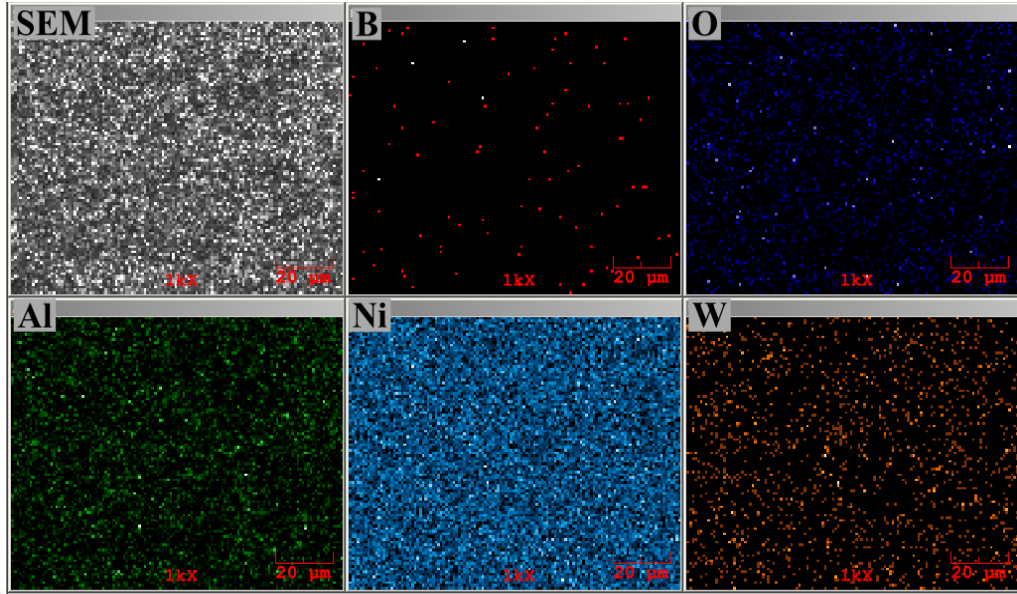
Şekil 5.1. Elde edilen Ni-B-W/AL₂O₃ kompozit kaplamaların farklı konsantrasyonlardaki SEM yüzey görüntüleri: a) 5 g/L, b) 10 g/L, c) 15 g/L ve d) 20 g/L (1000X büyütmede).

Şekil 5.2.'de üretilen kompozit kaplamaların taramalı elektron mikroskopundan (SEM) alınmış kesit görüntüleri yer almaktadır. Kaplamaların kalınlıkları incelendiğinde hemen hemen birbirine yakın değerlerdir. Kaplama kalınlıkları sırası ile 5 g/L için 23 µm, 10 g/L için 23,2 µm, 15 g/L için 23,4 µm ve 20 g/L için 23,8 µm'dir. Kaplamalar içerisindeki partikül miktarı, partikül konsantrasyon 15 g/L'ye kadar arttıkça artmaktadır. Ancak 20 g/L konsantrasyonlu kaplamada, kaplama içerisindeki partikül miktarı azalmıştır. Bunun sebebi kaplama banyosundaki yoğun partikül miktarının topaklanmaya yol açmış olmasıdır.



Şekil 5.2. Elde edilen Ni-B-W/Al₂O₃ kompozit kaplamaların farklı konsantrasyonlardaki SEM kesit görüntüleri: a) 5 g/L, b) 10 g/L, c) 15 g/L ve d) 20 g/L (1000X büyütmede).

Şekil 5.3.'te 15 g/L konsantrasyonlu kaplamanın yüzeyinden EDS ile yapılan elementel haritalama görüntüsü verilmiştir. EDS ile yapılan elementel haritalamada kaplama içerisindeki Ni, B, W, Al ve O elementleri tespit edilmiş ve bunların yüzey boyunca dağılımı gösterilmiştir. Elementel haritalama görüntüsünden de görüldüğü gibi en yoğun element olarak Ni görülmektedir. Al₂O₃ partiküllerin varlığına işaret eden Al ve O elementleri de yüzeyde yoğun bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.3. 15 g/L Al_2O_3 konsantrasyonuna sahip kompozit kaplamanın yüzeyinden alınan elementel haritalama görüntüsü (1000X büyütmede).

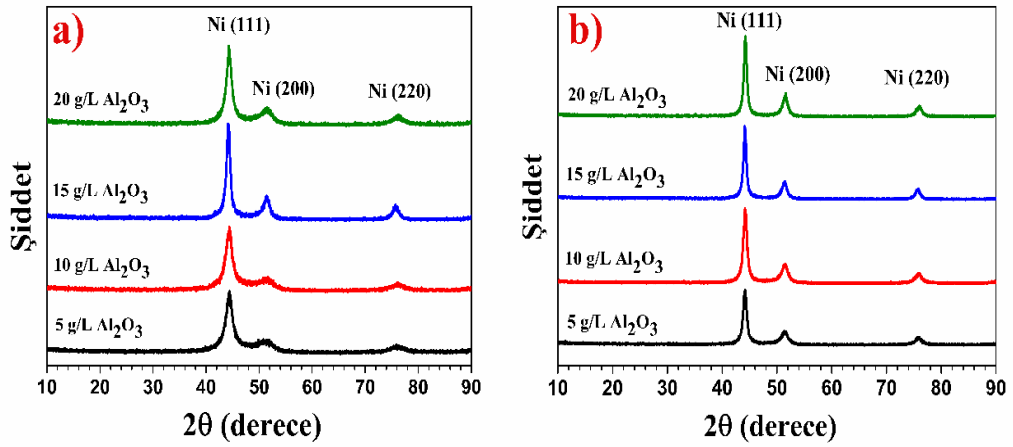
5.2. Kompozit Kaplamaların XRD Analizleri

Şekil 5.4.'te Isıl işlem öncesi ve sonrası elde edilen XRD analizi grafikleri verilmiştir. Grafikleri incelediğimizde tüm kaplamalar için YMK yapıya sahip ve nikelin matris fazının, sırasıyla (111) (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen tipik; $2\theta \cong 44^\circ$, 51° ve 76° 'de tepe pikleri vermiştir. Ancak ısıtısız numunelerde (Şekil 5.4a), nikelin farklı düzlemlerine ait bu piklerin şiddetinde farklılıklar görülmektedir. Kaplama içerisindeki partikül miktarı arttıkça yapıdaki amorflikten kristaline geçiş miktarı da artmıştır. Kaplama içerisindeki partiküller çekirdeklenme alanları oluşturmuştur, bu da nikelin düzlemlerinde tercihli yönelmesine yol açmıştır.

Şekil 5.4b'de kaplamaların ısıtısız işlem sonrası XRD analiz sonuçları verilmiştir. Isıl işlem sonrası amorf/kristalin karışımı olan yapı büyük bir oranda kristaline dönüşmüştür. Ayrıca, partikül konsantrasyonu arttıkça nikelin (111) düzlemindeki şiddeti partiküllerin çekirdekleyici görevi üstlenmesinden kaynaklı artmıştır.

Ayrıca $400^\circ C$ 'den sonra yapılan ısıtısız işlemlerde ($450^\circ C$ 'de) amorf yapıdan kristalin yapıya bir faz dönüşümü olduğu ve tane sınırlarının olduğu birkaç çalışmada

belirtilmiştir. Isıl işlem sıcaklığının 450 °C'ye çıkarılması genel olarak yapılan çalışmalarda sertliklerde bariz azalmaların olduğu bildirilmiştir. Bunun nedenin ise ısıtma işlem sıcaklığının 450 °C'ye çıkarılması ile kaplamadaki tane irileşmesini artırdığı ve buna bağlı olarak sertlik değerlerinde düşüşlerin gözlemlendiği bildirilmiştir [100, 101]. Isıl işlem sıcaklığının daha da arttırılması halinde (450 °C üzerinde) tane büyümesini daha da teşvik edecektir ve daha düşük sertlik ve aşınma değerlerine sahip kaplamalar ile sonuçlanacaktır [102, 103].



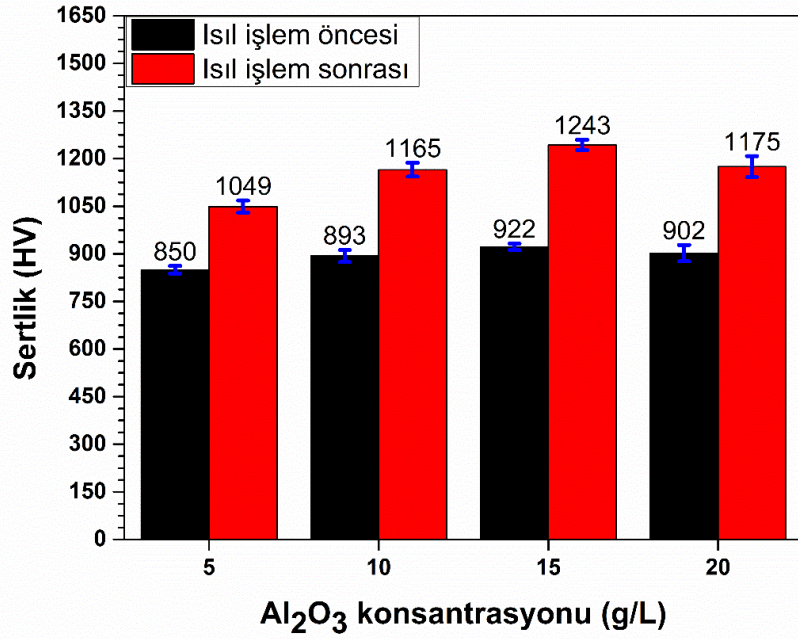
Şekil 5.4. Ni-B-W/Al₂O₃ kompozit kaplamaya ait XRD grafiği: a) ısıtma işlem öncesi, b) ısıtma işlem sonrası.

5.3. Kompozit Kaplamaların Sertliklerinin İncelenmesi

Kaplamaların ısıtma işlem öncesi ve sonrası elde edilen sertlik değerleri Şekil 5.5.'te verilmiştir. Isıl işlem öncesi sertlik değerleri 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L ve 20 g/L Al₂O₃ konsantrasyona sahip kaplamalar için sırasıyla 850±12 HV, 893±19 HV, 922±10 HV ve 902±26 HV olarak ölçülmüştür. Isıl işlem sonrası sertlik değerleri ise 5, 10, 15 ve 20 g/L Al₂O₃ konsantrasyona sahip kaplamalar için sırasıyla 1049±19 HV, 1165±22 HV, 1243±16 HV ve 1175±33 HV olarak ölçülmüştür. En yüksek sertliğe sahip kaplama hem ısıtma işlem öncesi hem de ısıtma işlem sonrası 15 g/L Al₂O₃ konsantrasyona sahip kaplamada ölçülmüştür. Yaklaşık olarak ısıtma işlem sonrası 15 g/L Al₂O₃ konsantrasyona sahip kaplamanın sertliği %34,81 artış göstermiştir. Partikül konsantrasyonu arttıkça kaplamaların sertliğinde de artış görülmüştür, ancak 20 g/L konsantrasyonlu kaplamada sertlikte artış olmamış, aksine bir düşüş meydana

gelmiştir. Bunun sebebi kaplamadaki partiküllerin topaklanması ve bu topaklanmalar sonucunda homojen bir kaplama yapısının oluşmamasıdır.

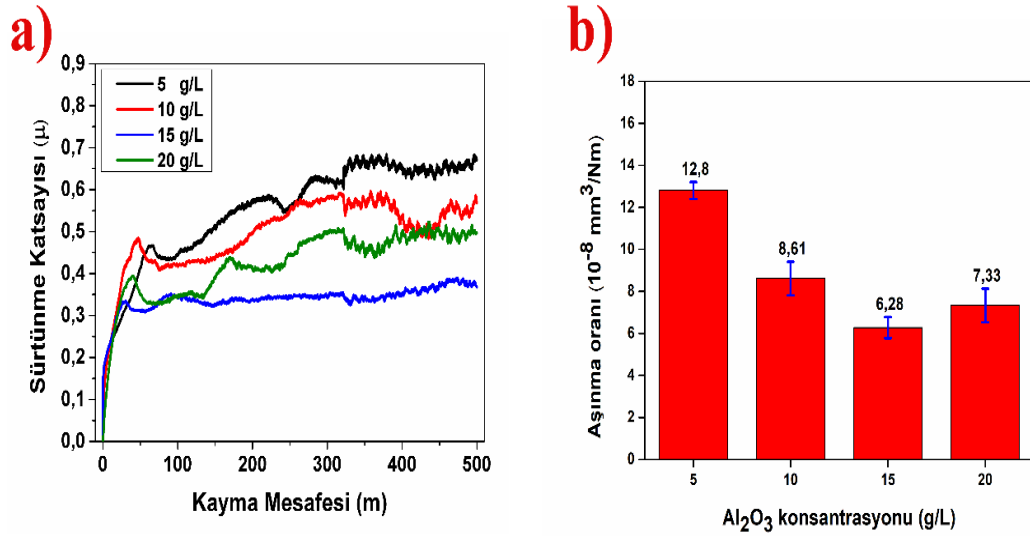
Ni-B-W/ Al_2O_3 kompozit kaplamaların sertliğinin artışı üç ana mekanizma ile açıklanabilir. İlki B veya W'nın tane inceltici etkisidir. W [104–106] veya B [107] YMK yapıya sahip Ni ile birikmesi nedeniyle tane boyutunu incelttiği bildirilmiştir. Ayrıca W'nın, nispeten yüksek sertliği ve 3410°C 'lik yüksek erime noktası göz önüne alındığında mekanik ve termal özellikleri desteklediğine inanılmaktadır. Küçük tanelerin dislokasyon hareketlerini engellediği ve sertliği arttırdığı Hall-Petch bağıntısı ile ilişkisidir. İkinci olarak sertlikteki artış partikül sertleşmesi mekanizması ile açıklanabilir. Yapıya takviye fazı olarak eklenen Al_2O_3 'ün doğrudan dış yüklerin taşınmasına yardımcı olması ile ilişkilidir. Bu durumda yük hem matris hem de partiküller tarafından taşınmaktadır. Sertlik artışı, partiküllerin matrisi desteklemesi ve deformasyona karşı oluşturduğu direnç ile elde edilir. Ayrıca oksitler veya karbürler gibi sert partiküller, sert bir metal matris içinde uygun şekilde dağıtılsa, özellikle mekanik özelliklerinin, çok daha iyi olacağı iyi bilinmektedir. Son olarak artan sertliğe ana katkı muhtemelen dispersiyon sertleşmesi ile ilişkilidir. Bu durumda matris yükü taşır ve küçük partiküller dislokasyon hareketini etkin bir şekilde engeller [86, 107, 108]. Tüm bu sertlik artış mekanizmalarının felsefesi dislokasyonların hareketinin geciktirilmesiyle ilişkilidir.



Şekil 5.5. Ni-B-W/Al₂O₃ kompozit kaplamaların ısıtıl işlem öncesi ve sonrası Al₂O₃ konsantrasyonuna bağlı Vickers sertlik değerleri (HV).

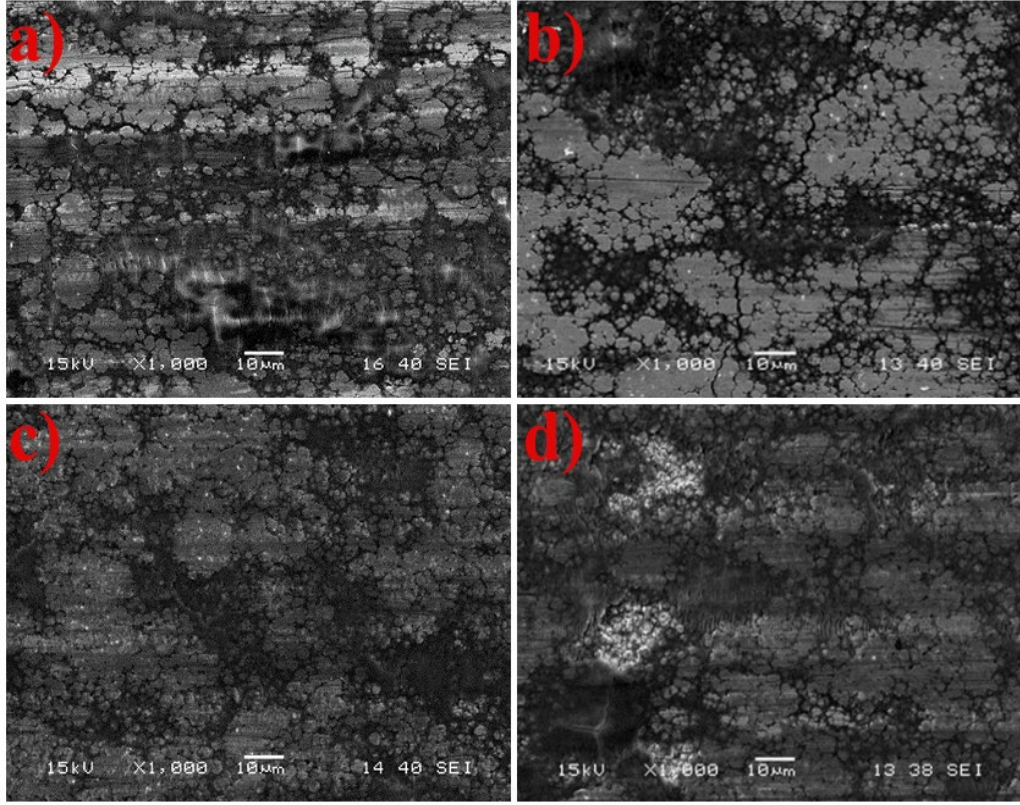
5.4. Sürtünme ve Aşınma Analizleri

Isıl işlem sonrası aşınma testine maruz kalan Ni-B-W/Al₂O₃ kompozit kaplamalara numunelere ait sürtünme katsayısı ve aşınma oranları Şekil 5.6.'da verilmiştir. Aşınma oranları Al₂O₃ konsantrasyonuna bağlı olarak 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L ve 20 g/L'de sırasıyla 12.8, 8.61, 6.28 ve 7.33 x10⁻⁸ mm³/Nm, kararlı sürtünme katsayısı değerleri ise sırasıyla 0.64, 0.56, 0.34 ve 0.49 μ olarak ölçülmüştür. En düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranı değerleri 15 g/L Al₂O₃ konsantrasyonuna sahip kompozit kaplamada elde edilmiştir. Partikül konsantrasyonu 5, 10 ve 20 g/L olan numunelerde ilk 300 metre boyunca kararsız bir sürtünme katsayısı eğrisi görülmüştür. Ancak 15 g/L konsantrasyonlu kaplamada 100 metrenin sonunda sürtünme katsayısı kararlı gelmiştir. Buradaki kararsızlığın nedeninin arayüzeyde sürekli kendini yenileyen kararsız oksit tabakaları olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar göstermiştir ki optimum partikül konsantrasyonu 15 g/L olan kaplamada en iyi sürtünme ve aşınma dayanımı görülmüştür.



Şekil 5.6. Isıl işleme tabii tutulan Ni-B-W/ Al_2O_3 kompozit kaplamaların a) sürtünme katsayısı, b) aşınma oranı, grafikleri.

Dört farklı partikül konsantrasyonu ile üretilen Ni-B-W/ Al_2O_3 kompozit kaplamaların aşınma sonrası yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.7.'de verilmiştir. Şekil 5.7a'da 5 g/L Al_2O_3 konsantrasyonlu kaplamanın aşınma yüzeyi verilmiştir. Bu kaplamada yüksek oranda çatlak ve plastik deformasyon çizgileri görülmektedir. 5 g/L konsantrasyonlu kaplamada sertliğin düşük olması dolayısıyla üzerine gelen yükü taşıyamamıştır bunu sonucunda çatlaklar ve plastik deformasyon meydana gelmiştir. 10 g/L'de ise (Şekil 5.7b) yüzeyde yine çatlaklar ve plastik deformasyon izleri görülmektedir ancak 5 g/L ile karşılaştırıldığında bir iyileşme görülmektedir. Al_2O_3 konsantrasyonu 15 g/L olduğunda ise (Şekil 5.7c) aşınma yüzeyinde çatlak ve plastik deformasyon izleri görülmemiştir. Yalnızca karnabahar yapısının yükselti yerlerinde tıraşlanmalar meydana gelmiş, genel olarak kararlı bir aşınma yüzeyi görülmüştür. Konsantrasyon 20 g/L'ye arttırıldığında ise (Şekil 5.7d) aşınma yüzeyinde çatlaklar ve delaminasyonlar meydana gelmiştir. Aşınma yüzeyleri ile sertlik, sürtünme katsayısı ve aşınma oranları arasında bir uyumluluk görülmüştür. Bu sonuçlara bakıldığında en uygun partikül konsantrasyonu miktarı 15 g/L olduğu söylenebilir.



Şekil 5.7. Isıl işlem sonrası aşınma testi yapılan kompozit kaplamaların SEM ile alınan aşınma yüzey görüntüleri (1000X büyütmede): a) 5 g/L, b) 10 g/L, c) 15 g/L, d) 20 g/L.

BÖLÜM 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Farklı konsantrasyonlarda Al_2O_3 içeren kompozit kaplamalar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Kompozit kaplamaların mekanik ve tribolojik davranışları karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- a) Ni-B-W/ Al_2O_3 kompozit kaplamalardan alınan yüzey (SEM) görüntüleri incelendiğinde en yoğun ve homojen partikül miktarı 15 g/L konsantrasyona sahip kaplamada elde edilmiştir. Ayrıca Al_2O_3 konsantrasyonun artmasıyla kompozit kaplamalarda hakim olan karnabahar yapısı yerine nodüler yapıya bırakmıştır. SEM ile alınan kesit görüntülerinde 15 g/L konsantrasyon için 23,4 μm kaplama kalınlığı ile en iyi yapı elde edilmiştir.
- b) Isıl işlemten sonra amorf/kristalin karışımı olan yapı büyük bir oranda kristaline dönüşmüştür. Ayrıca, partikül konsantrasyonu arttıkça nikelin (111) düzlemindeki şiddeti partiküllerin çekirdekleyici görevi üstlenmesinden kaynaklı artmıştır.
- c) En yüksek sertliğe sahip kaplama hem ısıtıl işlem öncesi (922 ± 10 HV) hem de ısıtıl işlem sonrası (1243 ± 16 HV) 15 g/L Al_2O_3 konsantrasyona sahip kaplamada ölçülmüştür. Yaklaşık olarak ısıtıl işlem sonrası 15 g/L Al_2O_3 konsantrasyona sahip kaplamanın sertliği %34,81 artış göstermiştir.
- d) Dört farklı Al_2O_3 miktarı içeren kaplamalarda sürtünme katsayısı ve aşınma davranışı açısından karşılaştırıldığında 15 g/L ye kadar Al_2O_3 miktarı arttıkça kaplamanın tribolojik özelliklerinde artış görülmüştür. Ancak konsantrasyon 20 g/L çıkarıldığında sertlikte düşüş, sürtünme katsayısı ve aşınma oranında artış görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda en uygun partikül konsantrasyonun 15 g/L olduğu görülmüştür.

6.2. Öneriler

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar için öneriler şu şekildedir;

- a) Elde edilen kompozit kaplamaların korozyon özellikleri çalışılabilir.
- b) Farklı akım yöntemleri kullanılarak (DC, PRC) kompozit kaplamaların tribolojik özelliklerinin geliştirilmesi için çalışılabilir.
- c) Isıl işlem sıcaklıkları hakkında daha detaylı çalışmalar yapılabilir.
- d) Farklı takviye elemanları kullanılarak çeşitli kompozit kaplamalar geliştirilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Mulone A, Hildenbrand J, Klement U., Electrodeposition: three steps towards sustainability. Trans Inst Met Finish., 98, 2020.
- [2] Steffani C, Meltzer M., Electrodeposited tungsten-nickel-boron: A replacement for hexavalent chromium. Livermore, CA, 1995.
- [3] Shakoor R, Waware U, Ali K, Kahraman R, Popelka A, Yusuf M, *et al.*, Novel Electrodeposited Ni-B/Y₂O₃ Composite Coatings with Improved Properties. Coatings., 7: 161, 2017.
- [4] He T, He Y, Li H, Su Z, Fan Y, He Z., Fabrication of Ni-W-B₄C composite coatings and evaluation of its micro-hardness and corrosion resistance properties. Ceram Int., 44: 9188–9193, 2018.
- [5] Ali K, Narayana S, Shakoor RA, Okonkwo PC, Yusuf MM, Alashraf A, *et al.*, Synthesis and Performance Evaluation of Pulse Electrodeposited Ni-AlN Nanocomposite Coatings. Scanning., 2018: 1–13, 2018.
- [6] Khazrayie MA, Aghdam ASR., Characterization of Ni-W/MWCNT nanocomposite layers formed by pulsed electrochemical deposition. Prot Met Phys Chem Surfaces., 47: 63–67, 2011.
- [7] Li H, He Y, Fan Y, Xu W, Yang Q., Pulse electrodeposition and corrosion behavior of Ni–W/MWCNT nanocomposite coatings. RSC Adv., 5: 68890–68899, 2015.
- [8] Sribalaji M, Asiq Rahman OS, Arun Kumar P, Suresh Babu K, Wasekar NP, Sundararajan G, *et al.*, Role of Silicon Carbide in Phase-Evolution and Oxidation Behaviors of Pulse Electrodeposited Nickel-Tungsten Coating. Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci., 48: 501–512, 2017.
- [9] Wasekar NP, Latha SM, Ramakrishna M, Rao DS, Sundararajan G., Pulsed electrodeposition and mechanical properties of Ni-W/SiC nano-composite coatings. Mater Des., 112: 140–150, 2016.
- [10] Li B, Zhang W, Zhang W, Huan Y., Preparation of Ni-W/SiC nanocomposite coatings by electrochemical deposition. J Alloys Compd., 702: 38–50, 2017.

- [11] Singh S, Sribalaji M, Wasekar NP, Joshi S, Sundararajan G, Singh R, *et al.*, Microstructural, phase evolution and corrosion properties of silicon carbide reinforced pulse electrodeposited nickel-tungsten composite coatings. *Appl Surf Sci.*, 364: 264–272, 2016.
- [12] Wang Y, Zhou Q, Li K, Zhong Q, Bui QB., Preparation of Ni-W-SiO₂ nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance. *Ceram Int.*, 41: 79–84, 2015.
- [13] Sassi W, Dhouibi L, Berçot P, Rezrazi M., The effect of SiO₂ nanoparticles dispersion on physico-chemical properties of modified Ni-W nanocomposite coatings. *Appl Surf Sci.*, 324: 369–379, 2015.
- [14] Cardinal MF, Castro PA, Baxi J, Liang H, Williams FJ., Characterization and frictional behavior of nanostructured Ni–W–MoS₂ composite coatings. *Surf Coatings Technol.*, 204: 85–90, 2009.
- [15] Gyawali G, Tripathi K, Joshi B, Lee SW., Mechanical and tribological properties of Ni-W-TiB₂ composite coatings. *J Alloys Compd.*, 721: 757–763, 2017.
- [16] Arunsunai Kumar K, Paruthimal Kalaigann G, Muralidharan VS., Enhanced corrosion resistance of Ni-W alloy with inclusion of TiN nanoparticles by electrodeposition method. *Trans Inst Met Finish.*, 91: 202–206, 2013.
- [17] Karslioglu R, Akbulut H., Comparison microstructure and sliding wear properties of nickel-cobalt/CNT composite coatings by DC, PC and PRC current electrodeposition. *Appl Surf Sci.*, 353: 615–627, 2015.
- [18] Hosseini MG, Ahmadiyeh S, Rasooli A, Khameneh-asl S., Pulse Plating of Ni-W-B Coating and Study of Its Corrosion and Wear Resistance. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.*, 50: 5510–5524, 2019.
- [19] Palaniappa M, Roy M., Plating and Tribology. *Surf Eng Enhanc Perform against Wear.*, 9783709101: 193–227, 2013.
- [20] Kanani, N., *Electroplating- Basic Principles, Processes and Practice*. Elsevier Science, 87-140, 2004.
- [21] Straffelini G., *Surface Engineering for Tribology*. Springer Tracts Mech Eng., 11: 201–235, 2015.
- [22] Pinto G, Silva F, Porteiro J, Míguez J, Baptista A., Numerical Simulation Applied to PVD Reactors: An Overview. *Coatings*, 8: 410, 2018.
- [23] Pattankude BG, Balwan AR., A review on coating process. *Int Res J Eng Technol.*, 7980, 2008.

- [24] Holmberg K, Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering. Elsevier, 2009.
- [25] Mandich N V., Surface preparation of metals prior to plating: part 1. Met Finish., 101: 8–22, 2003.
- [26] Berk, V., Yüzey İşlemler Teknolojileri 1, Elektrokimya Sanayi, 4-42, İstanbul, 2004.
- [27] Annual Book of ASTM Standards: Standard Practice for Preparation of Low-Carbon Steel for Electroplating, 2014.
- [28] Alp A., Kaplama öncesi yüzey hazırlama ve elektrolitik metal kaplama: Çelik yüzeylerin kaplanması. Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi: Zonguldak, 36–68, 2006.
- [29] Agarwala RC, Agarwala V., Electroless alloy/composite coatings: A review. Sadhana - Acad Proc Eng Sci., 28: 475–493, 2003.
- [30] Yli-Pentti A., Electroplating and Electroless Plating. In Comprehensive Materials Processing., Elsevier 277–306, 2014.
- [31] Raub C., The history of electroplating. Met Plat Patination., 284–290, 1993.
- [32] Wells DA., Ivison A.M., T. Blakeman., The science of common things ; a familiar explanation of the first principles of physical science. For schools, families, and young students. / Illustrated with numerous engravings., New York: 2011.
- [33] Lefrou C, Fabry P, Poignet J-C., Electrochemistry: the basics, with examples. Springer Science & Business Media., 1–50, 2012.
- [34] Giurlani W, Zangari G, Gambinossi F, Passaponti M, Salvietti E, Di Benedetto F, *et al.*, Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development. Coatings., 8: 260, 2018.
- [35] Zangari G., Fundamentals of electrodeposition. In: Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. Elsevier 141–160, 2018.
- [36] Bayraktar Y., Endüstriyel metal kaplama teknikleri, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1998.
- [37] Gu C-D, Zhang T-Y., Electroplating. In: Encyclopedia of Tribology. Springer US: Boston, MA, 946–951, 2013.
- [38] O. G. Palanna., Engineering Chemistry. Tata McGraw-Hill Education, 2009.

- [39] Paunovic M, Schlesinger M., Fundamentals of Electrochemical Deposition. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006.
- [40] Gamburg YD, Zangari G., Introduction to Electrodeposition: Basic Terms and Fundamental Concepts. In: Theory and Practice of Metal Electrodeposition. Springer New York: New York, NY, 1–25, 2011.
- [41] Nur Athirah Mazli W, Afnan Ahmad M, Samsuri S., Nucleation. In: Synthesis Methods and Crystallization. IntechOpen., 2020.
- [42] Kanani N., Electrodeposition Considered at the Atomistic Level. In: Electroplating. Elsevier., 141–177, 2004.
- [43] <https://nptel.ac.in/content/storage2/courses/113101003/downloads/partIII/module2.pdf>., Erişim Tarihi: 10.10.2021.
- [44] Campbell FC., Elements of Metallurgy and Engineering Alloys. ASM International 2008.
- [45] Fornari CI, Fornari G, Rappl PH de O, Abramof E, Travalho J dos S., Monte Carlo Simulation of Epitaxial Growth. Epitaxy., 2018.
- [46] www.microchemicals.com/downloads/application_notes.html., Erişim Tarihi: 15.11.2021 .
- [47] Blum W, Vinal GW., The Definition of Polarization, Overvoltage and Decomposition Potential. Trans Electrochem Soc., 66: 359, 1934.
- [48] http://gpnuapada.in/wp-content/uploads/2020/05/UTILISATION_ELECTRIC_TRACTION.pdf., Erişim Tarihi: 15.12.2021 .
- [49] Kumar S, Pande S, Verma P., Factor Effecting Electro-Deposition Process. Int J Curr Eng Technol., 5: 1–4, 2015.
- [50] Odetola P, Popoola P, Popoola O, DavidDelpor., Parametric Variables in Electro-deposition of Composite Coatings. Electrodepos Compos Mater., 2016.
- [51] Güler ES., Effects of Electroplating Characteristics on the Coating Properties. Electrodeposition of composite Materials., 27-37. 2016.
- [52] Wang J, Lei W, Deng Y, Xue Z, Qian H, Liu W, *et al.*, Effect of current density on microstructure and corrosion resistance of Ni-graphene oxide composite coating electrodeposited under supercritical carbon dioxide. Surf Coatings Technol., 358: 765–774, 2019.
- [53] Xia F, Tian J, Wang W, He Y., Effect of plating parameters on the properties of pulse electrodeposited Ni–TiN thin films. Ceram Int., 42: 13268–13272, 2016.

- [54] Li Y, Jiang H, Huang W, Tian H., Effects of peak current density on the mechanical properties of nanocrystalline Ni–Co alloys produced by pulse electrodeposition. *Appl Surf Sci.*, 254: 6865–6869, 2008.
- [55] Alizadeh M, Cheshmpish A., Electrodeposition of Ni-Mo/Al₂O₃ nano-composite coatings at various deposition current densities. *Appl Surf Sci.*, 466: 433–440, 2019.
- [56] Rashidi AM, Amadeh A., Effect of Electroplating Parameters on Microstructure of Nanocrystalline Nickel Coatings. *J Mater Sci Technol.*, 26: 82–86, 2010.
- [57] Jabbar A, Yasin G, Khan WQ, Anwar MY, Korai RM, Nizam MN, *et al.*, Electrochemical deposition of nickel graphene composite coatings: effect of deposition temperature on its surface morphology and corrosion resistance. *RSC Adv.*, 7: 31100–31109, 2017.
- [58] Mousavi R, Deflorian F, Bahrololoom ME., Morphology, Hardness, and Wear Properties of Ni-Base Composite Coating Containing Al Particle. *Coatings.*, 10: 346, 2020.
- [59] Rai PK, Gupta A., Investigation of surface characteristics and effect of electrodeposition parameters on nickel-based composite coating. *Mater Today Proc.*, 44: 1079–1085, 2021.
- [60] Sancakoğlu O., A New Approach In-Situ Codeposition of Composite Coatings. *Electrodepos Compos Mater.*, 2016.
- [61] Low CTJ, Wills RGA, Walsh FC., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surf Coatings Technol.*, 201: 371–383, 2006.
- [62] Buelens C, Celis JP, Roos JR., Electrochemical aspects of the codeposition of gold and copper with inert particles. *J Appl Electrochem* 1983 134., 13: 541–548, 1983.
- [63] Bostani B, Parvini Ahmadi N, Yazdani S., Manufacturing of functionally graded Ni–ZrO₂ composite coating controlled by stirring rate of the electroplating bath., 32: 495–500, 2016.
- [64] Malatji N, Popoola PAI., Tribological and Corrosion Performance of Electrodeposited Nickel Composite Coatings. *Electrodepos Compos Mater.*, 2016.
- [65] Sen R, Das S, Das K., Effect of stirring rate on the microstructure and microhardness of Ni–CeO₂ nanocomposite coating and investigation of the corrosion property. *Surf Coatings Technol.*, 205: 3847–3855, 2011.

- [66] Xue YJ, Zhu D, Zhao F., Electrodeposition and mechanical properties of Ni–La₂O₃ nanocomposites. *J Mater Sci* 2004 3912., 39: 4063–4066, 2004.
- [67] MANDICH, N.V. pH, Hydrogen evolution & their significance in electroplating operations. *Plating and surface finishing.*, 89.1: 54-58, 2002.
- [68] <https://www.research.colostate.edu/wp-content/uploads/2018/11/ZetaPotential-Introduction-in-30min-Malvern.pdf>., Erişim Tarihi: 05.01.2022.
- [69] Watson SW., Electrochemical Study of SiC Particle Occlusion during Nickel Electrodeposition. *J Electrochem Soc.*, 140: 2235–2238, 1993.
- [70] Sharma A, Das S, Das K., Pulse Electrodeposition of Lead-Free Tin-Based Composites for Microelectronic Packaging. *Electrodepos Compos Mater.*, 2016.
- [71] Popov, K., Grgur, B., & Djokić SS., FUNDAMENTAL ASPECTS OF ELECTROMETALLURGY. Kluwer Academic Publishers: New York, 2002.
- [72] Mohammadi SH, A AM, Ravishankar R., Effect of surfactants on the electrodeposited nickel composite coatings. *Int J Tech Res Appl.*, 3: 398–406,.
- [73] https://tr.wikipedia.org/wiki/Yüzey_aktif_madde., Erişim Tarihi: 02.02.2022 .
- [74] Lekka M., Electrochemical Deposition of Composite Coatings. In: *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Elsevier., 54–67, 2018.
- [75] Torabinejad V, Aliofkhazraei M, Assareh S, Allahyarzadeh MH, Rouhaghdam AS., Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review. *J Alloys Compd.*, 691: 841–859, 2017.
- [76] Pingale AD, Owhal A, Belgamwar SU, Rathore JS., Effect of Current on the Characteristics of CuNi-G Nanocomposite Coatings Developed by DC, PC and PRC Electrodeposition. *JOM.*, 73: 4299–4308, 2021.
- [77] Chandrasekar MS, Pushpavanam M., Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. *Electrochim Acta.*, 53: 3313–3322, 2008.
- [78] Detor AJ, Schuh CA., Tailoring and patterning the grain size of nanocrystalline alloys. *Acta Mater.*, 55: 371–379, 2007.
- [79] Karimzadeh A, Aliofkhazraei M, Walsh FC., A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications. *Surf Coatings Technol.*, 372: 463–498, 2019.
- [80] https://en.wikipedia.org/wiki/Periodic_table., Erişim Tarihi: 10.02.2022.

- [81] Chawla N, Chawla KK., Metal matrix composites. Springer New York., 2013.
- [82] Şahin Y., Kompozit Malzemelere Giriş. Seçkin Yayıncılık: Ankara., 2006.
- [83] Wang Y, Wang SJ, Shu X, Gao W, Lu W, Yan B., Preparation and property of sol-enhanced Ni-B-TiO₂ nano-composite coatings. J Alloys Compd., 617: 472–478, 2014.
- [84] Krishnaveni K, Narayanan TSNS, Seshadri SK., Corrosion resistance of electrodeposited Ni-B and Ni-B-Si₃N₄ composite coatings. J Alloys Compd., 480: 765–770, 2009.
- [85] Krishnaveni K, Sankara Narayanan TSN, Seshadri SK., Electrodeposited Ni-B-Si₃N₄ composite coating: Preparation and evaluation of its characteristic properties. J Alloys Compd., 466: 412–420, 2008.
- [86] Shakoor RA, Kahraman R, Waware U, Wang Y, Gao W., Properties of electrodeposited Ni-B-Al₂O₃ composite coatings. Mater Des., 64: 127–135, 2014.
- [87] Kahraman R, Shakoor RA, Waware US, Wang Y, Gao W., Synthesis and properties of electrodeposited Ni-B-CeO₂ composite coatings. In AES-ATEMA International Conference Series - Advances and Trends in Engineering Materials and their Applications., 41–50, 2014.
- [88] Kaya B, Gulmez T, Demirkol M., Study on the Electroless Ni-B Nano-Composite Coatings. AIP Conf Proc., 1127: 62, 2009.
- [89] Shakoor RA, Kahraman R, Waware US, Wang Y, Gao W., Properties of electrodeposited Ni-B-ZrO₂ composite coatings. Int J Electrochem Sci., 10: 2110–2119, 2015.
- [90] Bahgat Radwan A, Shakoor RA, Popelka A., Improvement in properties of Ni-B coatings by the addition of mixed oxide nanoparticles. Int J Electrochem Sci., 10: 7548–7562, 2015.
- [91] Allahyarzadeh MH, Aliofkhazraei M, Rezvanian AR, Torabinejad V, Sabour Rouhaghdam AR., Ni-W electrodeposited coatings: Characterization, properties and applications. Surf Coatings Technol., 307: 978–1010, 2016.
- [92] Allahyarzadeh MH, Aliofkhazraei M, Rouhaghdam ARRS, Torabinejad V., Electrodeposition of Ni-W-Al₂O₃ nanocomposite coating with functionally graded microstructure. J Alloys Compd., 666: 217–226, 2016.
- [93] Wasekar NP, Latha SM, Ramakrishna M, Rao DS, Sundararajan G., Pulsed electrodeposition and mechanical properties of Ni-W/SiC nano-composite coatings. Mater Des., 112: 140–150, 2016.

- [94] Sheu HH, Huang PC, Tsai LC, Hou KH., Effects of plating parameters on the Ni-P-Al₂O₃ composite coatings prepared by pulse and direct current plating. *Surf Coatings Technol.*, 235: 529–535, 2013.
- [95] Alexis J, Etcheverry B, Beguin JD, Bonino JP., Structure, morphology and mechanical properties of electrodeposited composite coatings Ni-P/SiC. *Mater Chem Phys.*, 120: 244–250, 2010.
- [96] Jaleel MA, Gurji EZ., The Microstructure Properties of Ni-W Alloy Electrodeposition. *Al-Nahrain J Eng Sci.*, 21: 82, 2018.
- [97] Ahmadiyeh S, Rasooli A, Hosseini MG., Corrosion and Wear Study of Ni-W-B/WC Composite Coatings Electroplated by Pulse Plating. *Adv Eng Mater.*, 22: 2000426, 2020.
- [98] Ilie N, Hilton TJ, Heintze SD, Hickel R, Watts DC, Silikas N, *et al.*, Academy of Dental Materials guidance—Resin composites: Part I—Mechanical properties. *Dent Mater.*, 33: 880–894, 2017.
- [99] http://www.biophysics.fais.uj.edu.pl/documents/7122345/142105785/Nanoindentation+-+different+indenter+types.pdf?fbclid=IwAR3MH5vMaJS_o6DpAH_Q3KUHVw4JjBA2nMPoOaOjo6vN78QnJEX_Su27QqA., Erişim Tarihi: 20.02.2022.
- [100] Aydeniz AI, Gökseml A, Dil G, Muhaffel F, Calli C, Yüksel B., Electroless Ni-B-W coatings for improving hardness, wear and corrosion resistance. *Mater Technol.*, 47: 803–806, 2013.
- [101] Eraslan, S., Akımsız Ni-B kaplama sistemlerine W ilavesinin kaplama özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [102] Graef G, Anderson K, Groza J, Palazoglu A., Phase evolution in electrodeposited Ni-W-B alloy. *Mater Sci Eng B.*, 41: 253–257, 1996.
- [103] Mukhopadhyay A, Barman TK, Sahoo P., Effect of Heat Treatment on the Characteristics of Electroless Ni-B, Ni-B-W and Ni-B-Mo Coatings. *Mater Today Proc.*, 5: 3306–3315, 2018.
- [104] Yamasaki T, Schlossmacher P, Ehrlich K, Ogino Y., Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization. *Nanostructured Mater.*, 10: 375–388, 1998.
- [105] Younes O, Zhu L, Rosenberg Y, Shacham-Diamand Y, Gileadi E., Electroplating of Amorphous Thin Films of Tungsten/Nickel Alloys. *Langmuir.*, 17: 8270–8275, 2001.

- [106] Itoh K, Wang F, Watanabe T., Relationship between the crystallographic structure of electrodeposited Ni-W alloy film and its thermal equilibrium diagram. *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst Met.*, 65: 1023–1028, 2001.
- [107] Lee KH, Chang D, Kwon SC., Properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-B alloy films. *Electrochim Acta.*, 50: 4538–4543, 2005.
- [108] Nagai T, Hodouchi K, Matsubara H., Relationship between film composition and microhardness of electrodeposited Ni-W-B films prepared using a citrate-glycinate bath. *Surf Coatings Technol.*, 253: 109–114, 2014.
- [109] Kumar, K.A., Kalaigan, G.P., Muralidharan V.S., Direct and pulse current electrodeposition of Ni-W-TiO₂ nanocomposite coatings. *Ceramics International.*, 39: 2827-2834 2013.
- [110] Radwan, A.B., Shakoor R.A., Aluminum nitride (AlN) reinforced electrodeposited Ni-B nanocomposite coatings. *Ceramics International*, 46: 9863-9871, 2020.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Abdullah ÖZTÜRK

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2022
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2019
Ön Lisans	Sakarya Üniversitesi / Sakarya Meslek Yüksekokulu/ Makine	2015
Lise	Fatih Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi / Makine Teknolojisi	2012

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2018	Asaş Alüminyum Sanayi ve Ticaret A.Ş.	Mühendislik Stajı
2014	Arif Filiz Makine Mühendislik (Jupa Asansör)	Makine Teknikeri Stajyeri
2012	1.Ana Bakım Merkezi Komutanlığı	Makine Teknisyeni Stajyeri

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1. Ni-BW Kaplamalarında W Konsantrasyonun Sertlik ve Aşınma Özelliklerine Etkisi

HOBİLER

Yüzmek, teknoloji, araştırma ve gözlem.

