

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PULSE ELEKTROLİTİK YÖNTEMİYLE Nİ-CO KOMPOZİT
KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE TRİBOLOJİK DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malik AKYÜZ

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet UYSAL**

Ocak 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PULSE ELEKTROLİTİK YÖNTEMİYLE Nİ-CO KOMPOZİT
KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE TRİBOLOJİK DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malik AKYÜZ

Enstitü Anabilim Dalı

**: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 26/01/2022 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.

Malik AKYÜZ

26.01.2022

TEŞEKKÜR

Beni yetiştiren, bugünlere gelmem de çok büyük katkıları olan ailemin tüm fertlerine ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim eşim ve çocuklarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında bana her türlü imkânı sağlayan danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet UYSAL'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Akademik çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Arş.Gör. Erhan DURU'ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bana yardımcı olan Öğr. Gör. Erdem KILIÇASLAN ve Öğr. Gör. Murat KAZANCI'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
YÜZEY KAPLAMA METOTLARI.....	5
2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Kaplama.....	6
2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Kaplama.....	8
2.3. Mikro-Ark Oksidasyon (MAO) Kaplama.....	9
2.4. Sol-Jel Kaplama.....	11
2.5. Termal Sprey Kaplama.....	12
2.5.1. Yüksek hızlı oksı-yakıt kaplama (HVOF).....	12
2.5.2. Plazma spreı kaplama.....	13
2.5.3. Soğuk spreı kaplama.....	15
2.5.4. Sıcak spreı kaplama.....	16
2.5.5. Ark tel spreı kaplama	17
2.6. Elektrolitik Kaplamalar.....	18
2.6.1. Elektrolitik kaplama prensıpleri.....	19
2.6.2. Elektrolitik kaplamayı etkileyen faktörler.....	21

2.6.3. Elektrolitik kaplamaların uygulama alanları.....	21
2.7. Akımsız Kaplamalar.....	22
2.7.1. Akımsız kaplamaların özellikleri.....	23
2.8. Akımlı Kaplamalar.....	24
2.8.1. Akımlı kompozit kaplamalar.....	26
2.8.2. Akımlı nikel kaplamalar.....	28
2.8.2.1. Akımlı nikel kaplama uygulama alanları.....	29
2.8.3. Akımlı nikel kobalt kaplamalar	30
2.8.3.1. Akımlı nikel kobalt kaplama uygulama alanları.....	31
2.8.4. Pulse akım (PC) yöntemiyle kaplama.....	32
2.8.4.1. PC tekniklerinin kavramları.....	34
2.8.4.2. PC tekniklerinin avantajları.....	35
2.8.4.3. PC tekniklerinin dezavantajları.....	35
2.8.4.4. PC tekniklerinin teknolojik uygulamaları.....	35
 BÖLÜM 3.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
3.1. Altılığın Hazırlanması.....	37
3.2. Kaplamaların Üretimi.....	38
3.3. Metalografik İşlemler.....	39
3.4. Karakterizasyon İşlemleri.....	39
 BÖLÜM 4.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	40
4.1. Pulse Akımlı Ni-Co-GO Kompozit Kaplamalar.....	40
4.2. Kompozit Kaplamaların XRD Karakterizasyonu.....	41
4.3. Kompozit Kaplamaların Raman Analizi.....	43
4.4. Kompozit Kaplamaların Mekanik Analizi.....	43

BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	49
5.1. Sonuçlar.....	49
5.2. Öneriler.....	50
KAYNAKÇA.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	53



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AC	: Alternatif Akım
Co	: Kobalt
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	: Doğru Akım
GO	: Grafen oksit
HV	: Vickers Sertlik
HVAF	: Yüksek Hızlı Hava Yakıtı
HVOF	: Yüksek Hızda Oksi Yakıt Püskürtme
MAO	: Mikro-Ark oksidasyon kaplama
mN	: Mili Newton
Ni	: Nikel
NiCo1	: 25 mg/L GO içeren kompozit kaplama
NiCo2	: 50 mg/L GO içeren kompozit kaplama
NiCo3	: 100 mg/L GO içeren kompozit kaplama
NiCo4	: 200 mg/L GO içeren kompozit kaplama
PC	: Kesikli Akım Yöntemi
PRC	: Ters Kesikli Akım Yöntemi
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	: Silisyum Karbür
XRD	: X-ışınları difraksiyonu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Bir elektrokaplama hücresinin temel düzenlemesinin şematik gösterimi [1].....	3
Şekil 2.1.	Bir fiziksel buhar biriktirme (PVD) makinesinin şematik görünümü [5].....	7
Şekil 2.2.	Basit bir CVD operasyon şeması.....	8
Şekil 2.3.	Oksidasyon (MAO) işleminin mikro arkının şematik görünümü [6]	10
Şekil 2.4.	Çözelti hazırlığından son katı yapıya kadar şematik sol-jel kaplama işlemi [6]	11
Şekil 2.5.	Yüksek hızlı bir oksji-yakıt (HVOF) kaplama sisteminin şematik gösterimi [5].....	13
Şekil 2.6.	Şematik plazma sprej kaplama gösterimi [6]	14
Şekil 2.7.	Soğuk sprej kaplama işleminin şematik bir görünümü [6]	16
Şekil 2.8.	Sıcak sprej kaplama tekniğinin ve kurulumunun şematik görünümü [6].....	17
Şekil 2.9.	Şematik ark teli sprej kaplama kurulumu ve çalışma mekanizması [6].....	18
Şekil 2.10.	Elektrokaplamanın basit şematik gösterimi [8].....	20
Şekil 2.11.	Elektrikli çift katman [8].....	21
Şekil 2.12.	Akımlı ve akımsız kaplama uygulamasında kaplama farkı [5].....	23
Şekil 2.13.	Tipik darbe akımı dalga biçimi [19].....	33
Şekil 4.1.	FESEM’ de incelenen farklı GO konsantrasyonunda biriken Ni-Co-GO kaplamanın yüzey morfolojilerinin görüntüleri a)25mg/L b)50mg/L c)100mg/L d)200mg/L	41
Şekil 4.2.	Banyoda farklı GO konsantrasyonunda biriktirilen Ni-Co-GO kaplamasının XRD modeli	42

Şekil 4.3.	Banyoda farklı GO konsantrasyonunda biriken Ni-Co-GO kaplamasının Raman Analizi	43
Şekil 4.4.	Banyoda farklı GO konsantrasyonunda biriken Ni-Co-GO kaplamasının sertlik ve elastik modül değerleri	44
Şekil 4.5.	Banyoda farklı GO konsantrasyonunda biriken Ni-Co-GO kaplamasının sürtünme katsayısı (a) ve aşınma oranı (b) grafikleri	45
Şekil 4.6.	Çeşitli grafen oksit ile hazırlanan Ni-Co birlikte birikiminin aşınma izinin 3D topografileri a)25mg/L b)50mg/L c)100 mg/L d)200 mg/L	47
Şekil 4.7.	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Ni-Co birlikte biriktirmenin aşınmış yüzeylerinin SEM mikrografları a)25mg/L b)50mg/L c)100 mg/L d)200 mg/L	48

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Akımlı ve akımsız nikel kaplamaların karşılaştırılması [11]	26
Tablo 3.1.	Pulse akımlı Ni-Co-GO kompozit kaplama banyo bileşenleri.....	38



ÖZET

Anahtar kelimeler: Kompozit kaplama, pulse akım

Sert krom kaplamalar, sertlik, korozyon, aşınma ve ısı direnci gibi özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak altı değerlikli kromun elektrodpozisyon sürecinde sulu çözeltilerinde kanserojen, aşındırıcı ve güçlü bir şekilde oksitleyici olan bu çözelti ciddi sağlık, güvenlik ve çevre sorunları meydana getirmektedir. Bu durum sert krom kaplamanın endüstriyel anlamda kullanımını sınırlandırmıştır.

Bu tez çalışmasının amacı sert ve aşınmaya karşı dayanıklı yüzey uygulaması olan sert krom kaplamaya alternatif olan Ni-Co ve Ni-Co esaslı kompozit malzemelerin pulse akımlı kaplama yöntemi ile elde edilmesi amaçlanmıştır. Tez çalışmasında Ni-Co ve farklı konsantrasyonlarda ilave edilen GO kompozitli kaplamaların spesifik uygulamalar için geliştirilmesi amaçlanmıştır. Böylece yüksek sertlik ve aşınma dayanımı özelliklerine sahip kaplamalar elde edilerek sert krom kaplamaya alternatif bir kaplama yöntemi geliştirmek hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasında pulse akımlı Ni-Co banyosuna sırasıyla 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L GO ilave edilen kompozit kaplamalar üretilmiştir. Üretilen kaplamaların yüzey morfolojisi ve kesit görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile faz analizleri ise X-ışınları difraksiyonu (XRD) metodu kullanılarak karakterize edilmiştir. Kaplamaların aşınma değerleri ball on disc yöntemiyle, sertlik değerleri ise nano-sertlik sistemi ile belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda en düşük aşınma oranı ve en yüksek sertlik değeri 100 mg/L GO kompozit ilaveli kaplamada belirlenmiştir.

PRODUCTION OF NI-CO COMPOSITE COATINGS BY PULSE ELECTROLYTIC METHOD AND INVESTIGATION OF TRIBOLOGICAL BEHAVIOR

SUMMARY

Keywords: Composite coating, pulse current

Hard chrome coatings are widely used due to their properties such as hardness, corrosion, wear and heat resistance. However, when hexavalent chromium is electrodeposited, this solution, which is carcinogenic, corrosive, and extremely oxidizing in its aqueous solutions, causes major health, safety and environmental issues. Hard chrome plating's industrial use is limited as a result of this circumstance.

The goal of this thesis is to develop a pulse current coating process as an alternative to hard chrome plating, which is one of the hard and wear-resistant surface applications, for Ni-Co and Ni-Co based composite materials. In the thesis study, it was aimed to develop Ni-Co and GO composite coatings added at different concentrations for specific applications. Thus, it was aimed to develop an alternative coating method to hard chrome plating by obtaining coatings with high hardness and wear resistance properties.

In this thesis study, composite coatings were produced that were added to the pulse current Ni-Co bath at 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L and 200 mg/L, respectively. The surface morphology and cross-sectional images of the coatings produced were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and phase analysis using X-ray diffraction (XRD) method. The wear values of the coatings were determined by ball on disc method and the hardness values were determined by nano-hardness system. As a result of the analyzes, the lowest wear rate and the highest hardness value were determined in the coating with the addition of 100 mg/L GO composite.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yüzeylere kaplamaların uygulanmasının amacı 19. yüzyılın başlarında elektrokaplamanın keşfinden itibaren çok gelişmiştir. Gelişmenin ötesinde altın, krom, nikel ve diğer metallerin birikmesiyle yüzeylerin görünümü, korozyon, aşınma ve çizilme direnci gibi yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi, iletkenlik, manyetizma, lehimlenebilme yeteneği gibi birçok özellikler nedeniyle kaplamalar modern dünyanın odak noktası haline geldi.

Modern yüzey kaplama yöntemleri arasında akımlı kaplama, akımsız kaplama, kimyasal buhar biriktirme ve püskürtme teknikleri dahil vakum biriktirme, anotlama, soğuk püskürtme ve plazma püskürtme gibi püskürtme kaplamalar sayılabilir. Bu yöntemlerden en yaygın olanı, elektrolitten biriktirme için gerekli iyonları içeren, genellikle sıvı iletken bir ortam kullanılan akımlı ve akımsız kaplamalardır [1].

Metal biriktirme, bir elektron tüketen herhangi bir reaksiyonu ifade eden bir terim olan indirgeme olarak bilinen bir işlemle elde edilir. Metallerin bir elektrolitten birikmesi, metal katyonlar olarak bilinen pozitif yüklü metal iyonları ile meydana gelir ve elektronların alınmasıyla metalik forma indirgenir. Elde edilen elektron miktarı, çözelti içindeki katyonların yükseltgenme durumuna bağlıdır ve bu bir atomun indirgenmek için kazandığı elektron sayısını belirtir. Daha genel olarak oksidasyon durumu, bir atomun diğer atomlarla bağ kurarken kazandığı, kaybettiği veya paylaştığı değerlik elektronlarının sayısını belirtir. Değerlik elektronları, diğer atomlarla bağ oluşturan elektronlardır ve değerlik durumu olası bağların sayısını gösterir. İndirgeme reaksiyonunun anti-tezi, bir elektronun serbest bırakılmasıdır ve oksidasyon (yükseltgenme) olarak bilinir. Oksidasyon işlemleri sırasında atom veya molekülün oksidasyon durumu artar ve daha pozitif hale gelirken, indirgeme sırasında atom veya molekülün oksidasyon durumu azalır ve daha negatif hale gelir. Oksidasyon ve

indirgemenin meydana geldiği yüzeyler sırasıyla anot ve katot olarak bilinir. Yani kısacası yükseltgenmenin gerçekleştiği elektrota anot (+), indirgenmenin meydana geldiği elektrota ise katot (-) adı verilir.

Kompozit kaplamalar, termal püskürtme, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme ve elektrodpozisyon gibi çok çeşitli yöntemlerle üretilir. Basitlik ve düşük maliyet, elektrokimyasal işlemlerin ana avantajlarından. Elektrodpozisyon ile üretilen takviye parçacıklarına sahip kompozit kaplamalar son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilindiği üzere, bu kaplamalar saf metalik ve alaşımlı kaplamalara kıyasla daha yüksek bir korozyon ve aşınma direnci ile daha yüksek bir sertlik sunar. Ni-Fe ve Ni-Co, Ni-P, Ni-W ve Ni-Mo dahil olmak üzere nikel bazlı alaşımlı kaplamalar son yıllarda önemli ölçüde geliştirilmiştir.

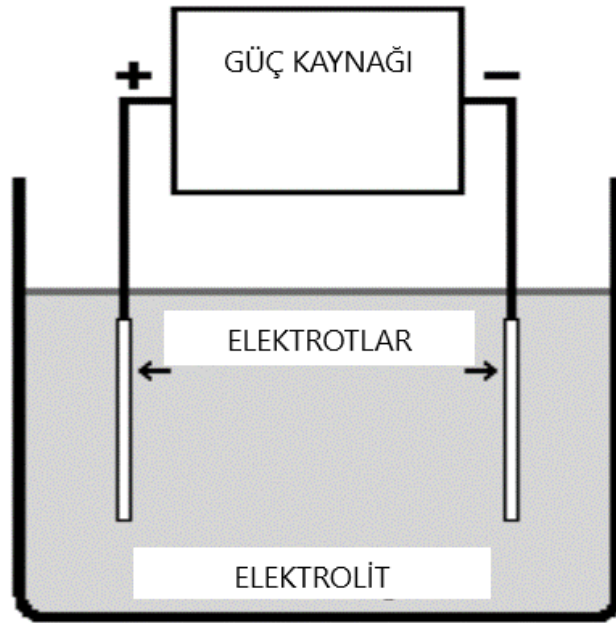
Pulse elektrodpozisyon, kaplama alanında iyi bilinen bir yöntemdir. Doğru akım yerine kullanıldığında, elektrodpozisyonadaki pulse akımı, kristalitlerin arıtılması, gözenekliliğin azaltılması, alt tabakaya daha fazla yapışma, kaplamanın daha düzgün dağılımı ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi gibi çeşitli avantajlara yol açar. Literatürde, pulse elektrodpozisyon ile çok katmanlı alaşımlı kaplamaların uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çok katmanlı kaplamalar, özellik ve kimyasal bileşim açısından alternatif olarak farklı olan çok sayıda katmandan oluşur [1].

Çok katmanlı alaşımlı kaplamalar, tek katmanlı kaplamalara kıyasla uygun mekanik mukavemet, aşınmaya ve korozyon maruziyetine karşı yüksek direnç ve geliştirilmiş elektriksel özellikler ve süneklik gösterir. Metalik kompozitler, özellikle nikel ve kobalt sertlik, korozyon ve aşınma direnci ve yüksek sıcaklık inertliği gibi mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle otomotiv, uzay ve genel mühendislik alanında yüksek ilgi gören kaplamalardır [2].

Nikel, kobalt ve alaşımları kaplama sektöründe birçok uygulamada, benzersiz özellikleri, örneğin manyetiklik, yüksek korozyon direnci, aşınmaya dayanıklı, ısı iletken ve elektrokatalitik özellikler nedeniyle önemli mühendislik malzemeleridir. Özellikle alkali ortamda hidrojen evrim reaksiyonu (HER) elektrokatalizörler olarak

kullanılabilirler. pH, akım yoğunluğu ve sıcaklık, Ni–Co alaşımının mikro yapısını ve mekanik özelliklerini belirgin şekilde etkiler [3].

Elektrokaplama, bir iyonik durumdan, bir akım tarafından sağlanan elektronların beslenmesi yoluyla elde edilen bir yüzeye, genellikle metaller olmak üzere malzemelerin elektriksel indirgenmesidir. Biriktirme, elektrolit olarak bilinen iyonik bir çözelti ve elektrolitin içine daldırılmış ve bir devreyi tamamlamak için bir elektron kaynağına ve güç kaynağına bağlanan iki elektrik iletkeni veya elektrottan oluşan bir elektrolitik hücre içinde gerçekleşir. (Şekil 1.1.)



Şekil 1.1. Bir elektrokaplama hücresinin temel düzenlemesinin şematik gösterimi [1].

Elektrokimyasal kaplamaların kullanım alanları her geçen gün artmaktadır ve bu yöntemle farklı alaşım kaplamaları üretmek mümkündür. Elektrokimyasal kaplamalar endüstriyel malzemelerin aşınma ve korozyon direncini artırmak için kullanılan yaygın bir kaplama yöntemidir. Bu kaplamalar malzeme yüzeyine yüksek sertlik, korozyon ve aşınma mukavemeti kazandırırken aynı zamanda sürtünmeyi önemli ölçüde azaltır. Bu gibi özelliklerden dolayı uzay, madencilik, otomotiv, savunma sanayi ve genel mühendislik alanlarında kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal kaplama yöntemlerinden biri olan pulse current (PC) (kesikli akım) yöntemiyle çelik altlık üzerine Ni-Co kaplamalarının üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra farklı konsantrasyonlarda GO kompozit kaplamalarının üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kaplamaların yüzey morfolojisi ve kristalografik yapısı SEM ve XRD ile incelenmiştir. Kaplamaların mekanik özellikleri, sertlik ve aşınma davranışları yapılan testler sonucunda belirlenmiştir.



BÖLÜM 2. YÜZEY KAPLAMA METOTLARI

Yüzeylere uygulanan kaplama işlemleri 20. yüzyıl boyunca bir sanattan kesin bir bilime dönüşen bir uygulamadır. Kaplamalar mekanik uygulama; galvanik ve elektrolitik kaplama, elektrokimyasal kaplama gibi teknikler; (CVD) kimyasal buhar biriktirme dahil vakum teknikleri ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) püskürtme teknikleri; eloksal kimyasal dönüşüm teknikleri ve sprey boyalar da dahil olmak üzere pek çok farklı yollarla elde edilmiştir. Altın, krom veya diğer metallerin birikmesiyle yüzeylerin estetik görünümünü iyileştirmenin yanı sıra, yüzey kaplamaları bilim ve mühendislikte giderek artan sayıda uygulamada önemli bir rol oynamaktadır.

Kaplamaların uygulanması için en yaygın kullanılan modern yöntem olan elektrokaplama, genellikle bir kimya dalı olarak sınıflandırılan pratik bir Elektrokimya dalıdır. Elektrokaplama, elektrotsuz kaplama ve eloksal parçaları olan Elektrokimya, çözeltideki iyonik türler ile metaller veya yarı iletkenler gibi batırılmış elektron iletkenleri arasında elektrolitler olarak bilinen iletken çözeltilerdeki elektron transfer süreçlerini içeren reaksiyonların incelenmesidir. Elektrokimyada çözeltilerin kullanımı göz önüne alındığında, ıslak kimya terimi genellikle sıvı fazda gerçekleştirilen kimyayı ifade eder. Kimyadaki temele rağmen, elektrokimyasal süreçler ve elektrokimyasal çökelme gibi ürünler de dahil olmak üzere Elektrokimya, kimya, mühendislik, biyoloji ve en önemlisi fiziği içeren çok bileşenli bir bilim olarak var olur.

Galvanik olarak, elektrolitik kaplama, elektronik, hem de makroskopik ve mikroskopik tüm yönleriyle önemli bir unsuru içerir ve özellikle kaplamalar aşınma korozyon direnci ve estetik amaçlı uygulandığı otomotiv sektöründe, içindeki ulaşım gibi kilit sektörlerde önemli bir rol oynamaktadır. Metalik ince filmler yatırma hem elektro ve elektrolitik yöntem her yerine belirli amaçlar ile birbirlerine göre avantajları

ve dezavantajları var. Galvanik elektroform şekillendirme, gibi bir uygulama yüzeyden büyüklüğü ve karmaşıklığı değişebilir dikili bir nesne oluşturmak için kaldırılmış bir yüzey üzerine metal bir film birikimi oluşturur. Özellikle nikel elektrokaplama, nikel iyonlarının metale elektriksel olarak indirgenmesi, birçok kişi tarafından takip edilen nispeten karmaşık olmayan bir süreçtir.

Elektriksiz kaplama, metal iyonlarının metalik forma kimyasal olarak indirgenmesi, karmaşık şeklin iletken olmayan yüzeylerinde birikme kabiliyetinin sıklıkla belirtilen avantajlarına sahip olan bir başka metal film biriktirme aracıdır. Elektrokaplama, çökelpmenin meydana geldiği iletken bir yüzey gerektirir ve bir çökelpme, elektrik alan çizgileri tarafından bir görüş hattında dikte edildiğinden, elektrokaplama kullanarak düzgün çökelpme mümkün değildir [4].

Kaplama işlemleri, sert ve sert etkilere maruz kalan havacılık ve otomotiv endüstrisinden küçük alanlara kadar çeşitli alanlarda yapının belirli bir kısmına veya aşındırıcı ortamlarda kullanılan insan vücudundaki biyomedikal cihazlar ve implantlar vb. alanlarda kullanılan malzemelere koruma sağlar.

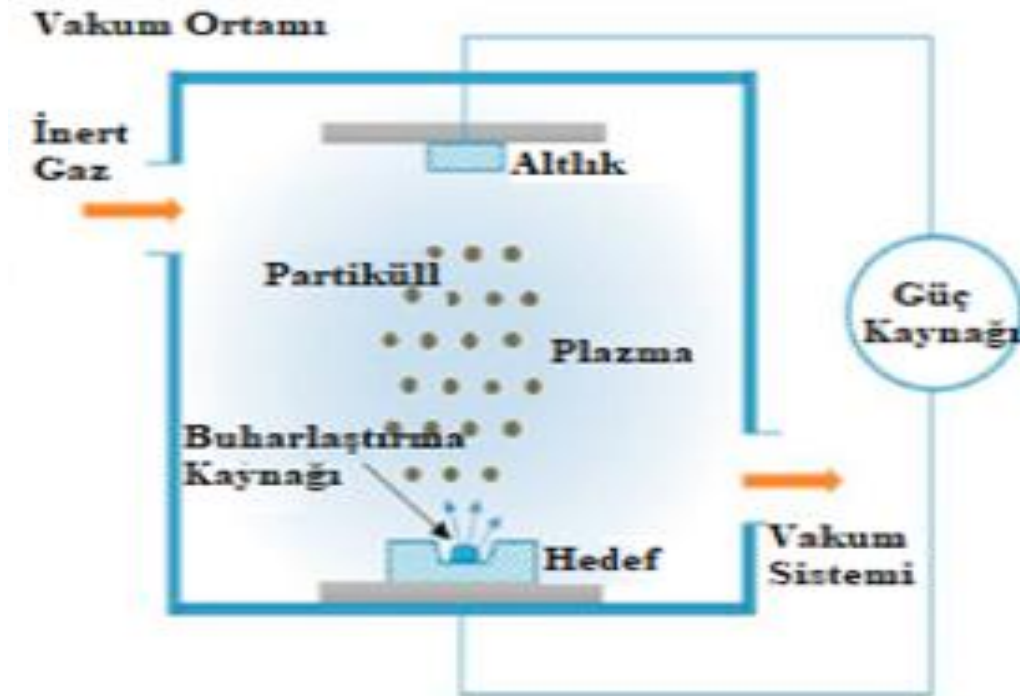
2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Kaplama

PVD süreci, korozyon, aşınma direnci, ince koruyucu filmler ve endüstriyel parçalara estetik görünüm sunmasıyla ünlüdür. Bu yöntemin avantajı, mekanik, korozyon ve kaplama katmanlarının estetik özellikleri talep üzerine ayarlanabilir. Genel olarak, PVD bir süreçtir. Bu, yüksek bir vakumda gerçekleşir ve katı / sıvı maddeler bir buhar fazına aktarılır ve ardından katı ve yoğun bir film oluşturan bir metal buhar yoğunlaşması şeklinde gerçekleşir. En iyi bilinen PVD türleri şunlardır --püskürtme ve buharlaşma. PVD tarafından oluşturulan kaplama tabakaları doğada ince olduğundan, her zaman çok katmanlı kaplamalara ihtiyaç duyulurken, malzeme seçimi dikkatli bir şekilde düşünülmelidir. Dekoratif uygulamalarından farklı olarak birçok PVD kaplı parça yüzeyde aşınmaya neden olan ve kaplama tabakasını kaldıran yüksek bir aşınma oranına maruz kalan bileşenler olarak hizmet eder. Parçaların korozyon direnci özellikleri ve koroziif ortamlara karşı daha duyarlı hale getirir.

Şekil 2.1. farklı elektron ışını PVD makinelerinin şematik bir görünümünü temsil eder. Bu yöntemde, kaplama büyümesine fiziksel bir buharlaşma süreci hakimdir. Bunun için gerekli olan termal enerji buharlaşma, elektron ışını, ısıtma teli, lazer gibi farklı besleme üniteleri tarafından sağlanabilir ışın, moleküler ışın, vb. Bu termal enerji, kaynak malzemenin atomlarını ısıtır. Buharlaşma noktasına kadar katı veya sıvı şeklinde olabilir. Buharlaşmış atomlar bir mesafeye vakum yoluyla Seyahat eder ve alt tabakaya tutunur.

Şekil 2.1. farklı tipteki şematik bir görünümü temsil eder. Elektron ışını PVD makineleri aşındırıcı ortamlara karşı daha hassastır. Bu yöntemde, kaplamanın büyümesi ve buharlaşma süreci fiziksel olarak baskındır.

Buharlaşma için gerekli olan termal enerji, farklı elektron ışını, ısıtma teli, lazer ışını, moleküler ışın vb. gibi besleme üniteleri için gereklidir. Bu termal enerji, katı veya sıvı şeklinde olabilen kaynak malzemenin atomlarını ısıtır ve buharlaşmayı artırır. Buharlaşan atomlar vakumdan bir mesafe kat eder ve yüzey üzerine çöker.

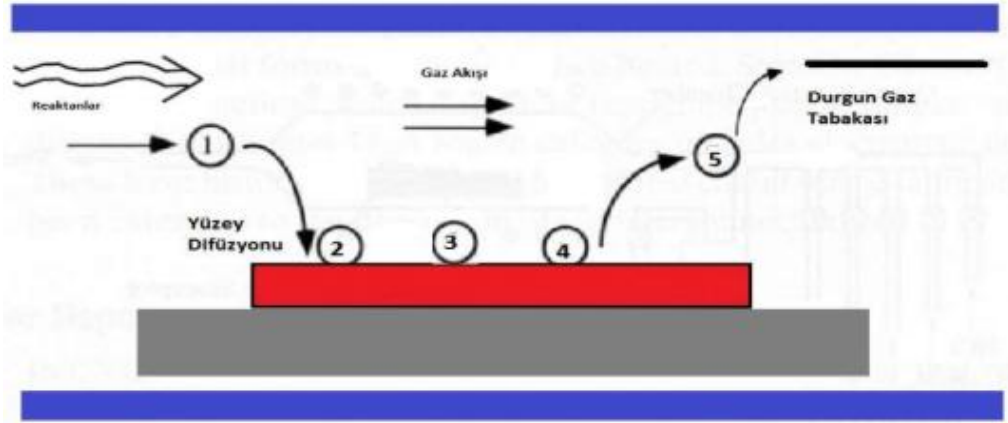


Şekil 2.1. Bir fiziksel buhar biriktirme (PVD) makinesinin şematik görünümü [5].

2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Kaplama

Bir diğer buhar biriktirme türü CVD olarak adlandırılır. Bu işlem yüksek bir vakuma uğrar ve yarı iletkenler endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Herhangi bir alt tabaka üzerindeki kaplama tabakası sağlam, yüksek kalite ve yüksek direnç sağlar. CVD, sürekli temas halindeki mekanik parçalar için kullanılabilir, korozyona ve aşınmaya karşı korunmaya ihtiyaç duyulan yüzeyde kullanılır. Bu işlemde, bir gofret olarak bilinen substrat, malzemenin yüzeyinde bir tabaka bir kimyasal reaksiyonun bir çökeltme oluşturduğu bir dizi uçucu malzeme öncülüne maruz kalacaktır. Bununla birlikte, bu kimyasal reaksiyonların bazı yan ürünleri şunlardır; vakum pompasının sabit hava akımı ile çıkarılır ve haznede kalabilir.

Bir şematik CVD kurulumu Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Buharlaştırılmış CVD malzemeleri sağ taraftan pompalanır ve ısıtıcılar, substratlar ve buharlaşmış malzemeler arasındaki kimyasal reaksiyonu kolaylaştırmak için sıcaklığı yeterince yüksek tutar.



Şekil 2.2. Basit bir CVD operasyon şeması [5].

CVD tekniği, çeşitli formlarda ve formlarda geniş bir malzeme yelpazesi sunar. Örneğin, karbürler, nitritler, oksinitritler, O ve Ge ile Si bileşimi, karbon formlarında florokarbonlar, elmas, polimerler, grafen, lifler / nanofiberler / nanotüpler, Ti ve W.

Ek olarak, bu malzemeler monokristal, polikristal ve amorf gibi farklı mikro yapılar da sağlanabilir.

Ayrıca, polimerlerin CVD'sinin biyomedikal cihaz implantları, devre kartları ve dayanıklı kaygan kaplamalar gibi uygulamalar güvenilir bir süreç olduğu gösterilmiştir.

CVD işlemi, atmosferik basınç CVD, düşük basınçlı CVD ve ultra yüksek vakumlu CVD olmak üzere üç farklı kategoride gerçekleştirilir. Substratın ısıtılmasına, malzemenin özelliklerine dayanan CVD işlemi ve malzemelerin buharlaşmasında kullanılan plazma türleri ile ilgili diğer birçok sınıflandırma vardır.

Diğer sınıflandırma kategorisi genellikle şunları içerir; aerosol destekli CVD, direkt sıvı enjeksiyonlu CVD, plazma destekli CVD, mikrodalga plazma destekli CVD, hibrit fiziksel-kimyasal CVD ve foto-destekli CVD.

PVD'YE göre CVD'NİN avantajları ve dezavantajları uygulamalara dayanmaktadır. CVD sürecinde, alt tabaka, sıcaklığa duyarlı malzemeler için kullanılamayan 900 °C'ye kadar ısıtılır. PVD bu tür malzemeler için bir çözüm sağlar. Öte yandan, CVD daha az avantaja sahiptir.

Sadece ısıtılmış alan kaplanabileceğinden, malzeme atıkları daha çoktur. Bu yeteneği geliştirmek için, tercih edilen alanları seçici olarak ısıtmak için bilgisayar kontrollü lazerler kullanılabilir.

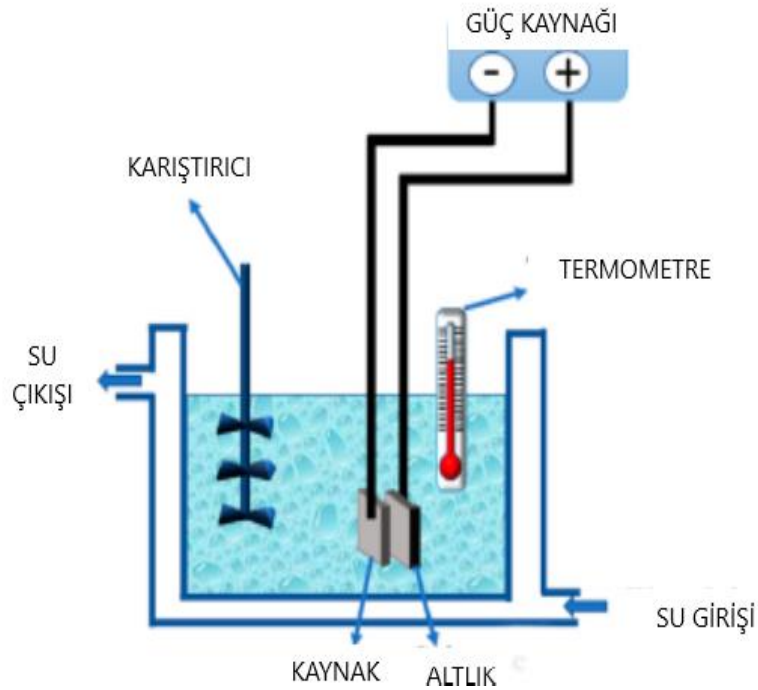
2.3. Mikro-Ark Oksidasyon (MAO) Kaplama

MAO işlemi, kaplamanın bileşimi ile ilgili esnek bir kaplama işlemi olarak bilinir. Sürecin şeması Şekil 2.3.'te gösterilmiştir. Genel olarak, MAO'da yüksek voltaj kullanır.

Anot ve katot arasındaki fark, plazma kanalları olarak mikro yaylar üretmektir. Bu yaylar alt tabakaya çarptığında, mikro yayların yoğunluğuna bağlı olarak yüzeyin bir kısmını eritirler.

Aynı zamanda, plazma kanalları substrat yüzeyinde çalışan elektrolit basıncını serbest bırakır, bu da kaplama malzemelerinin birikmesine yardımcı olur. Elektrolit içindeki mevcut oksijen, oksidasyonun kimyasal reaksiyonu ve substrat malzemelerinin yüzeyinde biriken oksitler sağlar.

Bu işlemin çok yönlülüğü, istenen elemanların ve çalışma elektrolitinde çözünen bir madde olarak bileşiklerin birleştirilmesinin esnekliğinde yatmaktadır. Bugüne kadar, en yaygın olarak MAO ile kaplanmış malzemeler şunlardır; Al, Mg, Ti ve alaşımları. MAO ile muamele edilmiş bir tabakanın Yüksek korozyon direnci en önemli özelliğidir. Ek olarak, gözenekli bir yapı olan bu kaplama tabakası biyomedikal implantlar ve fiksasyonlarda yüksek dayanım sağlar.



Şekil 2.3. Oksidasyon (MAO) işleminin mikro arkının şematik görünümü [6].

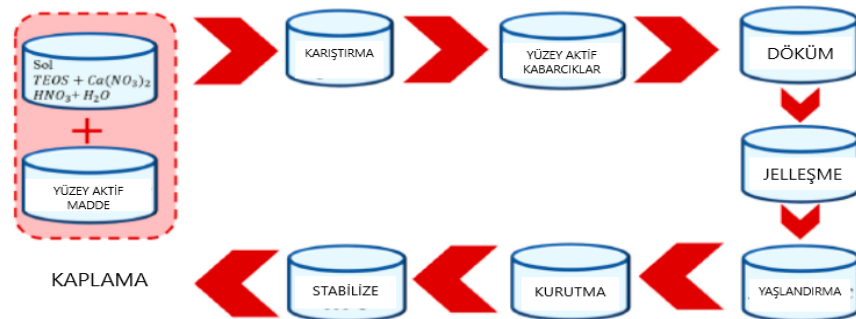
MAO'nun avantajları, yüksek sertlik ve yapışma özelliklerine sahip bir kaplama yüzeyi olabilir. Kaplamanın ilk aşamalarında, katı bir metalik oksit tabakası oluşur ve bariyer iç tabakası adı verilen bir alt tabakayı kaplar. Gözenekli yapı, bu tabakanın üstünde

oluşturulur. 100 mikrometreye kadar ulaşılan bir kalınlığa sahip kaplamada meydana gelir. Bu gözenekli yapı biyo-uygulamalarda artan yüzey yapışmasının nedenidir. Kaplama kalitesini etkileyen parametreler voltaj, akım yoğunluğu, elektrolit tipi, işlem süresi, pulsat akımı ve akım tipi, yani AC veya DC' dir.

2.4. Sol-Jel Kaplama

Sol-jel kaplama, biyomedikal cihazların en başarılı kaplama işlemlerinden biridir. Diğer yandan, sol-jel şunları yapabilir: Korozyon ve iyon salınımı açısından önceden var olan kaplama katmanlarının güçlendirilmesi nedeniyle onun sıvıya nüfuz eden sol-jel, gözenekli kaplama yapılarını veya hasarlı tabakaları kolayca kapatabilir. Kalsiyum çözeltiyi yapmak için etanol/damıtılmış suda çözünmüş fosfor (CaP) öncülleri kullanılır. Çözeltiden bir jel fazı yapmak için hazırlanan karışım çözeltinin sulu kısmını kolaylaştırmak ve viskoziteyi arttırmak için farklı sıcaklıklarda istenilen seviyeye ısıtılır. Sıvı bir çözeltiden bir jel fazına dönüştüren bu faz, sol-jel adını alır. Hazırlandıktan sonra, sabit ve kontrollü hızda parçalar veya cihazlar bir sıcaklıkta sol-jel ortamına batırılır. Bu işlem çok katmanlı bir kaplama veya aynı malzemeden daha kalın kaplama elde etmek için tekrarlanabilir. Ek olarak, kaplanmış numuneler daha hızlı veya daha hızlı kuruması için pişirilebilir. Bir sonraki işlem adımları için kaplama tabakasının yüzeyinde çatlakların kasıtlı olarak kurutulmasını sağlamaktır.

Şekil 2.4. bir sol-jel kaplama işleminin bir örneğinin şemasını temsil eder.



Şekil 2.4. Çözelti hazırlığından son katı yapıya kadar şematik sol-jel kaplama işlemi [6].

Sol-jel işleminin avantajları, kaplama tabakasının yüksek yapışmasını, karmaşık geometriler, kaplama tabakasının bileşiminde esneklik, diğerlerine göre daha düşük maliyet ve benzer kaplama işlemleri kaplama kabiliyetini içerir. Ek olarak, bir substrat olarak iletken bir malzemeye sahip olmaya gerek yoktur. Parçalara aşırı ısıtma veya vakum uygulanmadığı için, alt tabakanın kaplama işlemi sırasında neredeyse el değmemiş gibi görünümü mümkündür. Sol-jel kaplama, aşağıdaki gibi farklı formlarda yapılır; daldırma kaplama, püskürtme ve eğirme şeklindedir.

2.5. Termal Sprey Kaplama

Termal sprey kaplama, bir plazma, elektrik veya bir dizi tasarlanmış malzemeyi eritmek ve eriyiğin üzerine püskürtmek için kimyasal yanma ısı kaynağı kullanılarak koruyucu bir tabaka oluşturmak için yüzeye püskürtülerek uygulanan kaplama tekniğidir. Bu kaplamalar korozyon ve aşınmaya dayanıklı türlerdir. Bu süreçte, çoğunlukla kimyasal yanma veya plazma ile sağlanan bir ısı kaynağı boşaltır, malzemeleri erimiş veya yarı katı faza ısıtır ve yüksek hızda bir jet ile alt tabakaya püskürtülür. Termal sprey kaplama tekniklerinde elde edilen kalınlık, 20 mikrometre ile birkaç milimetre arasındadır ki bu elektrokaplamanın sunduğu kalınlıktan önemli ölçüde daha yüksektir.

Ayrıca termal hammadde olarak kullanılabilecek malzemeler sprej kaplamalar, refrakter metaller ve metal alaşımlarından seramik, plastik ve kompozitlere kadar çeşitlilik gösterir. Bir substratın nispeten yüksek bir yüzey alanını kolaylıkla kaplayabilir. Termal sprej kaplamalar özelliklerine ve proses özelliklerine göre farklı tiplere ayrılmıştır. En çok popüler kategoriler plazma, patlama, sıcak / soğuk, yüksek hızlı hava yakıtı (HVOF), yüksek hızlı oksigaz (HVOF), alev ve tel ark püskürtmedir.

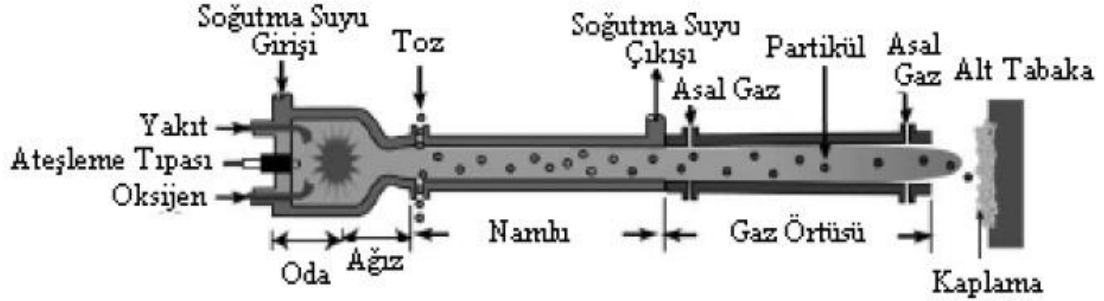
2.5.1. Yüksek hızlı oksijen-yakıt kaplama (HVOF)

Şekil 2.5.'te şematik bir formatta bir HVOF kaplama işlemini temsil etmektedir. Yakıt karışımı asetilen, propan, metan, hidrojen veya doğal gaz ve gaz veya sıvı fazdaki oksijen yüksek basınçlı bir sıcak buhar sağlamak için tasarlanmış bir yanma odasında

mevcuttur. Yanma odası, yanma ürünlerini bir nozüle 1000 m / sn'den daha yüksek hızda bir püskürtme ile bırakır. Yanma sonrası toz halindeki kaplama malzemeleri enjekte edilir.

Bu sıcak jet akımının içinde kısmen erimiş olmak için, meme ucunu terk ederken hızlanırlar. Sıcak jet, yarı katı parçacıkları alt tabakaya doğru iter ve değişen birkaç milimetreye kadar kalınlıkta bir kaplama tabakası oluşturur. Bu işlemin avantajı, kaplama katmanının yüksek yoğunluklu ve alt tabakaya daha iyi yapışırken, kaplama malzemeleri gibi hidroksiapatit (HA), W, Cr, Al, Zr ve bunların oksitleri / karbürleri veya naylon gibi polimerik malzemelerde daha yaygın kullanılır.

HVOF tarafından çok katmanlı bir kaplama sağlanabilir. Kaplama tabakası yüksek hız ve sıcaklığa maruz kalabilen polimerler ve seramikler gibi iletken olmayan yüzeylerde yapılabilir. Bu teknikle yapılan kaplama tabakaları iyi hizmet vermiş ve substratların korozyon-aşınma özelliklerini iyileştirmiştir [6].



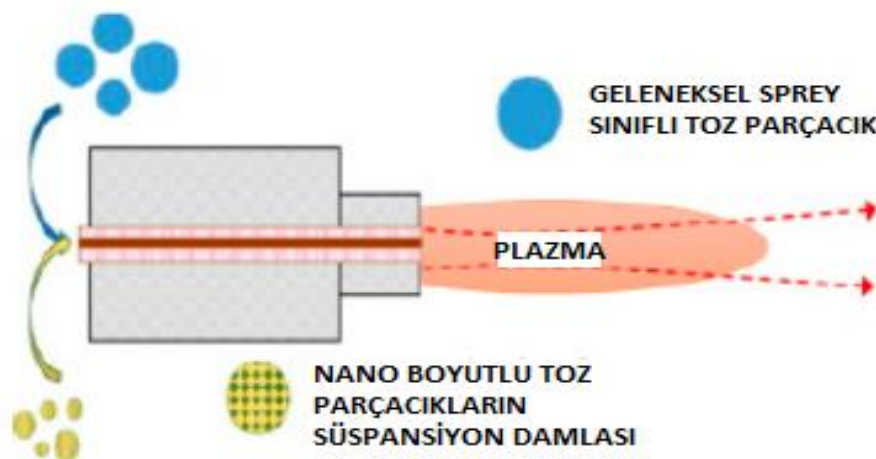
Şekil 2.5. Yüksek hızlı bir oksit-yakıt (HVOF) kaplama sisteminin şematik gösterimi [5].

2.5.2. Plazma sprey kaplama

Şekil 2.6. bir plazma sprey kaplama kurulumunun şematik bir görünümünü göstermektedir. Bu işlem vakum veya atmosferik koşullar altında yapılabilir. Bu işlemde, bir plazma tabancası yüksek sıcaklık sağlar. Refrakter metalleri, seramikleri ve polimerleri kolayca eritebilen DC/indüksiyon plazması (10000 K'ye kadar).

Plazmanın stabilizasyonunda kullanılan malzemeler Gaz, Su veya hibrit plazma olarak bilinen bu ikisinin bir karışımı olabilir. Biriktirilecek malzemeler bu sıcak plazma akışına beslenir ve yüksek sıcaklık hammaddeyi eritir. Yakınsak bir nozulun ucundaki yüksek plazma hızı nedeniyle, erimiş damlacıklar, kaplama kurulumuna karşı alt tabaka üzerinde anında biriktirilir. Bunun esnekliği işlem, toz, bulamaç, süspansiyonlar ve sıvılar gibi farklı hammadde türlerinin kullanımını kolaylaştırır.

Elde edilen kaplama tabakası yüksek korozyon ve aşınma direncine sahiptir ve yüzey gerilimi ve yüksek sıcaklık nedeniyle alt tabakaya yapışır. Önemli bir korozyon ve krom gibi farklı malzemeler üzerinde yapılan birçok çalışmada aşınma direnci artışı bildirilmiştir. Polimerlerin plazma püskürtme kaplaması metal yüzeylerin korozyon koruması, kağıtların antistick kaplamaları için uygulanır ve silindirler, plastik kalıplar, aşınmaya dayanıklı kaplamalar, nem koruma malzemeleri ve elektrik bariyer kaplamaları gibi birçok alanda kullanılır. Öte yandan, vakum plazma püskürtme düşük sıcaklıkta bir işlemdir ve çoğunlukla substratın yüzeyi değiştirmek için atmosferik basınçta reaksiyon gerçekleştiremeyen malzemeler için kullanılır. Vakum plazma püskürtmenin en popüler mühendislik polimerleri ve plastikleri, kauçuklar, metaller ve liflerin uygulanması yüzey modifikasyonudur.



Şekil 2.6. Şematik plazma sprej kaplama gösterimi [6].

2.5.3. Soğuk sprej kaplama

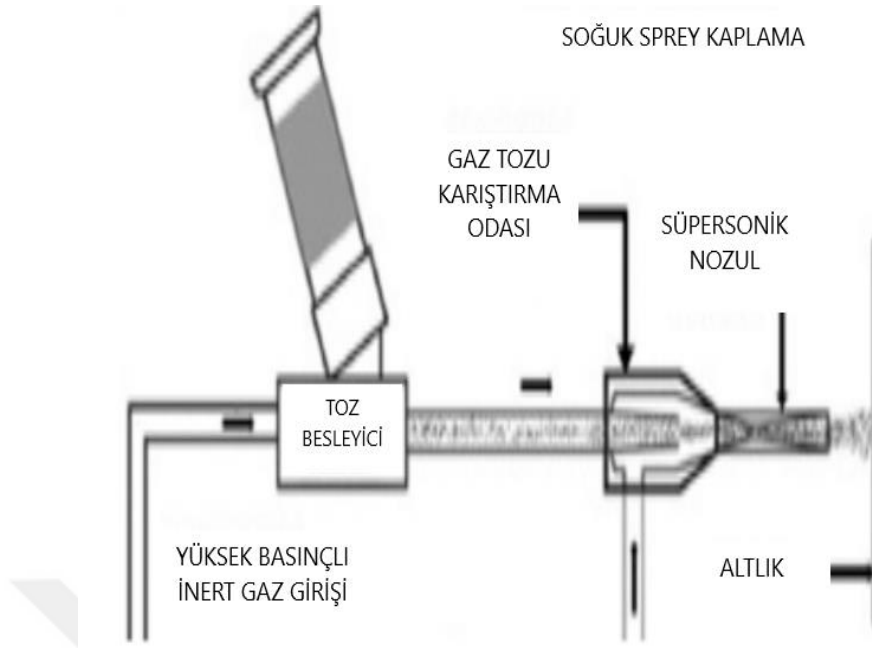
Soğuk sprej kaplama, parçacıkların çarpma ve katı mekaniğine dayanan bir tekniktir. Aksine HVOF ve plazma püskürtme kaplama yöntemleri, bu işlem kaplamayı gerçekleştirmek için yüzeylerde bir ısı kaynağı kullanmaz. Soğuk sprej kaplamanın genel çalışma mekanizması parçacık boyutuna bağlıdır, hedefin sıcaklığı, kaplama parçacıklarının malzeme özellikleri ve kritik bir hız gibi faktörlere bağlıdır. Toz malzemeler, istenen sonucu elde etmek için yüksek hızlı ortamların (helyum ve azot) akışına beslenir.

Parçacık-substrat etkileri gerçekleştiikten sonra, bu enerji parçacıkları ve bağı deforme eder ve onların alt tabakaya tutunmasını sağlar. Bu işlemin bir başka mekanizması, parçacıkların içindeki parçacıkların yüzey penetrasyonu olabilir. Hızlandırılmış parçacıkların yüksek akış hızı kullanılarak, yüzey istenen malzemelerle kaplanır.

En çok kullanılan toz malzemeler çok çeşitli plastik, metal, seramik, kompozitlerden ve metalik alaşımlar oluşur. Ek olarak, en çok çalışılan substrat malzemeleri yumuşak metalleri içerir.

Al ve Cu gibi. Literatürde, W ve Ti gibi bazı sert malzemelerin kaplanması olmuştur. Bazı çalışmalarda, proses verimliliğini artırmak için hızlanan ortamın sıcaklığı artmıştır. Bu işlem ile karşılaştırıldığında basit ve ucuz olmasına rağmen diğer termal püskürtme yöntemleri, çalışma aralığı çok sınırlıdır.

Şekil 2.7.'de soğuk sprej ile muamele edilmiş yüzeylerin ve soğuk sprej kaplama işleminin şematik bir görünümü gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Soğuk sprej kaplama işleminin şematik bir görünümü [6].

2.5.4. Sıcak sprej kaplama

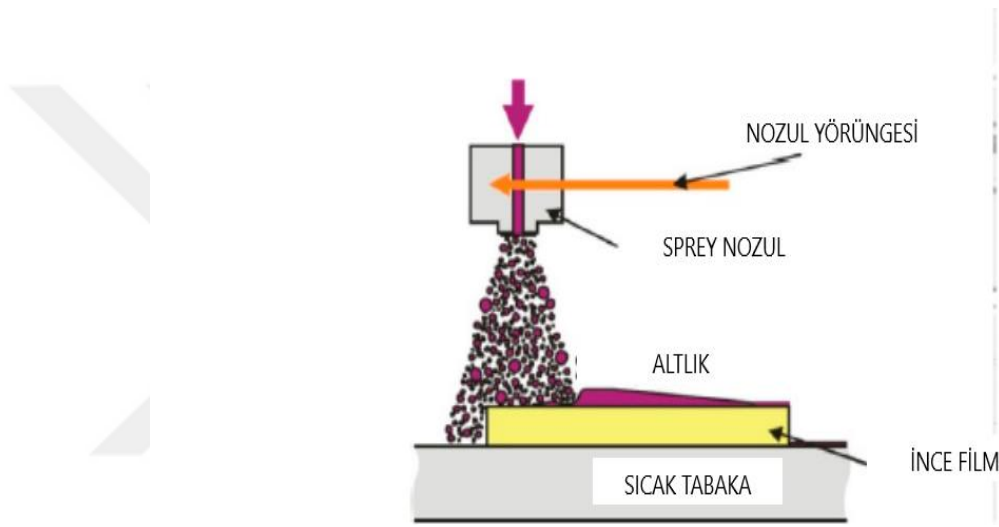
Şekil 2.8. sıcak sprej kaplama yönteminin şematik bir temsilini göstermektedir. Belirtilen soğuk sprej kaplama ile ilgili olarak, düşük çalışma sıcaklığı termal sprejin verimliliğini ve kaplama yöntemleri güvenilirliğini azaltır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklar hammaddeyi eritir ve yeni kimyasal reaksiyonlara neden olur, parçacıkların ve substratların aşırı ısınması nedeniyle oksidasyona veya özelliklerin değişmesine neden olabilir.

Bu sorunun üstesinden gelmek için, sıcak bir sprej kaplama olarak yeni bir teknik tanıtıldı. Bu yanma odasında düşük sıcaklığa sahip HVOF kaplamanın modifikasyonu sıvı karışımına azot verilmesi. Sonuç olarak, bu yöntem soğuk sprej kaplama ve HVOF kaplama arasında bir yerde kategorize edilir ve kaplama işleminin yüksek verimliliğini sağlar.

Bununla birlikte, literatürde bildirildiği gibi, elde edilen kaplama tabakası, diğer iki süreç, düşük sıcaklık ve hızlanan akıştaki oksijenin varlığından kaynaklanmaktadır.

Bunu kullanmanın avantajları yüksek sıcaklıklarda veya yüksek sıcaklıklarda oksidasyona duyarlı malzemelerin kaplanmasında teknolojik artış sağlamaktadır.

Biyo-metal-camlar, Ti ve onun gibi yüksek çalışma sıcaklıklarına dayanamayan malzemeler, alaşımlar, mühendislik plastikleri ve bazı polimerler bu yöntemle kaplanmaktadır.

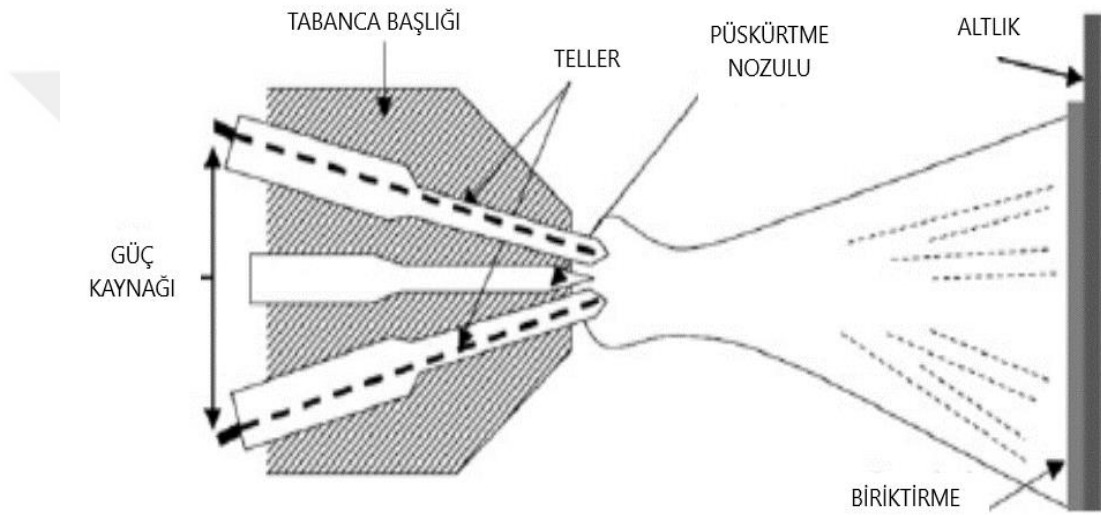


Şekil 2.8. Sıcak sprej kaplama tekniğinin ve kurulumunun şematik görünümü [6].

2.5.5. Ark tel sprej kaplama

Şekil 2.9. ark tel sprej kaplama sisteminin şematik görünümü gösterilmiştir. Bu işlemde, bir DC kaynağı ile şarj edilen iki sarf malzemesi metalik Tel, bir aralarındaki yay, besleme tellerinin eritilmesine neden olur. Bu eritme ürünleri işlem daha sonra verilen Sıkıştırılmış Gaz basınçla hedefe doğru yakınsak bir nozul ucundan pompalanır. Her ne kadar bu işlemin esnekliği birçok metalik alaşımların kullanılmasına izin verse de kaplama katmanları, bu işlem iletken teller ve malzemelerle sınırlıdır. Bu sorunu çözmek için ark tel plazmasının değiştirilmiş bir versiyonu, bir sarf malzemesi teline sahip olarak tanıtıldı.

Sürecin geri kalan adımları aynıdır. Bu yöntem, bir iç yüzey kaplamasının uygulamaları için iyi bilinmektedir örneğin, motor blokları, vb., iç yüzeyler ise tüm blok olarak daha hafif bir metal sunar. Aşınmaya dayanıklı ve korozyona dayanıklı metal alaşımı ile kaplanmıştır. Bu esneklik önemli ölçüde üretim maliyeti azaltabilir. Al, Zn, Mo, Ni ve diğer metalik malzemeler gibi hemen hemen tüm iletken malzemeler, Ni ve Ti alaşımları gibi alaşımlar da bu işlemde hammadde olarak kullanılabilir.



Şekil 2.9. Şematik ark teli spreylama kurulumu ve çalışma mekanizması [6].

2.6. Elektrolitik Kaplamalar

Elektrokaplama işlemleri, teknolojik ve dekoratif uygulamalar arasında değişen metalik kaplamalar çok çeşitli endüstriyel ortamlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrodpozisyon kesinlikle olgun bir teknoloji, yeni kavramlar, yeni uygulamalar, çevre mevzuat ve yeni nesil cihazlar için yeni malzeme gereksinimleri bilimsel araştırma yapmak bu alanda daha çok aktif hale geldi. Bu gözden geçirme çoğunlukla dekoratif ve giyilebilir uygulamalara odaklanmaktadır ve bu sürecin geçmiş bilgisi ile gelecekteki yönü arasında bir köprü oluşturmayı amaçlamaktadır. Hem teorik temeller hem de en çok yaygın pratik uygulamalar metalik ve alaşımlı kaplamalarla daha çok araştırılmaktadır [7].

Elektrolitik çökeltinin kısa bir versiyonu olan elektrodpozisyon, ince bir tabakanın yüzey özelliklerini değiştirmek için farklı bir metalin üstündeki metal kaplanması için geleneksel bir işlemdir. Elektroliz prensibine dayanarak, bir elektrolitten istenen bir malzemenin katyonlarını azaltmak ve bunları kaplamak için elektrik akımı kullanan işlem iletken bir substrat yüzeyine ince bir film olarak uygulanır. Bu kaplama işlemleri korozyon direnci, aşınma ve sürtünmeyi azaltmak, ısı toleransını artırmak ve dekorasyon için uygulanmaktadır. Bu nedenle yüzey bir malzemenin özellikleri uyarlanabilir ve bu sayede çeşitli uygulamalar için yeni malzemeler keşfedilebilir.

2.6.1. Elektrolitik kaplama prensipleri

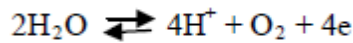
Elektrolit çözeltisi pozitif yüklü nikel iyonları (katyonlar) ve negatif yüklü klorür iyonları içerir (anyonlar). Uygulanan bir harici elektrik alanı altında, katyonlar boşaldıkları katoda göç eder ve metalik nikel olarak biriktirilir.



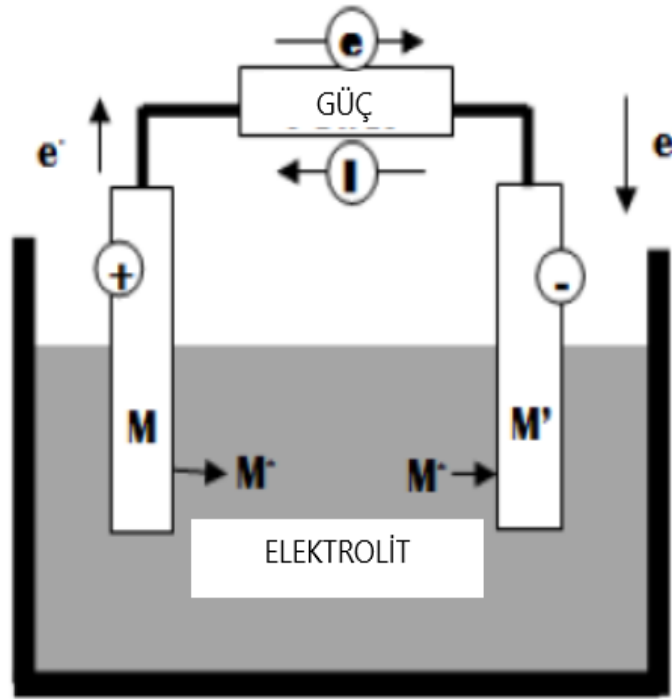
Anottan gelen nikel, elektriksel nötrlüğü korumak için çözelti içinde çözülür.



Genel işlem elektroliz olarak bilinir. Anotta suyun oksidasyonu vardır.



Klorür iyonları elektroliz sırasında miktar olarak değişmeden kalır, ancak Ni^{2+} iyonlarının konsantrasyonu anot olarak asil metal kullanıldığı için H^+ iyonlarının azalması ve zamanla artacaktır.



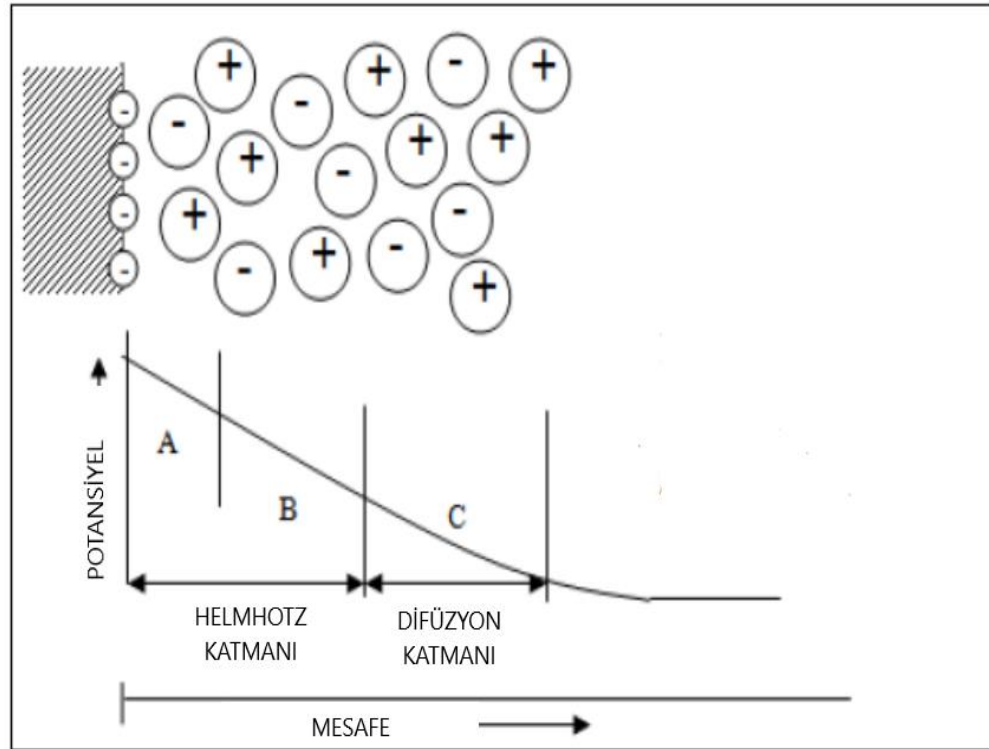
Şekil 2.10. Elektrokaplamanın basit şematik gösterimi [8].

Uygulanan bir potansiyelin etkisi altında, elektrot yüzeyine yakın iyonların yeniden düzenlenmesi, bir elektrik ile sonuçlanır. Helmholtz çift katman olarak adlandırılan Çift Katman, ardından bir difüzyon tabakasının oluşumu (Şekil 2.11.)

İşleyiş aşağıdaki gibidir:

- Migrasyon-çözeltideki hidratlı metal iyonları, difüzyon ve konveksiyonun yanı sıra etkilenmiş akım.
- Elektron transferi- katot yüzeyinde, hidratlı bir metal iyonu, dağınık çift tabakaya girer. Hidratlı iyonun su molekülleri hizalanır. Daha sonra metal iyonları Helmholtz çift katmanına girer.
- Kurutulmuş iyon nötralize edilir ve katot yüzeyinde adsorbe edilir.
- Emilen atom daha sonra katot yüzeyindeki büyüme noktasına göç eder veya dağılır.

Alt tabaka üzerindeki elektroliz tabakasının kalınlığı, kaplamanın süresi ile belirlenir.



Şekil 2.11. Elektrikli çift katman [8].

2.6.2. Elektrolitik kaplamayı etkileyen faktörler

- Akım yoğunluğu
- Çözeltilerdeki anyonların veya katyonların doğası
- Banyo bileşimi ve sıcaklığı
- Çözelti konsantrasyonu
- Güç kaynağı akım dalga formu
- Safsızlıkların varlığı
- Substrat yüzeyinin fiziksel ve kimyasal yapısı

2.6.3. Elektrolitik kaplamanın uygulama alanları

Elektrolitik kaplama uygulamaları aşağıdaki dört ana kategoride gruplandırılabilir:

- Dekorasyon: Daha pahalı bir metali geliştirmek için bir taban metal yüzeyine kaplamak. Örneğin; mücevher, mobilya parçaları, inşaat donanımı ve sofradır.

- Koruma: Otomobil parçalarının ve ev parçalarının krom kaplaması gibi korozyona dayanıklı kaplamalar. Örneğin; ev aletleri, somunlar, vidalar ve elektrikli bileşenler.
- Şekil verme: Örneğin; elekler, kuru tıraş makinesi kafaları, kayıt damgaları, kalıplar ve kalıpların imalatı.
- Geliştirme: Geliştirilmiş elektriksel ve termal iletkenlik, lehimlenebilirlik, yansıtıcılığa sahip kaplamalar. Örneğin; baskılı devre ve elektrik kontakları, MEMS için Mikro parça üretimi [8].

2.7. Akımsız Kaplamalar

Akımsız kaplama kimyası, yüzey mühendisliği, metal kaplama vb. alanlarda önde gelen büyüme alanlarından biri olarak ortaya çıkmıştır ve yüzde on beşin üzerinde bir oranda büyüyeceği tahmin edilmektedir. Bu kaplama kimyasının büyüme oranı bu alanda çalışmalara yönelmeyi artırmıştır. Akımsız kaplamalar giderek daha fazla kullanıldıkları fizikokimyasal ve mekanik özellikler nedeniyle benzersizdir.

Akımsız kaplamayı kullanılabilir kılan özelliklerden bazıları şunlardır:

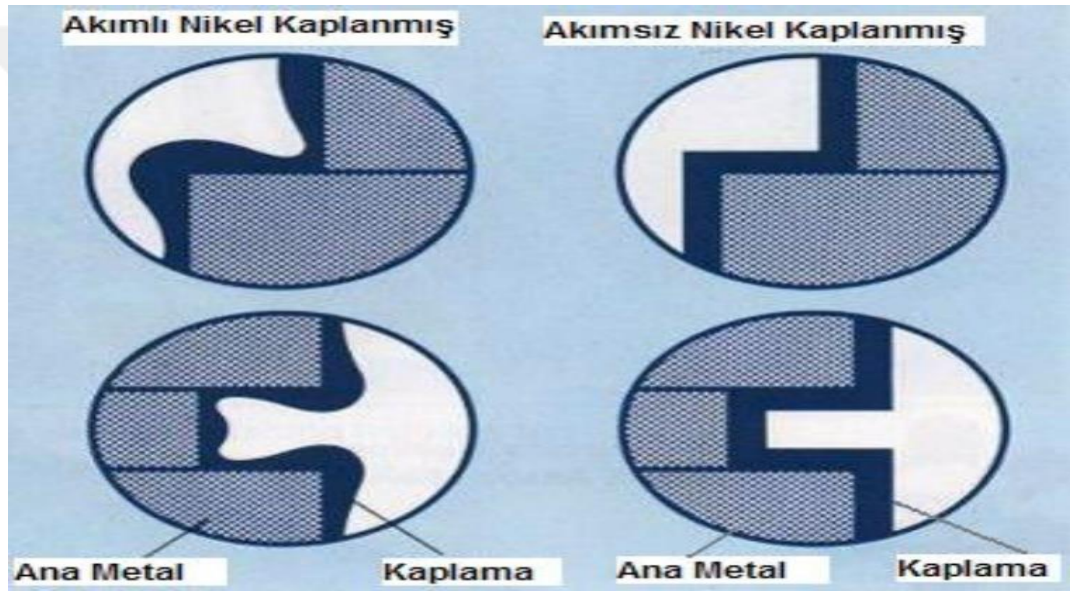
- Tekdüzelik (ünformluk)
- Mükemmel korozyon direnci
- Aşınma ve aşınma direnci
- Lehimlenebilirlik
- Yüksek sertlik
- Amorf, mikrokristalin birikinti
- Düşük sürtünme katsayısı
- Yüksek yansıtma
- Direnç
- Manyetik özellikler

Akımsız kaplamanın çoğu uygulaması aşınma ve korozyon direncine dayanır.

Bununla birlikte, ısıma gibi karakteristik, savunma ve havacılık uygulamalarında büyük bir potansiyele sahiptir [9].

Akımsız kaplamalar akımlı kaplamalara göre mekanik ve fiziksel özelliklerinden farklı olarak kaplama kabiliyeti açısından birçok üstünlüğe sahiptir.

Akımsız kaplama tekniğinde, kaplanacak parçanın şekli nasıl olursa olsun homojen kaplama kalınlığını yakalamak mümkündür. Özel uygulamaları karşılayacak şekilde kaplama kompozisyonunun değiştirilmesiyle istenilen özellikte kaplamalar geliştirilebilmektedir.



Şekil 2.12. Akımlı ve akımsız kaplama uygulamasında kaplama farkı [5].

2.7.1. Akımsız kaplamaların özellikleri

Akımsız kaplamalar hakkında daha önce ilgilenen araştırmalar büyük ölçüde süreç üzerinedir ve pratik olarak mekanik özelliklere dikkat edilmiştir. Günümüzde akımsız sürece artan dikkate değer bir ilgi vardır; ancak, bazı çalışmalar da akımsız kaplamaların fizikokimyasal ve mekanik özellikleri üzerine çalışmalara yöneliktir.

Akımsız nikel kaplamalar, bir kristali sertleştirmek için ve çökeltme ile başlamak için amorf bir kafesin gerekli olduğuna daha sonra kesin olarak işaret edildi. Bu nedenle,

yapı ve mekanik özelliklerle ilişkisi sonrası mekanik çalışma için ısıl işlem fosfor içeriğine bağlı olmalıdır [9].

2.8. Akımlı Kaplamalar

Kaplamalar endüstriyel iş parçası ve çevresi arasındaki arayüz, görev döngüsünü ve servis ömrünü yönettiği için mühendislik performansı için kritik öneme sahiptir. Bir malzemenin bir ortamdaki mekanik, termal, kimyasal ve elektrokimyasal etkileşimleri önemlidir. Kaplamalar kullanarak mühendislik bileşenlerin yüzey modifikasyonu geliştirilmiş tribolojik ve korozyon davranışlara yol geliştirilmiş mikroyapı ve mekanik özellikleri de dahil olmak üzere istenilen özelliklere ulaşmada önemli bir rol oynar. Lazer yüzey Mühendisliği, plazma püskürtme, sürtünme karıştırma işlemi fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme ve elektrokimyasal işlem iyi bilinen yüzey biriktirme teknikleridir. Elektrodpozisyon, özel bir yapıya sahip bir tortu üretebilir. Düşük maliyetine, rahatlığına, çevreye yakın çalışma koşullarına ve tekrarlanabilirliğine ek olarak, çeşitli yüzeylerde saf metaller, alaşımlar ve kompozitler de dahil olmak üzere çok çeşitli malzemeler elektrolizle kaplanabilir. Elektrodpozisyonun erken kullanımı, tek veya çok bileşenli tabakaların gerçekleştirildiği yaklaşık 2000 yıl öncesine kadar izlenebilir.

Elektrodpozisyonun bilim ve teknolojisi, özel uygulamalar için çeşitli talepleri karşılayabilecek olağanüstü bir yüzey modifikasyonu ve malzeme finisajı seviyesine dönüşmüştür. Elektrodpozlu tabakalar genellikle lehimlenebilirliği, yağlama özelliklerini, elektriksel iletkenliği, hem korozyona hem de aşınmaya karşı direnci ve çok yönlü kaplamalar sunarak yüzeyin termal aktivitesini arttırmak için yeterli bir yetenek sağlayabilir. Bu yöntemin, son derece kalın filmlerden ultra ince koruyucu filmlere kadar, makul çökme oranına sahip karmaşık geometrilerde ve ölçeklendirilebilirlikte bile, kontrollü kalınlığa sahip kaplamaların üretilmesindeki yeterliliği, yöntemi yaygın kaplama teknolojilerinden ayırır. Atmosferik basınç ve ortam sıcaklığında kolay kullanım ve kontrol kolaylığı nedeniyle, elektrodpozisyon diğer ekonomik ve enerji tasarrufu yöntemleri ile düşünülebilir.

Elektrodepozisyon işlemi ile nanoyapılı kaplamalar üretmek mümkündür. Geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip nanoyapılı kaplamaları sentezlemek için birçok girişimde bulunulmuştur. Substratın kristal yapısı, yüzey ve yapışma enerjisi, kafes oryantasyonu ve arayüz ile kafes uyumsuzluğu da dahil olmak üzere nanoyapılı kaplamaların üretimi birçok faktör tarafından yönetilmektedir. Bu tür kaplamaların geleneksel kaba taneli kaplamalara göre nasıl üstün özellikler sergilediğinin mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Ayrıca, elektrodepozlu tabakanın son yapısı ve kristalit boyutu, çekirdeklenme ve büyümenin kinetiğinden etkilenir. Mikro yapılı ve nanoyapılı Ni kaplamaların özellikleri arasında önemli farklılıklar vardır.

Kaplamaların biriktirilmesi için çok çeşitli teknikler vardır. Örneğin mekanik, fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal kaplamalar vb. Bunlar arasında, doğrudan akımlı kaplama birçok avantaj sunar. Kaplamanın elektrodepozisyonu nispeten düşük maliyetle gerçekleşir, genellikle sulu bir çözelti içinde, atmosferik basınçta ve mütevazı sıcaklıklar (20–60 °C), bu da onu endüstriyel anlamda daha uygulanabilir kılmaktadır.

Akımlı kaplamanın özel bir avantajı, çok çeşitli metaller, alaşımlar, iletken polimerler üretmek için akımlı kaplama banyosunun veya akımlı kaplama koşullarının bileşimini değiştirerek kaplamanın görünümünü ve özelliklerini değiştirmek mümkündür. Saatte onlarca mikrometre mertebesinde biriktirme hızları rutin olarak elde edilebilir.

Havacılık, otomotiv endüstrisinde ve genel mühendislik sektörlerinde, fonksiyonel Cr kaplamalar, sertlik, korozyon, aşınma ve ısı direnci gibi özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Geleneksel uygulamada 6 değerlikli kromun elektrodepozisyon sürecinde sulu çözeltilerinde kanserojen, aşındırıcı ve güçlü bir şekilde oksitleyici olan bu çözelti ciddi sağlık, güvenlik ve çevre sorunları meydana getirmektedir. Bu durum sert krom kaplamanın uygulanabilirliğini azaltmıştır. Bu nedenle endüstriyel anlamda akımlı kaplamanın popüleritesi artmıştır [10].

Özellikler	Akımlı Kaplama (Elektrolitik)	Akımsız Kaplama (Ni-P Alaşımları)
Bileşimi	%99 + Ni	Ort. % 2-15 P, % 98-85 Ni
Görünüşü	Mattan parlağa	Yarı parlak
Yapısı	Kristalin	Amorf
Yoğunluk	8,9 gr/cm ³	Ortalama 7,9 gr/cm ³
Kalınlık Dağılımı	Değişken	± %10
Ergime Noktası	1455 °C	890 °C (yaklaşık)
Sertlik	40 - 150 HV	500-600 HV
Isıl İşlem Sonrası	Etkisiz	1000 HV
Aşınma Direnci	Orta	Yüksek
Korozyon Direnci	İyi (gözenekli)	Çok İyi (bir kaç gözenek)
Relatif Manyetik Duyarlılık	% 36	% 4
Elektrik Direnç	7 mikroohm/cm	60-100 mikroohm/cm
Isıl İletkenlik	0,16kal/cm.s °C	0,01 - 0,02 kal/cm.s °C
% Uzama	% 6 - 30	% 2
Çelîge Göre Sürtünme Katsayısı		
Yağlanmış	Yapışma	0,38
Yağlanmamış	0,2	0,2

Tablo 2.1. Akımlı ve akımsız nikel kaplamaların karşılaştırılması [11].

2.8.1. Akımlı kompozit kaplamalar

Kompozit kaplamaların ilk kullanımı 1920'lere kadar uzanmaktadır. 1970'lerde, SiC parçacıkları, hala büyük bir endüstriyel uygulama olan Ni kaplamanın aşınma direncini arttırmak için bir Ni matrisine sokulmuştur. Ni bazlı kompozit kaplamaların ortaya çıkışı sırasında, çalışmaların iki temel amacı vardır:

- Dahil edilen parçacıkların ve katkı maddelerinin kimyasal bileşimi ve boyutu da dahil olmak üzere optimum elektrolitin tasarlanması.
- Bu tür kaplamaların mühendislik bileşenleri olarak kabiliyetinin gerçekleştirilmesi.

Elektrodepozlu Ni matris kompozit kaplamalar alanında yapılan ileri çalışmalar, Ni matrisine, örneğin Co, P ve W'ye bir alaşım elementinin eklenmesinin, kaplamaların

mekanik, tribolojik ve korozyon özelliklerini önemli ölçüde artırabileceğini ortaya koymuştur.

Elektrodepozlu kompozit kaplamaların nihai özellikleri, dahil edilen parçacıkların kimyasal bileşimi, konsantrasyonu ve boyutundan büyük ölçüde etkilenir. Bununla birlikte, istenen parçacık yükünün kaplamanın mikro yapısına dahil edilmesi ve bunların matris boyunca eşit dağılımı hala üstesinden gelinmesi gereken iki potansiyel zorluk olmaya devam etmektedir. Bu tür zorlukların üstesinden gelmek için ultrasonik ajitasyon ve banyo katkı maddelerinin dahil edilmesi ile birlikte bir manyetik alanın kullanılması önerilmektedir [12].

Kaplamalar hem düşük hem de yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılır. Elektrik enerjisi üretimi ve atık yakma, ağır koşullar ve kalın kaplamaların etkili olduğu kanıtlanmıştır. Dizel ve gaz türbini motorları yüksek sıcaklık korozyonuna maruz kalmaktadır ve son derece faydalı kaplamalar geliştirilmiştir. Bazı nükleer enerji sistemleri için de bu kaplamalar güven verici bir uygulamadır. Dikkate alınması gereken faktörler arasında substrat uyumluluğu, yapışma, gözeneklilik, onarım veya yeniden kaplama olasılığı, interdifüzyon, termal döngünün etkisi, aşınma ve korozyona karşı direnç ve son olarak maliyet vb. özellikler bulunmaktadır.

Elektrokimyasal kompozit kaplamaların biriktirilmesi yeni geliştirilen bir teknik değildir, ancak 1970'lerden beri sürekli gelişim halindedir. Sürekli ilgi, kolay bakım ve düşük maliyetli elektrokimyasal kompozit kaplamaların üretiminin yanı sıra özellikleri değiştirme ve bunları birçok uygulamaya uyarlama olasılığı ile açıklanmaktadır [13].

Yüzey özellikleri, mühendislik malzemelerinin performansından doğrudan sorumludur çünkü sürtünme, aşınma, korozyon ve yorulma gibi arızaların çoğu genellikle malzeme yüzeyinde meydana gelir. Metal matris kompozitler, güçlendirilmemiş metallere kıyasla daha yüksek özgül mukavemet, boyutsal kararlılık, daha yüksek sıcaklık kararlılığı ve yorulma direnci gibi üstün özellikleriyle tercih edilmektedir. Ayrıca, takviyesiz metal ve alaşımlarına kıyasla, daha yüksek sertlik ve

mukavemet, daha yüksek servis sıcaklığı, daha yüksek tribolojik ve manyetik özellikleri ile tercih edilirler. Metal-matris kompozit kaplamalar genellikle önemli ölçüde geliştirilmiş mekanik mukavemete, aşınma direncine ve korozyon direncine ve alaşım kaplamalara göre istenen kimyasal ve biyolojik uyumluluğa sahip olduğundan, üçüncü faz takviyeleri ekleyerek metal matrislerin kapsamlı özelliklerini geliştirmek çok önemlidir ve uygulanabilir [14].

2.8.2. Akımlı nikel kaplamalar

Nikel kaplama, çok yaygın bir başka galvanik işlemdir. Çok parlak bir yatak olduğundan genellikle dekoratif amaçlı, aksesuar ve takı için, son kat veya ara katman olarak kullanılır; aynı zamanda kaynaklanabilirlik, yapışma, manyetik özellikler ve korozyon gibi iyi teknik özelliklere sahiptir bu da onu otomotiv ve elektronik endüstrileri için mükemmel kılıyor. Bağlı uygulamalarda parlak veya opak tortular sağlayan banyolar kullanılabilir [7].

Kaplama banyolarından metal ile ince partiküllerin elektrokaplama ile birlikte biriktirilmesiyle nano-kompozit kaplamaların üretimine ilişkin araştırmalar, çok sayıda araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Nano kompozit kaplamaların aşınma direnci, yüksek sıcaklıkta korozyon koruması, oksidasyon direnci ve kendi kendine yağlama gibi çeşitli özellikler verebilmesi nedeniyle, elektrodpoziteli nano kompozitlere olan ilgi, son yirmi yılda önemli ölçüde artmıştır. Nanokompozit kaplamaların elektrodpozisyonu üzerine yapılan araştırmalar, üretimleri için optimum koşulların, yani mevcut yoğunluk, sıcaklık, partikül konsantrasyonu ve banyo bileşiminin belirlenmesine yöneliktir. Bir mühendislik malzemesi olan nikel, yaygın olarak kullanılan metal matristir [15].

Nanopartiküller, fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek için her zaman metal ve metal alaşım birikintilerine dahil edilmek üzere kullanılır. Nano boyutlu seramik partiküllerin metal matrise dahil edildiği nanokompozit kaplamalar, aşınmaya dayanıklı ve tribolojik kaplamalar gibi çeşitli uygulamalar için geniş çapta araştırılmıştır. Nano kompozitler için çeşitli proses teknolojileri arasında,

elektrodepozisyon, püskürtme ve püskürtme proseslerine göre maliyet etkinliği gibi avantajlara sahiptir.

Geleneksel olarak, alümina, silisyum karbür ve elmas gibi nano tozlar Ni bazlı nanokompozit kaplamalar için takviye olarak kullanılmıştır. Nikel bazlı kompozit kaplamaların elektrokaplama ile birlikte biriktirilmesine olan ilgi, benzersiz aşınma, manyetik, elektrik ve korozyon özellikleri kombinasyonu nedeniyle son yıllarda artmıştır [14].

2.8.2.1. Akımlı nikel kaplama uygulama alanları

Saf Ni kaplamalar, termal oksidasyona karşı üstün direnç ile ilişkili büyük korozyon direnci nedeniyle çok dikkat çekmiştir. Bununla birlikte, Ni'nin Co ile alaşımı, kaplamanın kristal yapısını, morfolojisini ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Ni-Co alaşımlı kaplamaların üretimi sırasında Ni'nin Co ile kodlanması, daha az asil bileşen olan kobaltın Ni tercih edilen katot yüzey çökme bölgelerini işgal ettiği anormal bir kod konumlandırma işlemidir. Ni-Co alaşımlı kaplama üretmek için co'nun büyüyen bir Ni yatağına dahil edilmesi için yaygın yaklaşımlar kobalt tuzlarının elektrolit içine dahil edilmesi ve çözünür kobalt anotlarının kullanılmasıdır. Ni-Co alaşımlı kaplamalar, geliştirilmiş tribolojik, mekanik ve korozyon özellikleri, uygun manyetik özellikler ve gelişmiş elektrokatalitik aktivite gibi saf Ni ve Co birikintilerine göre çeşitli avantajlara sahiptir. Çok çeşitli Ni-Co konsantrasyon oranlarında Ni-Co katı çözeltileri elde etme yeteneği, çok çeşitli bileşimlere sahip alaşımlı kaplamaların çok yönlülüğünü sağlar. Ni-Co alaşımı manyetik özellikleri, katalitik özellikleri, elektrokimyasal enerji depolama kapasitesi, yüksek sıcaklık oksidasyon, aşınma ve korozyon direnci gibi üstün mekanik özellikleri nedeniyle birçok araştırmaya konu olmuştur. Buna göre, bu tür kaplamalar sensörler, otomobiller, aktüatörler, indüktörler, havacılık ve süper kapasitörlerde kullanılır [12].

Nikel (Ni) içeren elektrolizle kaplanmış metal ince filmler, üstün malzeme özellikleri ve cihaz performansları ile basit ve ucuz bir teknoloji sağladıkları için yaygın olarak mikroeletromekanik sistemler (MEMS) için kullanılmaktadır. Kaplanmış metallere dayalı basınç sensörleri, termal aktüatörler, mikro bobinler, mikromotorlar ve mikro yapılar gibi çeşitli MEMS cihazları imal edilmiş ve genel olarak bu alanda çalışılmaktadır [16].

2.8.3. Akımlı nikel kobalt kaplamalar

Nikel ve kobalt katyonlarının aynı anda birlikte biriktirilmesinin Ni kaplamalara kıyasla daha iyi sertlik, üstün aşınma ve korozyon direncine sahip Ni-Co alaşım kaplamalar ürettiği gösterilmiştir. Buna Ek olarak, nikel-kobalt alaşımlarının belirli manyetik özellikleri, onları bilgisayar sabit disk endüstrilerinde ve mikro-elektrik mekanik sistemlerde kullanılabilen kalıcı bir malzeme haline getirmiştir. Yüksek sertlikleri, pürüzsüz yüzeyleri ve korozyona karşı dirençleri nedeniyle Ni-Co alaşım kaplamaların otomobil, havacılık ve diğer endüstriyel alanlar için geçerli olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, bilim ve teknolojinin gelişmesi, kaplanmış yüzey özelliklerinin daha yüksek bir seviyeye geliştirilmesini gerektirmektedir ve kompozit birlikte biriktirme tekniği, kompozitin mükemmel fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı kaplamaların performanslarını iyileştirmenin etkili bir yolu olarak kabul edilmiştir. Metalik matrislere ince dağılmış sert takviyelerin elektrokimyasal olarak gömülmesinin, saf metal ve alaşım kaplamalara kıyasla üstün mekanik özellikler ve daha iyi korozyon direnci açısından olağanüstü avantajlar sağladığı bildirilmiştir [14].

Elektrodepizasyon işlemi, farklı metallerin metal matris kompozitlerini kullanarak kaplamalar için en basit ve ekonomik üstün tekniklerden biri olarak bilinir. Doğru akım (DC) kullanan elektrodepizasyon işlemleri arasında, saf metalleri, alaşımları ve kompozitlerini biriktirmek için en pratik ve kolay yöntem bilinmektedir. Son yıllarda, birçok araştırmacı, esas olarak PC ve PRC yöntemleri ile hazırlanan elektrodepizasyona odaklanan elektrodepizasyon ile elde edilen kompozit kaplamaların hazırlanmasını ve özelliklerini araştırmıştır. Bu iki yeni akım yöntemi,

çökeltme oranını arttırmayı ve sonuç olarak klasik DC yöntemine kıyasla mikroyapısal, mekanik ve korozyon özelliklerini iyileştirmeyi sağlamıştır [14].

Co – Ni kaplamalar söz konusu olduğunda, alaşımda üretilen daha az asal bileşen kobaltın mol fraksiyonu çözeltide $[Co^{2+}] / ([Co^{2+}] + [Ni^{2+}])$ değerinden daha yüksek olduğunda Co-çökeltme anormal olacaktır. Bunun kobalt üzerine nikel çökeltmesini zorlaştıran ancak kobalt veya nikel üzerine kobalt birikiminin daha kolay oluşmasını sağlayan kinetik faktörlerin neden olduğu öne sürülmüştür [17].

DC veya PRC Co-Ni alaşımlarının anormal birlikte çökeltmesi üzerindeki etkisi arasındaki herhangi bir benzerlik veya fark, ilgili mekanizma hakkında bazı bilgiler sağlayabilir. PC veya PRC tekniklerin kullanımı Co-Ni alaşımlı kaplamaların da morfoloji, mikroyapı, görünüm, korozyon direnci, sertlik, artık stres, miknatıslanma vb. doğru akım teknikleriyle elde edilenlere kıyasla daha gelişmiş olduğu gösterilmiştir [17].

2.8.3.1. Akımlı nikel kobalt kaplama uygulama alanları

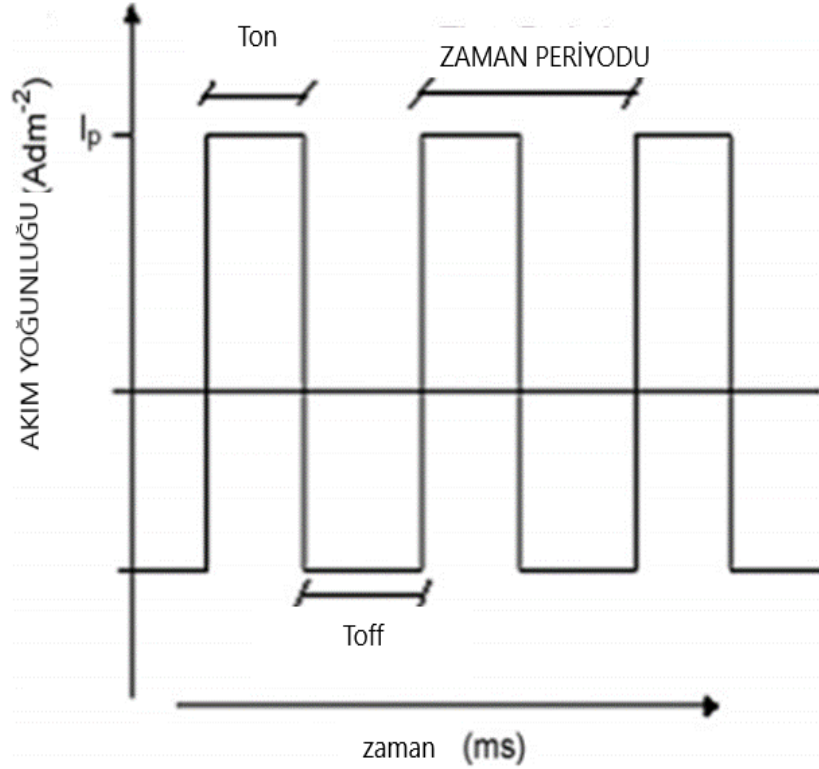
Ni-Co alaşımları, yüksek mukavemeti, iyi aşınma direnci, ısı iletkenliği, elektrokatalitik aktivitesi ve yumuşak bir manyetik film olarak kullanışlılığı nedeniyle endüstride önemli mühendislik malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Kobalt-nikel alaşımları pratik bir öneme sahiptir, çünkü alaşımlar çok çeşitli endüstriyel uygulamaların yanı sıra yüksek koruyucu ve dekoratif değerlere sahiptir. Örnek olarak, alaşım kalıp döküm ve plastikler için kalıpların elektroformasyonunda kullanılır. Kobalt-nikel alaşımının manyetik özellikleri, özellikle bilgisayar endüstrisinde bellek davulları, diskler, kartlar ve bantlar gibi elektronik uygulamalarda ilgi çekicidir. Ni-Co filmleri üreten tüm yöntemler arasında, elektrodpozisyon, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç olmadan Ni-Co filmleri üretmek için basit ve ekonomik bir yöntemdir. Ni-Co alaşımları çok iyi manyetik malzemeler olarak bilinir. Alaşımları saf metallere çok daha iyi kalıcı manyetik özelliklere sahiptir. Dahası, bu tür alaşımlara dayanan manyetik kompozitler, manyetik özelliklerinin bir modifikasyonunu sunar ve geniş bir uygulama yelpazesine sahip olabilirler.

Ni-Co filmlerinin fizikokimyasal özellikleri kompozisyonlarından ve yapılarından ciddi şekilde etkilenir. Kompozisyon ve yapının güvenilir bir şekilde kontrol edilmesi, geniş uygulamaları için önemli bir konudur [18].

- Elektrokataliz
- Bilgisayar Endüstrisi
- Antikorozyon
- Isıl İletkenlik
- MEMS
- Anti Erozyon Kaplama
- Manyetik Uygulama
- Yakıt Hücreleri
- Konnektörler
- Anti Aşınma Kaplama [17]

2.8.4. Pulse akım (PC) yöntemiyle kaplama

Pulse elektrodpozisyonda potansiyel veya akım iki farklı değer arasında hızlı bir şekilde değiştirilir. Bu eşit genlik ve süreye sahip bir dizi darbe ile sonuçlanır. Her darbe bir potansiyel veya akımın uygulandığı ON-time (Ton) ve sıfır akımın uygulandığı OFF-time (Toff) Şekil 2.13.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Tipik darbe akımı dalga biçimi [19].

Biriken film bileşimini ve Darbe genliğini düzenleyerek atomik sıradaki kalınlık ve genişlik kontrol etmek mümkündür. Tane çekirdeklerinin başlamasını desteklerler ve birim alandaki tane sayısını büyük ölçüde artırarak geleneksel olarak kaplanmış kaplamalardan daha iyi özelliklere sahip daha ince taneli bir kaplama oluşturur [19].

Pulse akım yöntemiyle kaplama, birikintilerin kalitesini doğru akıma göre daha iyi iyileştiren modern bir elektrokimyasal yöntemdir. Pulse kaplama durumunda, herhangi bir elektrodpozisyon işleminde olduğu gibi, tabakanın mikro yapısı kristalleşme ve büyümeye bağlıdır. Kristalizasyon sırasında, yüzeydeki atom popülasyonu uygulanan yüksek akım yoğunluğu nedeniyle doğru akım biriktirme durumundan daha yüksektir ve bu da kaplamada daha küçük bir tane boyutu ile sonuçlanır. Öte yandan elektrolitten kaynaklanan çeşitli türlerin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, yeni kristalitlere katılmalarını etkileyen yeni atomların yüzey difüzyonunu belirler. Bu, birikintinin mikro yapısında ve özelliklerinde bir değişikliğe neden olur [20].

Darbeli elektrodpozisyon işlemi, sürekli işleme göre bir avantaja sahiptir, yani darbeli akım elektrodpozisyonu, daha yüksek oranda tane çekirdeklenmesini indükler ve kaplamaların tortu özelliklerine fayda sağlayan daha rafine bir tane yapısı ile sonuçlanır.

Darbeli elektrokimyasal biriktirmede, iyonlar, yük transferinin gerçekleştiği elektrikli arayüzden geçer, ardından katot malzemesinin kristal kafesine dahil olurlar. Bununla birlikte, atomlar genellikle büyüme aşamalarından uzakta adsorbe olur, bu nedenle bir kristal kafese dahil olma yüzey difüzyonuna ihtiyaç duyar. Öte yandan, yüzey difüzyonu sırasında nano yapıları ince filmlerin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyebilecek yüzeysel ayrışmalar meydana gelebilir [21].

Belirli koşullar altında bir metal alaşımlı kaplama, yüzeyinde genellikle enerjisel olarak kaplamanın kendisinden daha stabil olan ince bir oksit tabakası oluşturur; bu nedenle kaplamayı kimyasal olarak daha az aktif hale getirir. Korozyon koruması açısından, oluşturulan oksit filmin istenen özellikleri yoğun, metal alaşıma iyi yapışmış ve tipik elektrolit ortamında çözünmez olmalıdır.

Darbeli kaplamalı kaplamalar, daha kompakt tabakalar oluşturur ve yüzey kaplamasında, doğru akımla kaplanmış kaplamalara göre daha az stres uygular, bu nedenle, pulse akımlı kaplamalar üzerinde geliştirilen oksit filmin, doğru akım kaplamalı kaplamalara göre daha kararlı bir form sergiler [22].

2.8.4.1. PC tekniklerinin kavramları

Elektrokaplamada, işlem devam ederken katot etrafında negatif yüklü bir tabaka oluşur. DC kullanıldığında, bu tabaka belirli bir kalınlığa yüklenir ve iyonların parçaya ulaşmasını engeller. Pulse akımlı kaplamada bu katmanın biraz boşalmasına neden olmak için çıkış periyodik olarak kapatılır. Bu iyonların katmandan ve parçaya daha kolay geçişini sağlar.

Banyodaki yüksek akım yoğunluğu alanları, düşük akım yoğunluğu alanlarına göre iyonların daha fazla tükenmesine neden olur. Toff sırasında, iyonlar banyodaki tükenmiş bölgelere göç eder. Darbe tonu oluştuğunda, parçaya çökeltme için daha eşit dağıtılmış iyonlar mevcuttur [19].

2.8.4.2. PC tekniklerinin avantajları

- Pulse akım sadece difüzyon tabakasındaki metal iyonlarını yenileyerek sınırlayıcı akım yoğunluğunu Toff sırasında önemli ölçüde artırır.
- Pulse akımla darbe parametrelerinin değiştirilmesi, istenen bileşime, yapıya, gözenekliliğe ve hidrojen içeriğine sahip tortular elde edilebilir.
- Pulse akımlı kaplama, katkı maddesi ihtiyacını azaltır.

2.8.4.3. PC tekniklerinin dezavantajları

- Çoğu durumda, bir doğru akım ünitesinden bir darbe doğrultucunun maliyeti çok daha yüksektir.
- Bu teknoloji, bir kişinin önceden düşünmesini ve planlamasını gerektirir ve en iyisini elde etmek için takip edilmesi gereken bir dizi prosedür sonuçlar vardır.
- Kimyasal üreticiler için katkı maddesi gereksinimi azaltılır [19].

2.8.4.4. PC tekniklerinin teknolojik uygulamaları

- Darbeli (Pulse) kaplama, elektronik konnektörler ve anahtar kontakları üzerinde kaplama yapmak için büyük ölçüde kullanılır.
- Kablo bağlarının güvenilirliğini artırmak ve geliştirmek için yarı iletken kurşun (Pb) çerçeve üreticileri tarafından kullanılmaktadır.
- Yüksek hızlı altın ve gümüş kaplama çözümleri için pulse biriktirme özel formüle edilmiş olarak kullanılmaktadır.
- Darbe (Pulse) kullanımı ile birbirlerine kısa devre yapmadan birbirine daha yakın mikroelettronik endüstrisinde yüksek yoğunluklu devre uygulamaları için kullanılmaktadır.

- Baskılı devre kartları sektöründe yüksek yoğunluklu ara bağlantıların minyatürleştirilmesi için kullanılmaktadır [19].



BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasının deneysel aşamalarında öncelikle Pulse akımlı Ni-Co banyosuna sırasıyla 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L GO ilave edilen dört farklı kaplama yapılmıştır. Sabit sıcaklık ve sabit sürede yapılan dört farklı kaplama üretilmiştir.

3.1. Altlığın Hazırlanması

Pulse akımlı nikel kobalt kaplamalarında, kaplama ile altlığın birbirinden ayrılmaması için altlık malzemeye kaplamadan önce birkaç ön işlem yapılması gerekmektedir. Bu işlemler kaplamanın altlığa yapışma mukavemetini yani kaplamanın fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır.

Bu tez çalışmasında altlık olarak St 37 düşük alaşımlı çelik malzeme kullanılmıştır. Kullanılan altlık malzeme 20x15x2 mm ebatlarındadır.

Altlık malzemelerin hepsi 120 kumluk SiC zımpara kağıdından başlayarak 2500 kumluk zımpara kağıdına kadar yüzey zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra altlık malzemeler aseton ile temizlenip kaplama için kurutulmaya bırakılmıştır.

Altlık malzemeler kaplama banyosuna daldırılmadan önce %50'lik hidroklorik asit çözeltisine daldırılıp yüzey aktifleştirme işlemine 1 dakika boyunca tabi tutulmuştur. Bu işlemimizdeki amaç altlığın yüzeyinde dağlama yapmaktır. Böylece altlık malzeme ile kaplama arasında daha iyi bir tutunma gerçekleşecektir. Bu işlemden sonra altlığın yüzeyi çok aktif hale gelmiştir ve korozyona daha kolay uğrayacaktır. Bu nedenle altlık malzeme çok bekletilmeden kaplama banyosuna daldırılması gerekmektedir.

3.2. Kaplamaların Üretimi

Pulse akımlı nikel kobalt banyoların en etkili bileşenlerini seçmek biraz zorlayıcı bir durumdur. Çünkü bu konu üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Bu tez çalışmasında en etkili olduğu düşünülen banyo reçetesi kullanılmıştır. Bu nedenle banyo kompozisyonu yüzey morfolojisinden mekanik özelliklere kadar kaplamaların birçok özelliğini etkilemektedir. Bu parametreler belirlenirken daha önceki akademik çalışmalardan yararlanılarak seçilmiştir.

Pulse akımlı nikel kobalt kaplamaların sertlik ve aşınma direncini artırmak amacıyla kaplamalara seramik partikül takviyesi yapılmaktadır. Bu tez çalışmasında yüksek sertlik mukavemeti ve yüksek aşınma direncine sahip pulse akımlı nikel kobalt kaplama banyolarına nano boyutlarda grafen oksit (GO) tozu ilave edilmiştir.

Kaplama banyosunun nikel kaynağı olarak nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Kobalt kaynağı olarak da ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Banyonun pH aralığı 4-5 arasındadır. Kaplama süresi 40 dk olacak şekilde kaplamalar yapıldı.

Tablo 3.1. Pulse Akımlı Ni-Co-GO kompozit kaplama banyo bileşenleri.

Banyo bileşenleri	A1	A2	A3	A4
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	220 g/L	220 g/L	220 g/L	220 g/L
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40 g/L	40 g/L	40 g/L	40 g/L
H_3BO_3	30 g/L	30 g/L	30 g/L	30 g/L
SDS	0.1 g/L	0.1 g/L	0.1 g/L	0.1 g/L
Saccharin	1 g/L	1 g/L	1 g/L	1 g/L
pH	4-5	4-5	4-5	4-5
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	50	50	50	50
Süre (dk.)	40	40	40	40
Karış. Hızı (rpm)	250	250	250	250
GO miktarı	25 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L

3.3. Metalografik İşlemler

Pulse akımlı Ni-Co banyosuna sırasıyla 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L GO ilave edilen kaplamalarının sertlik ve kesit görüntüleri alabilmek için metalografik işlemlerden geçirilmiştir. Her bir kaplamadan 5 mm kalınlığında birer parça kesilmiştir ardından her bir numune iletken bakalite alınıştır. Numuneler sırasıyla; 240, 400, 800, 1200 ve 2500 kumluk SiC zımpara kağıtlarıyla zımparalanmıştır. Zımparalama işleminin ardından önce 1 mikronluk ardından 0,3 mikronluk alümina ile 6 dakika boyunca parlatma yapılmıştır. Parlatma işleminin ardından numuneler sertlik ve görüntü alma işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

3.4. Karakterizasyon İşlemleri

Yapılan kaplamaların yüzey görüntüleri ve kesit görüntüleri taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. Kullanılan elektron mikroskobu JOEL JSM-6600 markalı elektron mikroskobudur. Her bir numune için farklı büyütmelerde görüntü alınmıştır. Kaplamaların kesit kalınlığı tayini SEM 'den yapılmıştır. Kaplamalarda faz tayini, X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle tespit edilmiştir. XRD işlemleri Rikagu marka D/MAX/2200/PC model cihazda 3°/dk.'lık hızla ve 10-90° arasında yapılmıştır. Üretilen kaplamaların sertlik tayini yapılmıştır. Sertlik tayini bakalite alınan ve metalografik işlemlere tabi tutulan kaplamaların kesitlerinden alınmıştır. Her bir sertlik işlemi 50 mN yük ve 10 saniye süreyle yapılmıştır. Her bir numune için 5'er sertlik alınmıştır ve bu sertlik değerlerinin ortalaması hesaplanmıştır. Kaplamaların tribolojik davranışı tespit etmek amacıyla aşınma testi yapılmıştır. Aşınma testi oda sıcaklığında, kuru ortamda ve ball on disc yöntemiyle yapılmıştır. Aşınma testlerinde 2N yük, 250 m kayma mesafesi ve 25 cm/s kayma hızı ile yapılmıştır. Son olarak da aşınan yüzeyler FESEM ile incelenmiştir.

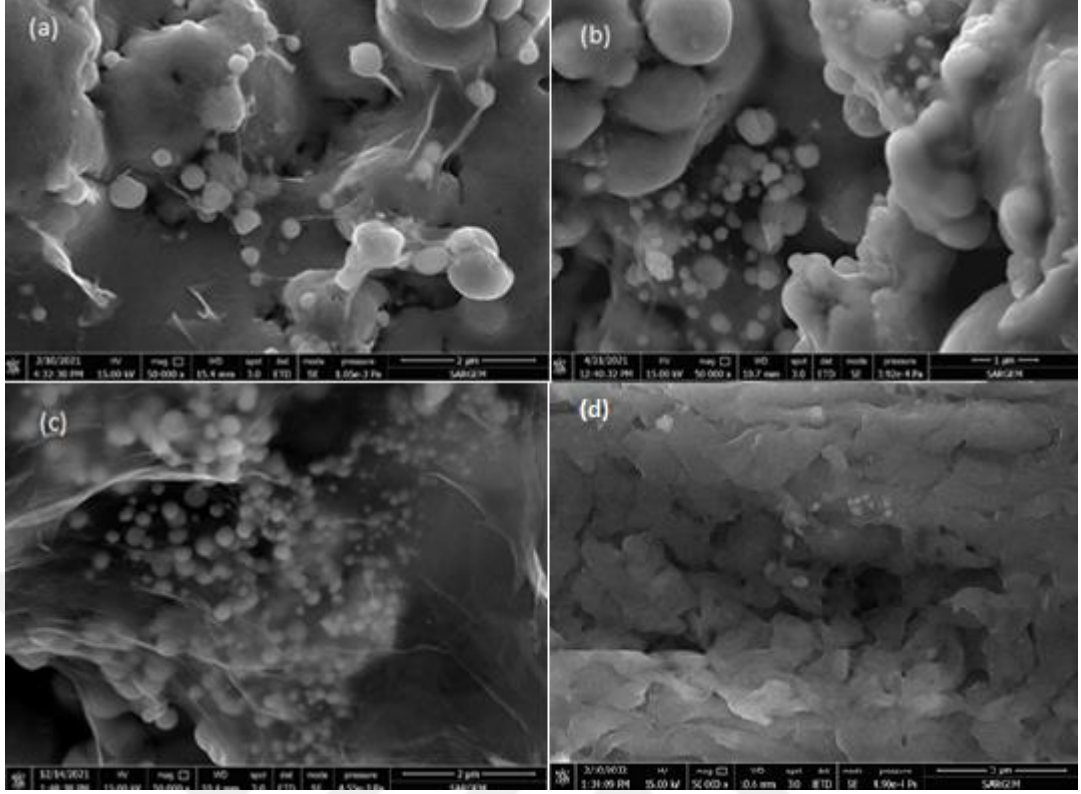
BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Pulse Akımlı Ni-Co-GO Kompozit Kaplamalar

Kompozit kaplamalar, nikel kobalt banyolarına grafen oksit ilave edilerek elde edilmiştir. Kompozit kaplamalardan daha yüksek sertlik ve aşınma dayanımı elde etmek için farklı konsantrasyonlarda dört farklı kompozit kaplama yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında dört farklı grafen oksit toz konsantrasyonu kullanılarak pulse akımlı kompozit kaplamalar elde edilmiştir. Bu banyoların bileşen reçetesi Tablo 3.1.'de verilmiştir. Üretilen kaplamaların yüzey ve kesit görüntüleri elektron mikroskobundan (SEM) alınmıştır.

Şekil 4.1.'de banyoda farklı GO konsantrasyonunda biriktirilen Ni-Co-GO kaplamanın yüzey morfolojilerini göstermektedir. Kaplamaya dahil edilen grafen oksit, Ni-Co-GO birlikte biriktirmelerinin yüzey morfolojilerini önemli ölçüde etkilemedi. Tüm kaplamaların, Şekil 4.1.'de ortalama çapın 1 µm ile 200 nm arasında değiştirildiği kaba ve nodüler morfoloji gösterdiği görülmektedir. Birlikte biriktirmeler arasında, 25 mg/L'de biriken NiCo1 en büyük nodüler olanı göstermiştir. NiCo3 ve NiCo4 kaplamanın nodüler boyutu sırasıyla yaklaşık 150 nm ve 100 nm'ye sahiptir. 100 mg/L'de biriktirilen Ni-Co kompozit kaplamaya gelince, dahil edilen grafen oksitler Ni-Co matrisinde eşit olarak dağıtıldı. Ayrıca, yaklaşık 100 nm büyüklüğündeki nikel ve kobalt partikülleri, ağ benzeri yapı olarak grafen oksit üzerine muntazam bir şekilde demirlenir, ciddi bir aglomerasyon yoktur. Grafen oksit konsantrasyonu 200 mg/L'e yükseldiğinde, grafen oksit dağılımı düzgün değildi ve Şekil 4.1.(d)'de görüldüğü gibi (beyaz bulut gibi) şiddetli yığılma ve yığın gözlemlendi.

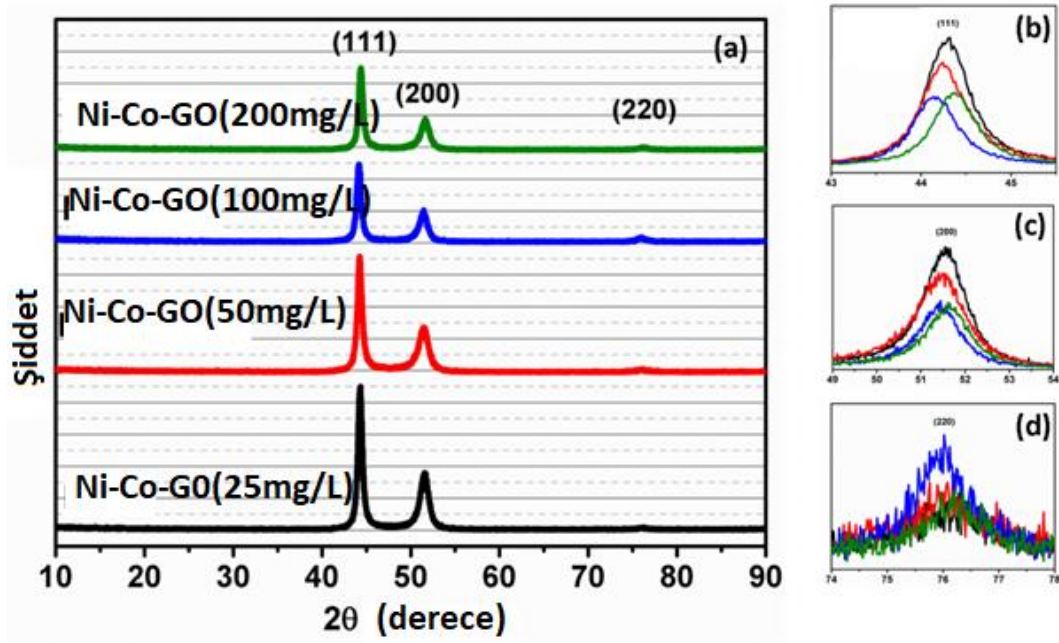


Şekil 4.1. FESEM’ de incelenen farklı GO konsantrasyonunda biriken Ni-Co-GO kaplamanın yüzey morfolojilerini görüntüleri a) 25 mg/L b) 50 mg/L c) 100 mg/L d) 200 mg/L

4.2. Kompozit Kaplamaların XRD Karakterizasyonu

Şekil 4.2.’de kaplama banyosunda çeşitli GO konsantrasyonlarında üretilen Ni-Co kaplamanın XRD modellerini göstermektedir. Keskin ve güçlü tepeler, nikel kafes içinde katı kobalt çözeltisinin oluşumunu gösteren bir yüzey merkezli kübik yapı nikelinin karakteristik tepe noktalarına karşılık gelir. Ayrıca, Ni-Co-Grafen oksit birlikte birikiminin başarıyla üretildiğini gösteren başka hiçbir kirlilik tepe noktası gözlemlenmedi. Ayrıca, kaplamadaki grafen oksit miktarının ölçülemeyecek kadar küçük olması nedeniyle grafen oksit piki tüm birlikte biriktirmelerde gözlemlenmemiştir. Grafen oksit miktarının artmasıyla piklerin 2 teta açısı daha düşük bir açıya kaydırılabilir. Kompozit biriktirme için, (220) tepe noktaları Ni-Co'nun XRD modeline kıyasla azaltıldı. Artan GO miktarı ile kompozit birikiminin XRD modelindeki yarı maksimum değerlerde artan tam genişlik, daha küçük kristalit boyutunun olduğunu gösterir.

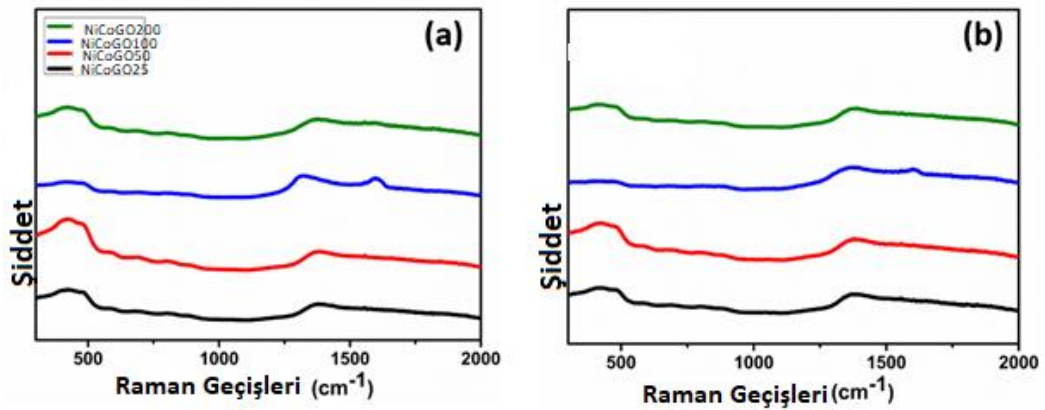
NiCo1, NiCo2, NiCo3, NiCo4 kaplamanın kristalit boyutunun 78 nm, 69 nm, 42 nm ve 57 nm olduğu sırasıyla hesaplandı. Tüm kaplamalar arasında 100 mg/L'de hazırlanan NiCo3 kompozit kaplama en düşük kafes gerilmesini göstermiştir. Numunelerin kristalit boyutu ilk olarak banyodaki grafen oksit konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır. Daha sonra, grafen oksidin aglomerasyonu ve yığını nedeniyle daha fazla dahil edilmesiyle arttı. Grafen oksit, daha fazla çekirdeklenme bölgesi sağladı ve Ni (Co) kaplamanın tane büyümesini engelledi. Grafen oksit konsantrasyonuyla, nikel ve kobalt metal iyonlarını azaltmak için daha fazla çekirdeklenme bölgesi oluştu ve bu da daha küçük kristalit nikel boyutuna neden oldu.



Şekil 4.2. Banyoda farklı GO konsantrasyonunda biriktirilen NiCo1, NiCo2, NiCo3 ve NiCo4 kaplamalarının XRD modelleri

4.3. Kompozit Kaplamaların Raman Analizi

Ni-Co alaşımı ve GO takviyeli Ni-Co çöktürmeleri de Raman spektroskopisi ile karakterize edilir ve sonuçlar Şekil 4.3.'te gösterilmektedir. Şekil 4.3.(a)'da gösterildiği gibi Raman spektroskopisi, kompozit biriktirmede grafen oksitinin iki tane olduğunu gösterir. D bandı (karbon atomunun kafes kusuru) ve G bandı (sp²-bağlı karbon atomlarının titreşimi) ile ilgili 1344 cm⁻¹ ve 1544 cm⁻¹'e karşılık gelen karakteristik tepe noktaları, artan grafen oksit konsantrasyonunun etkisi olduğunu doğrular. GO'nun yüzey fonksiyonel gruplarında saf grafen oksit ile karşılaştırıldığında kompozit birikimin Raman spektrumları, D ve G bandının daha düşük dalga sayılarına kaydığını gösterir; bu, elektrodpozisyon sırasında GO'nun başarılı bir şekilde azaldığını gösterir.

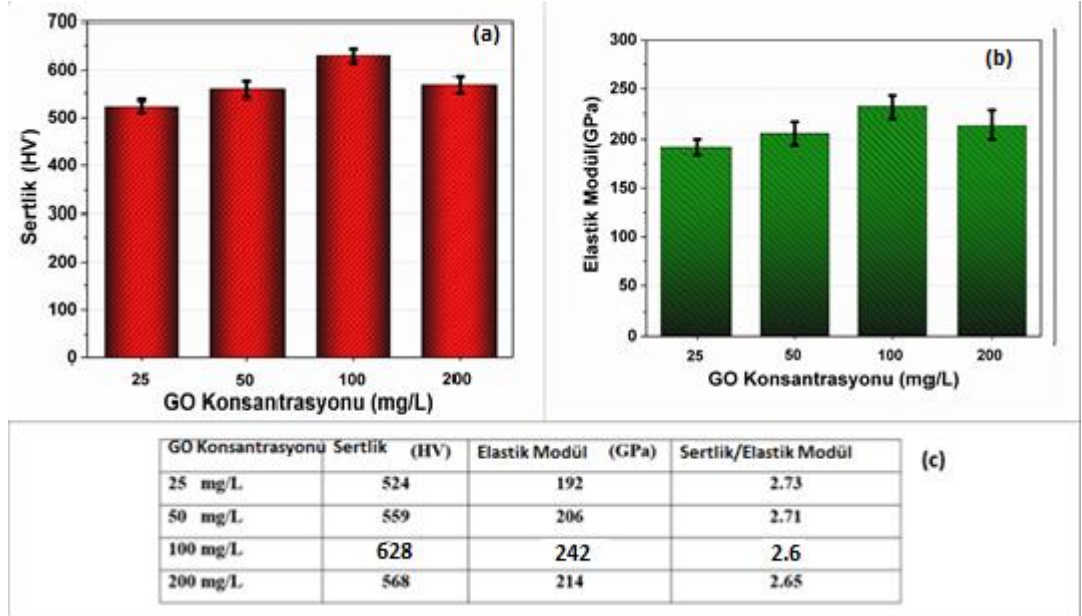


Şekil 4.3. Banyoda farklı GO konsantrasyonunda biriken Ni-Co-GO kaplamanın Raman analizi

4.4. Kaplamaların Mekanik Analizi

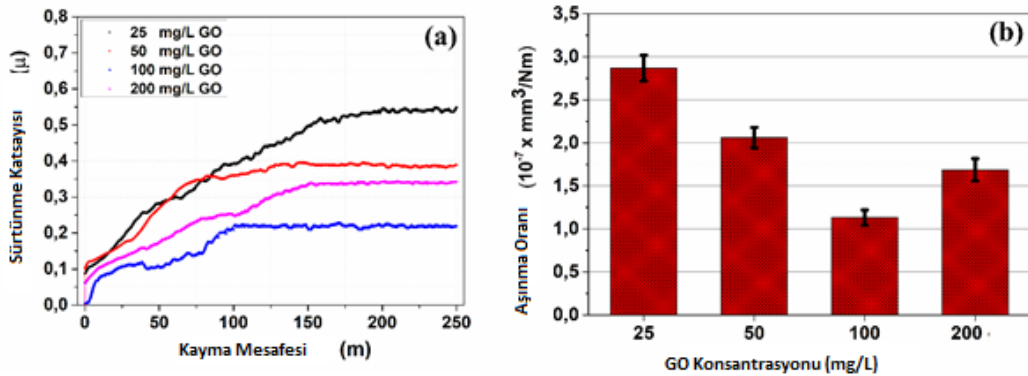
Üretilen kompozit kaplamaların sertlik ve elastik modül gibi mekanik özellikleri Şekil 4.4.'te gösterilmektedir. Şekil 4.5.'te de görüldüğü gibi, grafen oksidin metal matrise dahil edilmesi, birlikte biriktirmenin mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirir. Birlikte biriktirmelerin nanosertlik ve azaltılmış elastik modül değerlerinin NiCo1 kaplamanın değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, kompozit kaplamanın nanosertlik ve azaltılmış elastik modülünde, alaşım kaplamaninkilerle karşılaştırıldığında sırasıyla yaklaşık %6.68 ve %13.93 iyileşme gösterdi. Birlikte biriktirmelerin nanosertliği, önce grafen oksit miktarının artmasıyla arttı, ardından

elektrolitteki grafen oksit miktarının (100 mg/L) daha da artmasıyla azaldı. Örneğin, nanosertlik, sırasıyla NiCo1 ve NiCo3 için 192 GPa ve 242 GPa'dır. Bu, grafen oksitin dahil edilmesiyle elastiklikte yaklaşık %12,5'lik bir iyileşme anlamına gelir. Birlikte biriktirmenin azaltılmış elastik modül değerlerinin de benzer bir eğilim izlediği görülmektedir. Sonuç olarak, NiCo3 numunesi için maksimum nanosertlik ve azaltılmış elastik modül sırasıyla 628 HV ve 242 GPa'dır ve bu, NiCo1 alaşımından yaklaşık %30 daha yüksektir. Birlikte biriktirmenin mekanik özellikleri, Ni-Co1 kaplamadaki grafen oksidin miktarına ve dağılımına bağlıdır. NiCo3 kaplama için geliştirilmiş mekanik özellikler, tane inceltme, Orowan güçlendirme ve yük transferine dayalı Hall-Petch güçlendirmesinin sinerjik etkisine bağlanabilir. Tane sınırlarında grafen oksidin varlığı, dislokasyon hareketini bloke ediyor ve NiCo'nun kristalit boyutunun azalmasına yol açıyor, bu da Ni-Co birlikte birikiminin nanosertliğini artırabiliyor. NiCo birlikte biriktirme için mekanik özelliklerin azalmasının olası nedeni, grafen oksit ile Ni-Co kaplama arasındaki zayıf ara yüzey bağıdır; bu, grafen oksit metal matrisinin aglomerasyon ve yeniden istiflenmesi ve zayıf dağılımı nedeniyledir.



Şekil 4.4. Banyoda farklı GO konsantrasyonunda biriktirilen Ni-Co-GO kaplamanın sertlik ve elastik modül değerleri

2 N yükte test edilen banyoda çeşitli grafen konsantrasyonlarına sahip numunelerin sürtünme katsayısının değişimi Şekil 4.5.(a)'da gösterilmektedir. Sürtünme katsayısının hızla belirli bir değere yükseldiği ve daha sonra tüm birlikte biriktirme için testin sonuna kadar bu seviyede sabit kaldığı görülebilir. Sürtünme katsayısı önce artan grafen konsantrasyonları ile azaldı ve daha sonra artan grafen konsantrasyonları arttı. NiCo1 alaşımları 0,57'lik yüksek bir sürtünme katsayısı sergilerken, 100 mg/L'de biriktirilen NiCo3 kaplama yaklaşık 0,18'lik değerlere ulaşır. Şekil 4.5.'te görüldüğü gibi NiCo3 kaplamanın sürtünme katsayıları NiCO1'e göre çok daha düşüktür ve ortalama sürtünme katsayısı %44 oranında azalmaktadır. Grafen konsantrasyonunun miktarı arttığında, temas yüzeyleri arasında zengin grafen kendi kendini yağlayan bir tabakanın oluşması nedeniyle kaplamanın sürtünme katsayısı azalmıştır. Bu zengin grafen kendinden yağlayıcı tabaka, nikel matrisi ve bilye arasındaki metalin metale temasını önlemeye neden olur. Buna karşılık, banyodaki grafen konsantrasyonu 100 mg/L'den fazla olduğunda, büyük miktarda aglomerasyon nedeniyle aşınma oranını ve katsayı sürtünmesini artırır. Ayrıca, NiCo4 kaplama durumunda olduğu gibi, kararsız oksit tabakası, sürtünme katsayısını artıran ve aşınma özelliklerini bozan doğrudan metal-metal temasına neden olur.

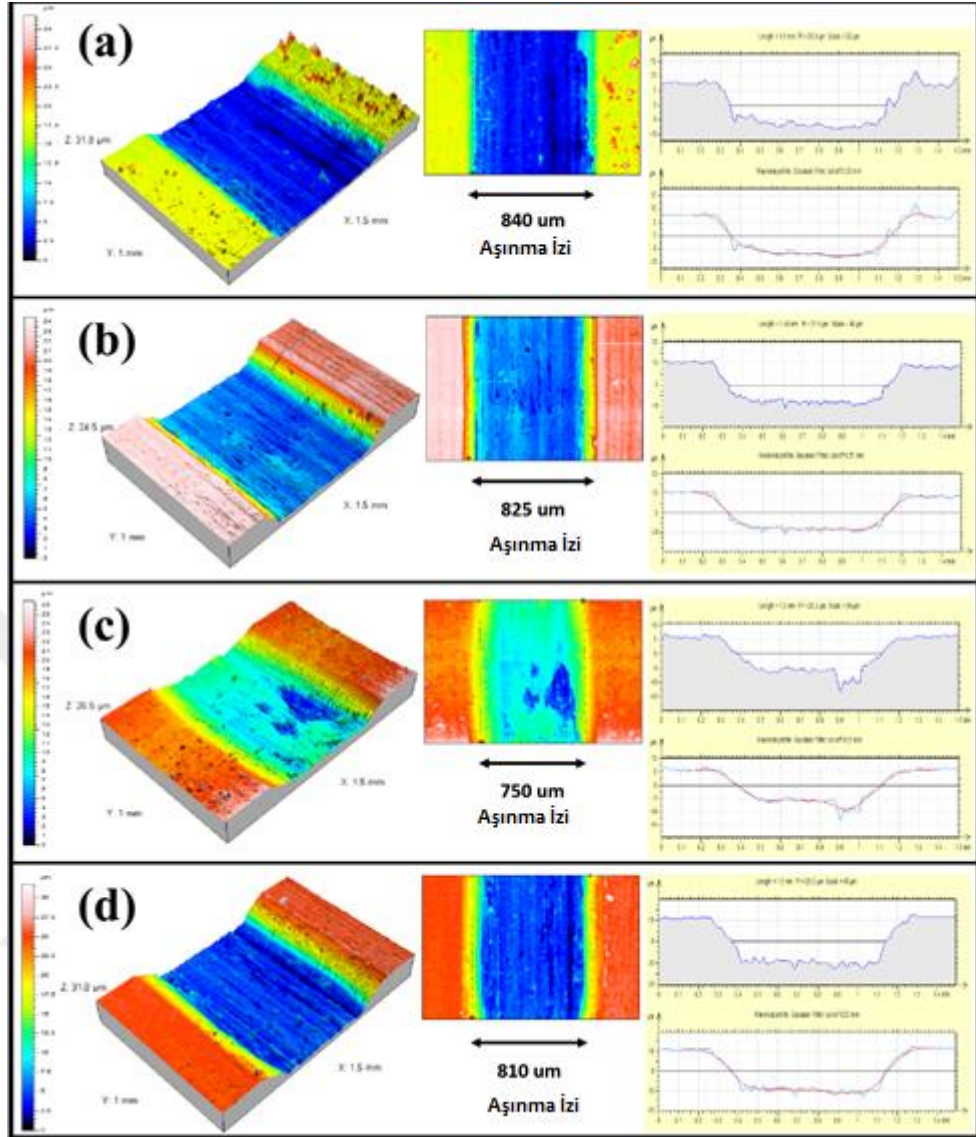


Şekil 4.5. Banyoda farklı GO konsantrasyonunda biriken Ni–Co–GO kaplamanın sürtünme katsayısı (a) ve aşınma oranı (b) grafikleri

Kuru kayma koşulu altında kaplama banyosunda çeşitli grafen oksit konsantrasyonunda biriken Ni-Co kaplamanın aşınma oranları Şekil 4.5.(b)'de gösterilmektedir. Artan GO kompozisyonuyla beraber aşınma oranı 100mg/L ye kadar düştü ve minimum değere ulaştı. Görünüşe göre, Ni-Co birlikte biriktirme için, grafen

oksitin 25'ten 100 mg/L'ye eklenmesiyle aşınma oranları kademeli olarak azalır, ancak daha sonra grafen oksit aşınma hızının daha fazla eklenmesi ile arttı. NiCo3 kaplamanın daha düşük aşınma oranı, klasik Archard'lara dayanan, yük taşıma kapasitesinin ve aşınma direncinin artmasıyla sonuçlanan daha yüksek sertliğine bağlanabilir. Kompozit kaplamanın sertliğinin yanı sıra sertlik ve azaltılmış elastik modül oranı da aşınma dirençlerini etkiler. Bu nedenle, birlikte biriktirmenin tribolojik davranışını karşılaştırmak için nanosertlik oranı ve azaltılmış elastik modül (H_n/E_r) değerleri hesaplandı. H_n/E_r değerindeki artış, dirençli plastik deformasyon nedeniyle mükemmel sürtünme ve aşınma direncinin bir göstergesidir. Diğer bir neden, grafen oksidin mükemmel kendinden yağlayıcı ve mekanik özellikleri de sürtünme ve aşınmanın iyileştirilmesinde büyük rol oynar. Diğer aşınma kalıntılarıyla birlikte matrise grafen oksit kattı, kayma sırasında aşınmış yüzey üzerinde kompakt ve sürekli grafen bakımından zengin bir tribolayer oluşturur. Bu iki tabaka (aşınmış yüzeyde zengin grafen ve çelik bilye üzerinde zengin grafen), tribo çiftinin doğrudan metal-metal temasını engeller, bu da kayma gerilmesini azaltır ve kayma sırasında kolay kayma sağlar. Sonuçlar, nikel matrisine eklenen optimal miktarda grafen oksitin, kaplamaları aşınmaya karşı daha eğilimli hale getirdiğini doğrulamaktadır.

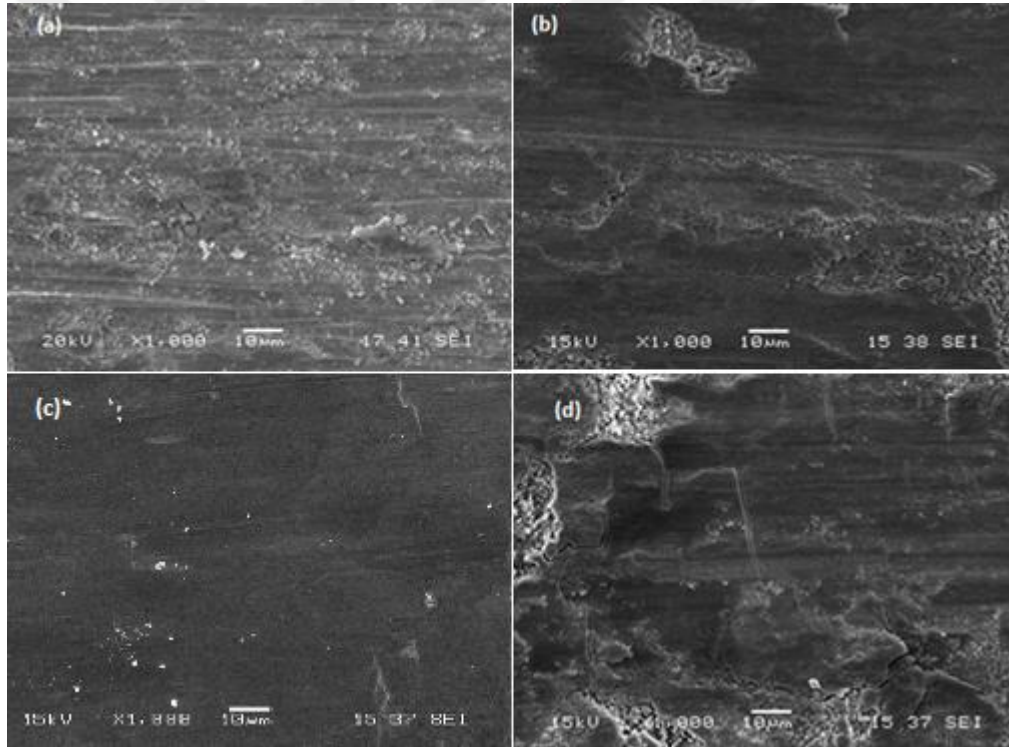
Şekil 4.6.'da zengin grafen oksit yağlayıcı tabakasının aşınmış bir yüzey, pürüzlülük (R_a) ölçümleri üzerindeki etkisini araştırmak için çeşitli grafen oksit ile hazırlanan Ni-Co birlikte birikiminin aşınma izinin tipik 3B topografilerini göstermektedir. Aşınma iz genişliğinden, NiCo3 kompozit kaplaması diğer kaplamalara kıyasla daha az aşınma izi olduğu gözlemlenmektedir. En geniş aşınma izi ise NiCo1 kaplamasında görülmektedir. Bu NiCo1 kaplamanın kayma aşınma testi sırasında ciddi hasara maruz kaldığını gösterir ve bu da aşınma oranı sonuçlarıyla uyumludur. Sonuçlar, 100 mg/L grafen oksit ilavesiyle yüzey pürüzlülüğünün azaldığını ve yüzeyin daha pürüzsüz hale geldiğini ve daha az derin oluklar olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Çeşitli grafen oksit ile hazırlanan Ni-Co birlikte birikiminin aşınma izinin 3D topografileri a) 25 mg/L b) 50 mg/L c) 100 mg/L d) 200 mg/L

Şekil 4.7. farklı konsantrasyonlarda grafen oksitle hazırlanan Ni-Co birlikte biriktirmenin aşınmış yüzeylerinin mikrograflarını gösterir. Şekil 4.7.'de gösterildiği gibi, NiCo1 NiCo2 kaplamaların aşınmış yüzeyi, bu kaplamanın düşük mekanik özelliklerine ve pürüzlü yüzeyine atfedilebilecek geniş plastik deformasyon ve derin oluk delaminasyon yapısı gösterir. Yapışkan mekanizmasının baskın olduğu başlıca aşınma mekanizmaları vardır. NiCo3 kaplamanın aşınmış yüzeyi, NiCo3 kaplamanın mükemmel aşınma direnci ile uyumlu olan zengin bir grafen koruyucu tabakanın varlığının belirtilerini gösteren nispeten kompakt, daha az derin oluklar ve pürüzsüz görünmektedir. Daha önce belirtildiği gibi, banyodaki grafen konsantrasyonunun

artmasıyla aşınma oranı ve sürtünme katsayısı azalır. Bununla birlikte, 200 mg/L'de biriktirilen Ni-Co kaplama durumunda olduğu gibi kritik bir miktarın ötesinde, Şekil 4.5'te gösterildiği gibi aşınma hızı ve sürtünme katsayısı artar. Yüksek konsantrasyonda birlikte biriktirmede bozulan triboloji performansı grafen oksitlerin bir delaminasyon kaynağı olarak işlev görebilecek grafen oksitlerin kümelenmesinden kaynaklanan kusur ve çatlakların varlığı ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, grafen oksit konsantrasyonunun 100 mg/L'den 200 mg/L'ye yükseltilmesiyle, grafen oksit ve diğer kalıntılar, grafen oksit yığınınından ve yığınınından kaynaklanan zayıf arayüz nedeniyle yüzeyden kolayca ayrılabilir.



Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Ni-Co birlikte biriktirmenin aşınmış yüzeylerinin SEM mikrografları a) 25 mg/L b) 50 mg/L c) 100 mg/L d) 200 mg/L

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Ni-Co ve farklı konsantrasyonlardaki GO ilavesiyle dört farklı kompozit kaplama üretildi. SEM yüzey görüntülerinden nodüler oranlar hesaplandı. Artan GO konsantrasyonunun nodüler oranı düşürdüğü belirlendi. En yüksek nodüler oran NiCo1 kaplamasında en düşük nodüler oran ise NiCo4 kaplamasında gözlemlendi.

NiCo1, NiCo2, NiCo3, NiCo4 kaplamanın kristalit boyutunun 78 nm, 69 nm, 42 nm ve 57 nm olduğu sırasıyla hesaplandı. Tüm kaplamalar arasında 100 mg/L'de hazırlanan NiCo3 kompozit kaplama en düşük kafes gerilmesini göstermiştir.

Üretilen kaplamaların nanosertliği ve elastik modülü önce grafen oksit miktarının artmasıyla arttı, ardından elektrolitteki grafen oksit miktarının 100 mg/L'dan daha da artmasıyla azaldı.

NiCo birlikte biriktirme için mekanik özelliklerin azalmasının olası nedeni, grafen oksit ile Ni-Co kaplama arasındaki zayıf ara yüzey bağıdır; bu, grafen oksit metal matrisinin aglomerasyon ve yeniden istiflenmesi ve zayıf dağılımı nedeniyledir. En yüksek sertlik ve en yüksek elastik modül değeri NiCo3 kaplamasında tespit edildi.

NiCo1 alaşımı 0,57'lik yüksek bir sürtünme katsayısı sergilerken, 100 mg/L'de biriktirilen NiCo3 kaplama yaklaşık 0,18'lik değerlere ulaşır. NiCo3 kaplamanın sürtünme katsayısı NiCo1'e göre çok daha düşüktür ve ortalama sürtünme katsayısı %44 oranında azalmaktadır. Ürettiğimiz kaplamalarda düşük sürtünme katsayısı ve düşük aşınma oranı için farklı konsantrasyonlarda GO ilavesiyle yaptığımız kaplamalarda en düşük değerlere NiCo3 kaplamasında gözlemlendi.

Aşınma izinin genişliği en düşük NiCo3 kaplamasında gözlemlendi. 3D topograf görüntülerinde de 100 mg/L grafen oksit ilavesiyle yüzey pürüzlülüğünün azaldığını ve yüzeyin daha pürüzsüz hale geldiğini ve daha az derin oluklar olduğunu gösterilmektedir.

5.2. Öneriler

Kompozit kaplamalarda kullanılan GO tozu geniş bir boyut aralığına sahip olduğu için kaplamaların sertlikleri beklenenden daha düşük çıkmıştır. Daha homojen boyut aralığına sahip GO tozları kullanılarak kaplama yapılabilir.



KAYNAKÇA

- [1] Rezaeiolum, A., Aliofkhazraei, M., Karimzadeh, A., Rouhaghdam, A. S., & Miresmaeili, R. (2017). Electrodeposition of Ni-Mo and Ni-Mo-(nano Al₂O₃) multilayer coatings. *Surface Engineering*, 34 (6), 423-432.
- [2] Jiang Y., Xu Y., Wang M., et al. (2017). Effects of pulse plating parameters on the microstructure and properties of high frequency pulse electrodeposited Ni-Co/ZrO₂ nanocomposite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 28 (1), 610-616.
- [3] Lokhande, A. C., & Bagi, J. S. (2014). Studies on enhancement of surface mechanical properties of electrodeposited Ni-Co alloy coatings due to saccharin additive. *Surface and Coatings Technology*, 258, 225–231.
- [4] Petro, R., *Modern Applications of Novel Electroless Plating Techniques*, UMI Dissertation Publishing, 14-58, 2014.
- [5] DÜRU, Erhan. Tin partikül takviyeli akımsız nikel bor kompozit kaplamalar. MS thesis. Sakarya Üniversitesi, 2019.
- [6] Fotovvati, B.; Namdari, N.; Dehghanghadikolaei, A. On Coating Techniques for Surface Protection: A Review. *J. Manuf. Mater. Process.* 2019, 3, 28.
- [7] Giurlani, W.; Zangari, G.; Gambinossi, F.; Passaponti, M.; Salvietti, E.; Di Benedetto, F.; Caporali, S.; Innocenti, M. Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development. *Coatings* 2018, 8, 260.
- [8] Saidin, Nur Ubaidah, Ying, K. K., and Khuan, N. I. *Electrodeposition: Principles, Applications and Methods*. Malaysia: N. p., 2011.
- [9] Agarwala, R.C., Agarwala, V. Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana* 28, 475–493 (2003).
- [10] Lelevic, A., & Walsh, F. C. (2019). Electrodeposition of NiP alloy coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*, 369, 198–220.
- [11] AYDIN, Kemal. Düşük karbonlu çeliğin yüzey özelliklerinin grafen içerikli kompozit kaplama ile iyileştirilmesi. 2019. Master's Thesis. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [12] Safavi, M. S., Tanhaei, M., Ahmadipour, M. F., Ghaffari Adli, R., Mahdavi, S., & Walsh, F. C. (2020). Electrodeposited Ni-Co alloy-particle composite coatings: A comprehensive review. *Surface and Coatings Technology*, 382, 125153.
- [13] Benea, L., Bonora, P. L., Borello, A., & Martelli, S. (2001). Wear corrosion properties of nano-structured SiC–nickel composite coatings obtained by electroplating. *Wear*, 249(10–11), 995–1003.
- [14] Karslioglu, R., & Akbulut, H. (2015). Comparison microstructure and sliding wear properties of nickel–cobalt/CNT composite coatings by DC, PC and PRC current electrodeposition. *Applied Surface Science*, 353, 615–627.
- [15] Vaezi, M. R., Sadrnezhad, S. K., & Nikzad, L. (2008). Electrodeposition of Ni–SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 315(1–3), 176–182.
- [16] Luo, J. K., Flewitt, A. J., Spearing, S. M., Fleck, N. A., & Milne, W. I. (2004). Young's modulus of electroplated Ni thin film for MEMS applications. *Materials Letters*, 58(17–18), 2306–2309.
- [17] Vazquez-Arenas, J., Treeratanaphitak, T., & Pritzker, M. (2012). Formation of Co–Ni alloy coatings under direct current, pulse current and pulse-reverse plating conditions. *Electrochimica Acta*, 62, 63–72.
- [18] Tian, L., Xu, J., & Xiao, S. (2011). The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition. *Vacuum*, 86(1), 27–33.
- [19] Chandrasekar, M. S., & Pushpavanam, M. (2008). Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta*, 53(8), 3313–3322.
- [20] Tury, B., Lakatos-Varsányi, M., & Roy, S. (2006). Ni–Co alloys plated by pulse currents. *Surface and Coatings Technology*, 200(24), 6713–6717.
- [21] Tury, B., Radnóczy, G. Z., Radnóczy, G., & Varsányi, M. L. (2007). Microstructure properties of pulse plated Ni–Co alloy. *Surface and Coatings Technology*, 202(2), 331–335.
- [22] Karimzadeh, A., Aliofkhazraei, M., & Walsh, F. C. (2019). A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications. *Surface and Coatings Technology*, 372, 463–498.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Malik AKYÜZ

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2016
Lise	Arifiye Çok Programlı Lisesi	2011