

T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DUBLEKS Ni-P/Ni-Mo BN(h) KOMPOZİT
KAPLAMALARIN AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mert AYDIN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP

Haziran 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DUBLEKS Ni-P/Ni-Mo BN(h) KOMPOZİT
KAPLAMALARIN AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mert AYDIN

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

Bu tez 16.06.2021 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.

Mert AYDIN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimlerinden faydalandığım, desteklerini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP'e teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam boyunca bilgi ve desteklerini benden esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Mehmet UYSAL ve Sayın Araş. Gör. Dr. Hasan ALGÜL'e teşekkür ederim.

Çalışmamda her türlü yardım ve desteklerini sunan arkadaşlarım Sayın Metalurji ve Malzeme Mühendisi Sezer TAN'a ve Sayın Metalurji ve Malzeme Mühendisi Mesut DENİZ'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamı 2210-D Yurt İçi Sanayiye Yönelik Yüksek Lisans Burs Programı Kapsamında destekleyen TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'na (BİDEB) teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam kapsamında sağladıkları destek nedeniyle ETİMADEN'e teşekkür ederim.

Tez kapsamında yapılan çalışmalara 2020-7-2486 numaralı yüksek lisans tez projesi ile destek sağlayan Sakarya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına (BAPK) teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen çok sevdiğim aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAPLAMA ÖN İŞLEMLERİ	3
2.1. Mekanik İşlemler ile Kirliliklerin Uzaklaştırılması.....	3
2.2. Yağ Alma İşlemi.....	4
2.3. Oksitli Bileşiklerin ve Korozyon Ürünlerinin Uzaklaştırılması	5
BÖLÜM 3.	
METALİK KAPLAMALAR	6
3.1. Akımsız Kaplamalar	7
3.2. Akımlı Kaplamalar	8
3.2.1. Akımlı kaplamaların tarihçesi	8
3.2.2. Akımlı kaplamaların çalışma prensibi.....	9
3.2.3. Kullanılan akım türleri	10
3.3. Alaşım Kaplamalar	12
3.4. Kompozit Kaplamalar.....	13

3.5. Dupleks Kaplamalar	17
3.6. Akımlı Kaplamayı Etkileyen Faktörler	18
3.6.1. Katkı malzemeleri.....	19
3.6.2. Akım yoğunluğu.....	20
3.6.3. Empüriteler	21
3.6.4. pH	22
3.6.5. Sıcaklık	22
3.6.6. Süre.....	23
3.6.7. Karıştırma etkisi	24
3.7. Akımlı Kaplamaların Kullanım Alanları.....	25
BÖLÜM 4.	
İKİ BOYUTLU YAPIDA BN(h) NANO YAPRAKLAR.....	27
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
5.1. BN(h) Üretimi.....	30
5.2. Kaplamaların Hazırlanması	33
5.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	37
5.3.1. X-Ray difraksiyonu (XRD) analiz.....	37
5.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) çalışmaları	37
5.3.3. Triboloji çalışmaları	37
5.3.4. Nanosertlik çalışmaları	38
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
6.1. İki Boyutlu Yapıda BN(h) Nano Yaprakların Sentezi.....	40
6.2. Ni-P Kaplamaların Eldesi	41
6.3. Ni-Mo Kaplamaların Üretiminde Akım Türünün Etkisi	42
6.4. Ni-Mo Kaplamalara Sıcaklık Etkisi.....	47
6.5. Ni-Mo Kaplamaların Üretiminde Banyo pH Değerinin Etkisi.....	49

6.6. Ni-Mo Kaplamalara İş Çevriminin Etkisi.....	50
6.7. Ni-P/Ni-Mo-BN(h) Kaplamaların Üretimi	54
BÖLÜM 7.	
SONUÇ VE ÖNERİLER	60
KAYNAKÇA	62
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ

BN(h)	: Hegzagonal yapıda bor nitrür
CTAB	: Setrimonyum bromür
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
GPa	: Giga pascal
gr	: Gram
Hv	: Vickers sertlik değeri
L	: Litre
mg	: Miligram
Ni-Mo	: Nikel-Molibden alaşım kaplama
Ni-P	: Nikel-Fosfor alaşım kaplama
PVD	: Fiziksel
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SLS	: Sodyum Loril Eter Sülfat
XRD	: X- ışını difraktometresi
μm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Akımlı kaplamanın şematik gösterimi	10
Şekil 3.2. Akımlı kaplamalarda kullanılan akım türleri	11
Şekil 3.3. Akımlı Kaplamaların Kullanım Alanları.	25
Şekil 4.1. Hegzagonal yapıda BN tozunun yapısı.....	28
Şekil 5.1. Deneysel çalışmaların şematik gösterimi.....	30
Şekil 5.2. İki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların üretiminin şematik gösterimi.	31
Şekil 5.3. Akımlı kaplamanın ve kullanılan cihazların şematik gösterimi.	33
Şekil 5.4. Ultrasonik karıştırmanın şematik gösterimi.....	36
Şekil 5.5. Ni-P/Ni-Mo-hBN kaplamanın şematik kesit görüntüsü.	36
Şekil 5.6. İndentasyon sırasında oluşan ve analizler için kullanılan verilerin şematik görünümü	38
Şekil 5.7. Analizde kullanılan değerlerin yanı sıra temas derinliğinin grafiksel bir yorumunu gösteren yük ve batıcı uç deplasmanının şematik bir temsili	39
Şekil 6.1. İki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların sülfürik asit ile muamele edilmesi sonucu oluşan a-)10000XSEM, b-)50000X c-)50000X ve d-)200000X büyütmelelere ait FESEM görüntüleri, e-)EDS ve f-) XRD paternleri.	40
Şekil 6.2. Ni-P kaplamalara ait a-) Kesit Görüntüsü, b-) Yüzey Görüntüsü ve c-) XRD paterni.	42
Şekil 6.3. Akım Türünün Ni-Mo kaplamalara etkisinin kesit görüntüsü a-) DC b-) PC c-) PRC.	43
Şekil 6.4. Akım türünün Ni-Mo kaplamalara etkisinin yüzey görüntüsü a-) DC, b-) PC c-) PRC.	44
Şekil 6.5. Farklı akım türü ile üretilmiş Ni-Mo kaplamaların molibden içeriği.	45

Şekil 6.6. Farklı akım türlerinin XRD üzerindeki etkisi.	46
Şekil 6.7. Farklı akım türleri ile üretilen Ni-Mo kaplamalara ait karşılaştırmalı yük-penetrasyon eğrileri.	46
Şekil 6.8. Kullanılan akım türünün sertlik üzerindeki etkisi.....	47
Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda üretilen Ni-Mo kaplamalara ait kesit görüntüleri a-oda sıcaklığı, b-45°C ve c-60°C	48
Şekil 6.10. Banyoların pH değişiminin Ni-Mo kaplamalara olan etkisi a-) pH=7, b-) pH=9, c-) pH=10, d-) pH=11	49
Şekil 6.11. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-Mo kaplamaların yüzey görüntüleri a-) %20 b-) 50 c-) %80.	51
Şekil 6.12. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-Mo kaplamaların yüzey görüntüleri a-) %20 b-) 50 c-) %80.	51
Şekil 6.13. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-Mo kaplamalara ait XRD paternleri.	52
Şekil 6.14. İş çevriminin sertlik üzerindeki etkisi.....	53
Şekil 6.15. Farklı iş çevrimleri ile üretilen Ni-Mo kaplamalara ait karşılaştırmalı yük-penetrasyon eğrileri.	53
Şekil 6.16. Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalara ait a-) Yüzey görüntüleri b-) Kesit görüntüsü c-) XRD paternleri.....	54
Şekil 6.17. Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamanın 1000x büyütmedeki yüzey görüntüsünün Mapping analizi.	55
Şekil 6.18. BN(h) takviyesinin Ni-P/Ni-Mo dupleks kaplamanın sertlik değerine etkisi.....	56
Şekil 6.19. Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalara ait karşılaştırmalı yük-penetrasyon eğrileri.	56
Şekil 6.20. Dubleks kaplamaların a-) oda sıcaklığı, b-) 400°C’de sürtünme katsayısı ve aşınma oranı grafikleri	57
Şekil 6.21. Oda sıcaklığında aşınma sonrası SEM görüntüleri a-) Ni-Mo b-) Ni-MoBN(h) c-) Ni-Mo-BN(h).	58
Şekil 6.22. 400°C’de aşınma sonrası SEM görüntüleri a-) Ni-Mo b-) Ni-Mo c-) Ni-Mo-BN(h) d-) Ni-Mo-BN(h).....	59

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Dış etkiler ile malzeme yüzeyinde meydana gelen değişimler.....	7
Tablo 5.1. BN(h) yapraklarının oluşumu için hazırlanan karışımın içeriği.	31
Tablo 5.2. Akımlı Ni-P kaplamaların banyo bileşenleri ve çalışma koşulları.	34
Tablo 5.3. Akımlı Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamaların banyo bileşenleri ve çalışma koşulları.....	34
Tablo 5.4. Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalara uygulanan akım türleri.	35
Tablo 5.5. Ters kesikli akım yönünde çalışılan iş çevrimleri	35

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Yüksek sıcaklık aşınması, 2D malzemeler, dubleks kaplama, akımlı kaplama, ters kesikli akımlı kaplama

Birçok metal alaşım kaplama arasında, nikel alaşımları yüksek sertlik ve aşınma dirençlerinden dolayı hem bilimsel hem de endüstri alanında büyüyen bir çekiciliğe sahiptir. Akımlı Ni-P kaplamalar uzun kaplama banyosu ömrüne ve yüksek kaplama hızına sahiptir. Molibden alaşımları; molibdenin yüksek ergime noktası ve yüksek sıcaklıklardaki yüksek sertliğe sahip olmasından dolayı aşınma direncine ihtiyaç duyulan yüksek sıcaklık uygulamalarında geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Akımlı kaplamalarda kaplama özelliğini etkileyen en önemli parametrelerden biri de uygulanan akım türüdür. Akımlı kaplamaların uygulanması sırasında; doğru akım, kesikli akım ve ters kesikli akım yöntemleri kullanılabilir. Kesikli ve ters kesikli kaplamalarda yüksek akım veya yüksek potansiyel kısa bir süre için uygulanabildiğinden ve hatta bu parametrelerin yönü tersine çevrilebildiğinden, bu teknikler, hibrit karakterde olabilen ve daha iyi bir özellik gösterebilen kristallerin meydana gelmesine neden olurlar. Hegzagonal BN (BN(h)) yüksek sertliği, mükemmel yağlayıcılığı, yüksek sıcaklık ve korozyon ortamlarında kararlılıklarından dolayı potansiyel mühendislik uygulamalarında bir öneme sahiptir. BN'ün yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direncinden dolayı, BN nano yapraklar yüksek sıcaklıklarda kararlılığını sürdürebilen nikel matrisli kompozit kaplamalar için potansiyel bir takviye elemanıdır.

Bu tez kapsamında, dubleks Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalar doğru akım, kesikli akım ve ters kesikli akım kaplama metodları ile çelik altlıklara uygulanacaktır. BN(h) ergimiş tuz aracılığıyla metalotermik indirgeme metodu ile 2D nano yaprak şeklinde üretilecektir. Dubleks kaplamalar, münferit kaplamanın gerekli fiziksel / mekanik özellikleri sağlamadığı durumlarda, belirli uygulamalar için tek bir katmana göre avantaj sağlamaktadır. Ni-P kaplamalar çeliğe iyi yapışması nedeniyle iç katman olarak seçilmiştir. Ni-Mo-BN (h) kaplama, yüksek aşınma direnci nedeniyle dış katman olarak seçilmiştir. Ni-P ve Ni-P / Ni-Mo-BN (h) kaplamalar, çelik yüzeyi yüksek sıcaklıklarda aşınmaya karşı korumak için ters kesikli akım kaplama yöntemleri ile biriktirilecektir.

INVESTIGATION OF THE WEAR PROPERTIES OF DUPLEX Ni-P/Ni-Mo BN(h) COMPOSITE COATINGS

SUMMARY

Keywords: High temperature wear, 2D materials, duplex coating, electrodeposition, pulse reverse coating

Among the many metal alloy coatings, nickel alloys have a growing appeal in both scientific and industrial fields due to their high hardness and wear resistance. Current Ni-P coatings have a long plating bath life and high plating speed. Molybdenum alloys; Due to molybdenum's high melting point and high hardness at high temperatures, it is widely used in high temperature applications where wear resistance is required. Molybdenum cannot be obtained from aqueous solutions in the form of flow coating, but can be deposited with iron group metals such as nickel. One of the most important parameters affecting the coating property in electrodeposition is the type of current applied. During the application of electrodeposition; direct current, pulse current and pulse reverse current methods can be used. Since high current or high potential can be applied for a short time in pulse and pulse reverse coatings, and even the direction of these parameters can be reversed, these techniques lead to the formation of crystals that can be hybrid in character and exhibit better properties. Hexagonal BN (BN(h)) has an important place in potential engineering applications due to its high hardness, excellent lubricity, programmability in high temperature and corrosive environments. Due to the oxidation resistance of BN at high temperatures, BN nano sheets are a potential reinforcing element for nickel matrix composite coatings that can continue to be applied at high temperatures. In this thesis, duplex Ni-P / Ni-Mo-BN (h) coatings will be applied to steel supports using direct current, pulse current and pulse reverse current methods. BN(h) will be produced in the form of 2D nano sheets by metallothermic reduction method by means of molten salt. Duplex coatings provide an advantage over a single layer for certain applications where the individual coating does not provide the necessary physical / mechanical properties. Ni-P coatings are chosen as inner layers because of their good adhesion to steel. Ni-Mo-BN(h) coating was chosen as the outer layer due to its high wear resistance. Ni-P and Ni-P / Ni-Mo-BN (h) coatings will be deposited by pulse reverse methods to protect the steel surface against abrasion at high temperatures.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Akımlı yöntemle altlık yüzeyine metal biriktirme işlemi, çözeltideki metal iyonlarının altlık yüzeyine katodik olarak indirgenmesi prensibine dayanmaktadır [1]. Akımlı kaplamanın temelleri kesin olmamakla birlikte 1772’de Beccaria tarafından metalin indirgenmesi ile atılmıştır [2]. Akımlı kaplamanın çalışma ilkesi temel olarak sulu bir çözelti içerisinde çözünen metal tuzlarının, çözeltiye daldırılan iki elektrot arasından geçen bir elektrik akımı ile indirgenmesi işlemidir. Katot üzerinde metal kaplanırken, anot çözelti içerisinde çözünerek çözelti içerisindeki metal iyonlarını besler yada anot çözünmez özellikte ise özellikte ise iyonlar dışarıdan çözeltiye ihtiyaç oldukça beslenir [3]. Akımlı kaplamaların gerçekleştirildikleri düşük sıcaklıklar ile birlikte ekonomik olarak düşük maliyette olmaları ticari olarak kullanımlarını cazip hale getirir. Akımlı kaplamalar, iletken olan bütün yüzeylere uygulanabilirliği ve değiştirilen banyo parametreleri ile değişim gösterebilen kaplama özellikleri sayesinde endüstriyel alanda büyük önem teşkil etmektedirler. Saf nikel kaplamalara kıyasla, nikel alaşım kaplamalar sundukları mükemmel mühendislik özellikleri ile oldukça popülerdirler [4]. Matrisine dahil edilen alaşım elementleri, matrisin yüzey morfolojisi, kristal boyutu ve kristal oryantasyonu değişerek kaplamaların mekanik ve elektrokimyasal özelliklerinin değişimine neden olurlar [5]. Akımlı yöntemle gerçekleştirilen Ni-P kaplamalar, altlık malzemenin korozyon dayanımını, aşınma direncini ve sertlik değerlerini önemli ölçüde arttırmaktadırlar [6, 7]. Nikel alaşım kaplamalar arasında Ni-P kaplamalar oldukça ilgi çekicidir. Alaşım elementi olarak kullanılan fosfor, nikel matrisinin özelliklerinin gelişmesinde oldukça önemli etkiler sunmaktadır[8] Doğrudan biriktirme mekanizmasına göre, fosforun alaşım elementi olarak nikel matrisine dahil edilmesinin gerçekleşmesi nikel ile fosforun doğrudan elektrokimyasal olarak indirgenmesi prensibine dayanmaktadır [6]. Molibdenin alaşım elementi olarak nikel matrisine dahil edilerek Ni-Mo alaşımının oluşturulması, matrisin aşınma direnci ve sertlik değerlerinde önemli bir artışa neden olmaktadır. Gösterdikleri bu üstün

özellikler nedeniyle, yüksek toksik etkiye sahip ve kanserojen olan sert krom kaplamalara alternatif olabilirler [9–12]. Ni-Mo kaplamalar havacılık ve otomotiv endüstrisi gibi yüksek sıcaklıklarda çalışan çeşitli malzemelerin kaplanmasında kullanılabilir. Saf molibden sulu çözeltilerinden tek başına kaplanamaz. Ancak nikel gibi demir grubu metalleri ile birlikte altlık üzerine kolayca kaplanabilir [11].

Takviye bileşenlerinin metal matrise ilave edilmesi, kaplama tabakasına oldukça ileri mühendislik özellikleri sağlamaktadır. 2D malzemeler arasında yer alan hegzagonal yapıda bor nitrür, grafene benzer yapıda bal peteği bir örgüye sahiptir. Hegzagonal bor nitrür geniş bir sıcaklık aralığında mükemmel bir yağlayıcılık özelliği göstermektedir. BN(h)'ün sahip olduğu güçlü kovalent bağlar ve her katmanın birbirine bağlandığı Van der Waals bağları sayesinde katmanlı bir yapıda bulunur. BN(h) yapraklarını bir arada tutan bu bağları, tabakalara paralel uygulanan kuvvet ile kesilerek tabakaların birbiri üzerinde kaymasını sağlayarak sürtünmenin azalmasıyla birlikte yüksek yağlayıcılık etkisi gösterir. Bunun yanı sıra kimyasal kararlılığı ve ıslanabilirliğinin iyi olması katı yağlayıcı olarak kullanılmasının önünü açmaktadır [13].

Elektrolitik kaplamaların sunduğu üstün fiziksel ve mekanik özelliklerin artırılması için dubleks kaplama tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntem ile iki farklı kaplamanın göstermiş olduğu olumlu etkilerden yararlanılarak ve kaplamaların gösterebileceği olumsuz etkilerin bertaraf edilerek üstün bir malzeme ortaya çıkarılması amaçlanmaktadır. Buradan hareketle yüksek aşınma dayanımı gösteren bir dış katman ve iyi yapışma gösteren ve fiziksel/korozyona karşı koruma özelliğine sahip bir alt katman kombine edilerek çift katlı bir kaplama uygulaması yapılmaktadır [14].

Bu çalışmada yukarıdaki paragrafta ifade edilen amaçlar çerçevesinde metalotermik redüksiyon yöntemi ile BN(h) üretilmiştir. İlk katman olarak akımlı yöntem kullanılarak Ni-P tabakası, ikinci katman olarak ise Ni-Mo alaşım kaplaması ve Ni-Mo-BN(h) kompozit kaplaması dubleks olarak gerçekleştirilerek, bu kaplamaların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

BÖLÜM 2. KAPLAMA ÖN İŞLEMLERİ

İyi bir kaplama işlemi için iyi bir yüzey gereklidir. Kullanılan altlık malzemesi iyi bir ön işlemden geçirilmediyse, kaplama tabakası ne kadar iyi olursa olsun altlık yüzeyine tutunması başarısız olur. Bu nedenle ön yüzey işlemleri en az kaplama işlemi kadar önem teşkil eden bir işlemdir.

Metalik kaplama yapılacak altlık malzemelerde üretim prosesleri, nakliye süreçleri ve kesme gibi işlemler sırasında çeşitli etkilere maruz kalarak yüzeylerinde çeşitli kirlilikler meydana gelebilmektedir. Bu kirlilikler üç ana başlıkta sınıflandırılabilir:

1. Organik filmler, yağlar, gresler
2. Silis içerikli kirlilerden oluşan ince parçacıklar
3. Altlıkta meydana gelen oksit ya da diğer korozyon ürünleri [15].

Meydana gelen kirliliklerin giderilmesinde yağ alma, oksit ve kirliliklerin uzaklaştırılması ve mekanik işlemler yapılabilir.

2.1. Mekanik İşlemler ile Kirliliklerin Uzaklaştırılması

Mekanik olarak yapılabilecek ön işlemlere örnek olarak taşlama, zımparalama, cilalama, kumlama, soğuk deformasyon ve soğuk haddeleme gibi işlemler verilebilir. Araştırmacı bu tür işlemlerden hangisine ihtiyaç duyduğunu elindeki numunenin yüzey özelliğine bakarak, tecrübesi ve teorik bilgilerinin kesişimine göre bir sonraki adımda uygulayacağı kaplama prosesine de en uygun yönteme/işlemlere kendisinin karar vermesi gerekmektedir. Yapılacak bu işlemlerle altlık malzemesinin metalurjik yapısı değiştirilerek yüzeyin tane boyutu küçültülebilir, yüzey düzgün hale getirilebilir ya da pürüzlü bir yapı elde edilebilir. Bazen örneğin tek bir mekanik zımparalama ile de

yüzey temizlenebilir, ancak çoğunlukla mekanik ve kimyasal/elektrokimyasal işlemlerin ard arda uygulanmasına ihtiyaç olabilir.

2.2. Yağ Alma İşlemi

Hidrokarbon ya da mineralli yağlar bazı çözücülerle uzaklaştırılabilir. Klor esaslı çözücülerle yüzeylerde bulunan yağ tabakaları temizlenebilir. Yağ asitleri, hayvansal ve bitkisel gresler alkali yağ alma ile uzaklaştırılabilir. Elektrolitik alkali yağ giderme yöntemi ise yüzey temizliğinde çok daha hızlı bir yöntemdir. Sıcak alkali ortama, altlık malzemenin daldırılması ile uygulama gerçekleştirilmektedir. Katodik temizleme sırasında çözelti-altlık malzeme ara yüzünde oluşan bir hidrojen kabarcığı kütlesi yağları zayıflatır ve çok etkili bir şekilde temizler. Ancak işlem süresi ilerledikçe temizleme etkisi azalma göstermektedir. Katodik temizleme sırasında altlık malzeme yüzeyinde ince bir film tabakası oluşması muhtemeldir.

Oluşan bu ince filmin kalınlığının artması malzemeyi korozyon dayanımına karşı zayıf hale getirmektedir. Demir esaslı altlık malzemeler anodik olarak temizlenebilir. Ancak demir dışı metaller anodik ortamda oksitlenmeye uğrayacağından dolayı katodik temizlemeye maruz bırakılmalıdır [15].

Çelik ve bazı bakır malzemeler için akım yönü tersine çevrilerek malzemenin hem anodik hem katodik olarak temizlendiği teknikler de mevcuttur [15].

Alkali temizleme banyoları genellikle sodyum hidroksit, trisodyum fosfat (TSP), sodyum silikat, sodyum karbonat, sabunlar ve deterjanların karıştırılması ile elde edilirler. Hazırlanan solüsyonun alkali derecesi arttıkça sabunlaşma eğilimi artmaktadır. Artan sabunlaşma etkisi ise temizlemeyi artırır, ancak demir dışı malzemelerin korozyona uğrama eğilimlerinde de bir artışa neden olabilmektedir.

Yapılan yağ alma işleminin etkinliğinin gözlemlenmesi için durulanan malzeme, seyreltik asit çözeltisinde nötralize edilerek kurutulur. Kurutulan numunede eşit bir ıslanma gözlemlenmesi hidrofobik yağların uzaklaştığı göstermektedir. Yağ giderme

işlemine tabii tutulmayan altlık malzemeler düşük yapışma ve korozyon dayanımı göstermektedir [15].

2.3. Oksitli Bileşiklerin ve Korozyon Ürünlerinin Uzaklaştırılması

Oksitli bileşikler ve korozyon ürünlerinin uzaklaştırılmasında sulu çözeltilerin kullanılması önemli bir etkidir. Bu yöntemde kullanılan asitlerden başlıcaları hidroklorik asit ve sülfürik asittir. Kullanılan asit konsantrasyonu, hazırlanan asit çözeltisinin kullanım sıcaklıkları ve altlık malzemesinin asit çözeltisinde bekletilme süreleri gibi parametreler, kullanılacak altlık malzemenin cinsine ve yapısına göre değişiklik göstermektedir. Örneğin düşük karbonlu bir çelik malzemenin yüzeyindeki oksit tabakasının uzaklaştırılması için oda sıcaklığında ağırlıkça %15 HCl asit çözeltisi kullanılması gerekirken, çinko esaslı bir malzeme için bu oran ağırlıkça %0.25 mertebelerine kadar düşürülmelidir.

Oksitli bileşikler ve korozyon ürünlerinin uzaklaştırılmasında bir diğer yöntem ise elektrolitik yöntem olup, numune asidik bir elektroliz hücresine alınır ve anoda bağlanarak akım etkisi ile yüzeyden oksit tabakaları çözündürülür [15].

BÖLÜM 3. METALİK KAPLAMALAR

Metalik malzemeler hem gündelik hayatta hem de endüstriyel boyutta olmak üzere birçok alanda kullanılan başlıca elemanlardır ve çeşitli aletler, bileşenler ve tesisler metalik malzemelerden oluşmaktadır.

Üretilen ve üretimde kullanılan metalik malzemelerin çoğu sınırlı bir kullanım ömrüne sahiptirler. Malzemelerin kullanım ömürlerini belirleyen en önemli parametreler malzemenin çalıştığı ortam koşulları ve kullanım şeklidir. Birbiri ile temas halinde çalışan bileşenler birbirleri ile mekanik olarak etkileşime girmektedirler. Çevresel koşullar ve bileşenlerin birbiri ile temaslı çalışmaları sonucunda malzemelerde meydana gelen mekanik, kimyasal ya da elektrokimyasal olaylar sonucunda yapıların işlevselliklerinin bozulması sonucu çok ciddi sorunlara yol açabilirler. Bir malzemenin veya bileşenin yüzeyi, atomik yapısı nedeniyle, çeşitli saldırı biçimleri için en savunmasız bölge olarak kabul edilebilir. Bu saldırılar malzeme doğasına bağlı olarak mekanik, kimyasal, elektrokimyasal veya termal şekilde olabilir. Bahsi geçen bu etkiler ayrı ayrı veya birbirlerinin kombinasyonu halinde malzeme yüzeyine etki edebilirler. Malzeme yüzeyinde bazı etkileşimler sonucunda meydana gelen değişimler Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Endüstride kullanılan metalik malzemelerin üretimleri sırasında ciddi enerji kullanımı ve hammadde tüketimi ortaya çıkmaktadır. Bu durum enerji ve malzeme israfına yol açtığından dolayı gelecek açısından oldukça büyük bir risk oluşturmaktadır [16].

Tablo 3.1. Dış etkiler ile malzeme yüzeyinde meydana gelen değişimler [16].

Temas Eden Yüzey	Yüzeyde Meydana Gelen Değişim
Hava Atmosferi	Kirlenme ve Aşınma
Sıcak Gazlar	Oksidasyon ve tufal oluşumu
Akış Halindeki Sıvılar	Kavitasyon ve erozyon
Mikroorganizmalar	Mikrobiyolojik hasar
Kimyasallar	Kimyasal ya da elektrokimyasal korozyonlar
Mekanik Temas	Kimyasal/elektrokimyasal olaylar, aşınma ve tribolojik hasarlar

Bir malzeme yüzeyinin çeşitli etkilerden korumak adına malzemeyi etkileyen ortama daha dayanıklı başka bir metal ile kaplanarak parçanın tamamının korunması teknolojiye en büyük ilerlemelerden biri olmuştur. Özellikle son yıllara baktığımızda metalik kaplamalar dekoratif amaçlardan ziyade endüstriyel alanlarda daha çok tercih edilmektedirler. Bunun en önemli sebeplerinden biri ise altlık malzemesinin doğasından farklı olarak istenilen özelliklerde metalik kaplamaların farklı parametrelerin kullanılmasıyla elde edilmesi ve uygulama alanına tatbik edilmesidir. Metalik kaplamalar endüstriyel pazarın ihtiyaçlarının karşılanmasında önemli bir yere sahiptir. Günümüzde metalik kaplamalar, korozyon dayanımı, aşınma direnci, sertlik, yağlayıcılık gibi istenilen yüzey özelliklerini sağlayabildiğinden dolayı etkin olarak hemen hemen her sektörde kullanılmaktadırlar.

3.1. Akımsız Kaplamalar

Akımsız yöntemle nikel birikimi ilk olarak 1844 yılında Wurtz tarafından kimyasal bir kaza sonucu gerçekleştirilmiş olup, 1946'da Brenner ve Riddell tarafından akımsız kaplamanın temelleri atılmıştır [17,18]. Brenner ve Riddell hipofosfitin indirgeme özelliğini ortaya çıkarmak için, sitrat bazlı bir banyodan çözünmeyen bir anot kullanarak kontrollü bir katalitik işlem ile banyoya daldırılan yüzeyde nikel-tungsten alaşım kaplamasını elde etmişlerdir [17]. Son yıllarda ise kaplama tabakasının özellikleri ve uygulama alanları ile ilgili çalışmalar söz konusu olmuştur. Akımsız kaplama işlemi ile, yalnızca grafit dahil elektriksel olarak iletken malzemeleri değil, aynı zamanda kumaş, plastik, kauçuk gibi yalıtkan yüzeyleri de belirli ön işlemler sayesinde kaplanabilmektedir. Kaplamalar, alaşım kaplama/kompozit kaplama/metalik bileşimi özel gereksinimlere uyacak şekilde seçilerek istenen özelliklere uygun hale getirilebilir. Akımsız kaplamaların pazarı ve potansiyel uygulama alanları hızla artarak genişlemektedir [17].

Akımsız kaplamaları kullanılabilir kılan özelliklerden bazıları:

- Ünlformluk
- Mükemmel korozyon direnci
- Aşınma direnci
- Lehmlenebilirlik
- Yüksek sertlik
- Amorf, mikrokristalin kaplama
- Düşük sürtünme katsayısı
- Yüksek yansıtma
- Dirençlik
- Manyetik özellik. [17].

3.2. Akımlı Kaplamalar

Günümüzde en çok tercih edilen kaplama yöntemlerinden biri olan akımlı yöntemle altlık yüzeyine metal biriktirme işlemi, sulu bir çözelti içerisinde bulunan metal iyonlarının altlık yüzeyine katodik olarak indirgenmesi prensibine dayanmaktadır [1].

3.2.1. Akımlı kaplamaların tarihçesi

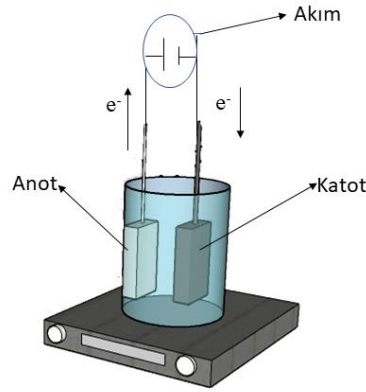
Akımlı kaplamanın temelleri kesin olmamakla birlikte 1772'de Beccaria tarafından metalin indirgenmesi ile atılmıştır. 1791'de Galvani, kurbağa kas dokularının elektrik akımına karşı tepki gösterdiğini keşfetmiştir. Bakır üzerine astığı kurbağa kas dokusunun demirle teması sonucunda kasıldığını ortaya koymuştur. Ortaya çıkan bu etkinin hayvan dokusunun kendine has bir özelliği olduğunu ve elektrikle aynı olduğu düşünülmüştür [2]. 1796 yılına gelindiğinde ise Volta yaptığı çalışmalarda metalik korozyon ile metal/çözelti ara yüzeyinde metal iyonlarının metale indirgenmesini keşfetmiştir ve bu keşfi Volta Pili olarak isimlendirilmiştir [15]. 1843 yılında Becquerel, krom sülfat ve krom klorür içerikli banyosu ile krom kaplamayı ilk kez gerçekleştirmiştir [1]. Aynı yıl R. Boettper, elektrik akımını kullanarak bir yüzeye

nikelin kaplanabileceği savını ortaya atmıştır. R. Boettger'in kullandığı banyo bileşimi nikel sülfat ve amonyum sülfattan oluşmaktadır. Bottger tarafından geliştirilen kaplama banyosu, keşfinden itibaren 70 yıl boyunca ticari olarak kullanıldı ve bu keşif nikel kaplamanın icadı olarak kabul edilmektedir [19]. Akımlı nikel kaplamanın ticarileşmesi ise 1849 yılında başlamıştır. İlerleyen zamanlarda çeşitli gelişmeler kaydedilmiştir ve karbon içerikli anotlar kullanılmaya başlanmıştır. 1912 yılında İngiltere'de nikel kaplamaların daha dekoratif bir görünüm sağlaması adına parlaticı ilaveler ilk kez kullanılmıştır. 1915 yılından sonra teknolojinin gelişmesiyle birlikte nikel kaplama alanındaki gelişimler hızla artış göstermiştir. Kaplamalar konusunda önemli parametrelerden olan pH kontrolünün önemini 1935'de Thompson belirlemiştir. Schlötter modern Nikel banyolarının ticarileşmesi konusunda ilk adımları atmıştır. [1].

3.2.2. Akımlı kaplamaların çalışma prensibi

Akımlı kaplamanın çalışma ilkesi temel olarak sulu bir çözelti içerisinde çözünen metal tuzlarının, çözeltiye daldırılan iki elektrot arasından geçen bir elektrik akımı ile indirgenmesidir. Şekil 3.1.'de akımlı kaplamaların şematik gösterimi verilmiştir. Şekilden de açıkça anlaşılacağı üzere bu iki elektrotlu kaplama sisteminde, akım sağlayıcının artı ucuna bağlı olan elektrota anot, eksi ucuna bağlı olan elektrota ise katot adı verilmektedir. Katot üzerinde metal kaplanırken anot, çözelti içerisinde çözünerek çözelti içerisindeki metal iyonlarını beslemektedir. Örneğin nikel kaplamalarda anotlar nikelden üretilir. Elektroliz ortamı ise nikel tuzlarının sulu çözeltisi ile oluşturulur. Kaplanan metalin ağırlığı, çözeltiye uygulanan akım miktarı ve kaplanmış metallerin valans değeri ile orantılıdır [20]. Bu işlemin en büyük avantajı, normalde gözeneksiz ve kompakt kaplamalar olan birkaç nanometre mertebesinde mikrometre mertebesine kadar farklı kalınlığa sahip fonksiyonel kaplamaların üretilmesidir [3]. Ayrıca, CVD ve PVD gibi diğer çeşitli yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük maliyetli bir tekniktir ve normal basınç, oda sıcaklığı gibi standart koşullarda önemli ölçüde yüksek birikme oranı sağlanmaktadır. Ayrıca, akımlı kaplama işlemi ile elde edilen çok ince bir tabakanın biriktirilmesi bile, iyon kaynaklarının fazladan kullanımından kaçınarak altlık malzeme yüzeyine yeteri

oranda koruma sağlayabilmesi büyük bir ekonomiklik de sağlamaktadır. Nikel, bakır, krom, pirinç, kalay, çinko, kadmiyum ve şerit gibi çeşitli metalik kaplamalar bu yöntem ile çok rahat ve ekonomik bir şekilde uygulanabilmektedir [3].



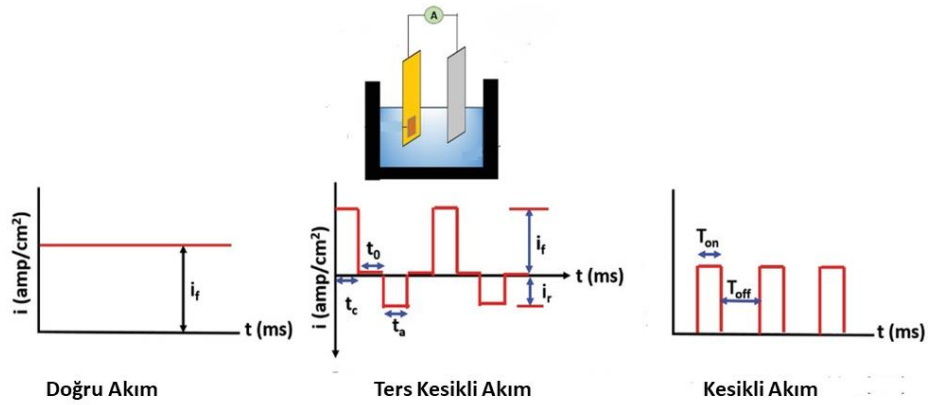
Şekil 3.1. Akımlı kaplamanın şematik gösterimi [25].

3.2.3. Kullanılan akım türleri

Akımlı kaplamalarda kaplama malzemesinin özelliğini etkileyen en önemli parametrelerden biri de uygulanan akım türüdür. Akımlı kaplamaların uygulanması sırasında;

- Doğru Akım
- Kesikli Akım
- Ters Kesikli Akım

yöntemleri kullanılmaktadır. Kullanılan akım türü bir redresör cihaz yardımı ile belirlenebilir.



Şekil 3.2. Akımlı kaplamalarda kullanılan akım türleri [21].

Doğru akım, kesikli akım ve ters kesikli akım yöntemi çeşitli metallerin, metal alaşımlarının ve çeşitli seramik parçacık takviyeli metal matrisli kompozitlerin biriktirildiği bir kaplama tekniğidir. Doğru akım yöntemi ile gerçekleştirilen kaplamalarda akımda herhangi bir kesinti olmaksızın doğrudan uygulanmaktadır. Kesikli akım yönteminde ise sabit bir akım söz konusu değildir ve akım sisteme belirli bir süre verilip, belirli bir süre verilmeyerek kesikli bir şekilde uygulanmaktadır. Ters kesikli akım yönteminde ise anodik ve katodik akım darbeleri karışık olarak uygulanmaktadır. Akım türlerinin şematik izahı Şekil 3.2.'de gösterilmektedir. Şekil 3.2. kesikli akımın gösteriminde; Ton darbe anında akımın uygulandığı, Toff akım etkisinin kesildiği süredir. Ters kesikli akımın şematize edilmesinde ise; if katodik akım yoğunluğunu, ir anodik akım yoğunluğunu, tc katodik kesikli akımın uygulandığı süreyi, ta anodik kesikli akımın uygulandığı süreyi temsil etmektedir. Çevriminin belirlenmesinde;

$$i\text{ş çevrimi} = \left[\frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \right] \times 100\% \quad (3.1)$$

denklemini kullanılmaktadır.

Frekansın bulunması ise denklem (3.2) ile gerçekleştirilir.

$$\text{Frekans} = 1/(t_{on} + t_{off}) \quad (3.2)$$

Ortalama akım yoğunluğu ise denklem (3.3) ile tespit edilir.

$$i_{ort} = pik \text{ akım yoğunluğu } x \text{ iş çevrimi} \quad (3.3)$$

Kesikli akım ve ters kesikli akım yöntemi ile üretilen akımlı kaplamalar dahi iyi özelliklere sahiptirler. Kesikli ve ters kesikli kaplamalarda yüksek akım veya yüksek potansiyel kısa bir süre için uygulanabildiğinden ve hatta bu parametrelerin yönü tersine çevrilebildiğinden, bu teknik, hibrit karakterde olabilen ve daha iyi bir özellik gösterebilen kristallerin meydana gelmesine neden olurlar. Öte yandan, kısa bir süre için bir akım uygulamak ve ardından akımı kısa bir süre daha hareketsiz tutmak ve bu işlemi akımlı kaplama sırasında tekrarlamak, bu işlemin her döngüsü yeni bir kristal oluşturabilir. Bu nedenle, akım ve darbe genişliğinin büyüklüğünü kontrol ederek daha küçük tanelere sahip kaplamaların üretiminin de mümkün olduğu bildirilmiştir [22]. Yang vd. doğru akım kaplama ile karşılaştırıldığında, nikelin kesikli kaplama yöntemi kullanılarak elektrolitik olarak elde edilen kaplamaların daha düşük gözeneklilik ve geliştirilmiş korozyon direncine sahip olduğunu bulmuşlardır. Daha önce, ters kesikli kompozit kaplama yöntemi kaplamalarda kaplama içine nüfuz eden partikül miktarının doğru akım tekniği ile yapılan kaplamalara göre altı kat kadar arttığı gözlemlenmiştir. Kesikli akım tekniği ile elde edilen kaplamaların genellikle bir doğru akım tekniği ile yapılan kaplamalara göre daha iyi mekanik ve kimyasal özellikler gösterdiği görülmüştür. Öte yandan, akımlı kaplama sırasında kısa süreli bir akım uygulayan ve ardından akımı kısa bir süre daha hareketsiz tutan her döngü, yeni bir kristal çekirdek oluşturabilir. Bu nedenle akım ve darbe genişliğinin büyüklüğünü kontrol ederek nano kristallerin üretimi de mümkün olduğu bildirilmiştir [23].

3.3. Alaşım Kaplamalar

Alaşım kaplamalar da en az metalik kaplamalar kadar eski bir kaplama yöntemidir. Örneğın bakır çinko alaşımı olan pirinç kaplama 1840 yılında icat edilmiştir. Alaşım kaplama tekniği metalik kaplama yöntemi ile benzer prensiplere sahiptir. Alaşım kaplamalar oldukça popüler çalışma alanına sahiptirler [19].

Alaşım kaplamalar saf metal kaplamalara göre oldukça yüksek aşınma dayanımı, korozyon direnci, yüksek yorulma dayanımı ve manyetik özelliklerde iyileşme göstermektedir. Alaşım kaplamalara uygulanan ısı işlem ile birlikte sertlikleri krom kaplamalar mertebesine ulaşabilir. Ayrıca saf metalik kaplamalara göre daha düşük iç gerilimler göstermektedirler [24].

Alaşım kaplamaların kullanımında akımlı yöntem oldukça ekonomik, kolay ve yüksek verimi nedeniyle tek katmanlı ve çok katmanlı olarak kullanımı oldukça yaygındır. Nikel kaplamalara kıyasla nikel alaşım kaplamaları daha iyi mühendislik özellikleri göstermektedir [25]. Örneğin nikel fosfor matrisine dahil edilen molibdenin kaplama tabakasını ve sertliğini önemli ölçüde arttırdığı açıklanmıştır [26]. Nikel tungsten kaplamalar endüstriyel uygulama alanlarında yüksek sertlik ve iyi mekanik özellik göstermeleri nedeniyle sert krom kaplamalara alternatif olabilmektedirler [27].

3.4. Kompozit Kaplamalar

Takviye bileşenlerinin metal matrise takviye edilmesi, kaplama tabakasına oldukça ileri mühendislik özellikleri sağlamaktadırlar. Kaplama banyosu içerisinde kaplanması arzu edilen metalin tuzları ile birlikte çözünmeyen takviye edilmek istenen malzemenin dahil edilmesiyle oluşturulan çözeltiye daldırılan iki elektrot arasından geçen bir elektrik akımı ile indirgenmesi işlemiyle kompozit kaplama elde edilmektedir. Kaplama sırasında çözünen bir anot kullanılır. Kaplama sırasında meydana gelen hidrojen çıkışı banyo pH değerini arttırarak gözenekli bir kaplama tabakası meydana gelmesine neden olabilir. Nanometre ya da mikrometre mertebelerinde takviye edilen ikinci faz partiküllerinin kaplama matrisi içerisine homojen takviyesi, kaplama tabakasının mekanik, tribolojik ve elektrokimyasal olarak yeni özellikler sağlamasına neden olur [24]. Örneğin Run Cui ve ark. bakır kaplama matrisine takviye ettikleri grafen ile saf bakır kaplamaya oranla, sertlik değerinin % 25 arttığını, sürtünme kat sayısının düşerek aşınma dayanımı sağladığını ve oda sıcaklığında termal iletkenliğin % 61.9 arttığını bildirmişlerdir [10].

Takviye bileşenleri, kaplama matrisine katot hareketi, elektrolit ajitasyonu veya yüzey aktif maddelerin kullanılması ile takviye edilebilir. Kaplama çözeltisinde bulunan takviye bileşenleri doğal bir yüzey yükü ya da zeta potansiyeli barındırmaktadırlar. Takviye bileşenlerinin barındırdıkları bu yüzey yükü, kaplama çözeltisine ilave edilen yüzey aktif malzemeler kullanılarak yük işaretleri ve boyutları değiştirilebilir. Örneğin; setrimonyum bromür (CTAB) gibi katyonik bir yüzey aktif malzeme kullanılması takviye bileşenlerinin yüzeylerinde pozitif yüklerin oluşmasını sağlayarak takviye bileşenlerinin katoda doğru hareket etmesine yol açmaktadırlar. Banyoda kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonu oldukça kritiktir. Fazla miktarda yüzey aktif madde yüksek iç gerilmelere neden olarak kaplama tabakasında olumsuz etkilere neden olduğu belirtilmektedir [24]. Li Chen ve ark. yaptıkları çalışmada nikel matrise Al_2O_3 takviyesi sırasında ekledikleri heksadesil piridinyum bromür (HPB) yüzey aktif malzemesi ile Al_2O_3 partiküllerinin zeta potansiyelini arttırarak Al_2O_3 partiküllerinin kaplama çözeltisinde homojen dağılmasını sağlayarak nikel matrise girmesini sağlamışlardır. HPB konsantrasyonun 150 mg/L'yi geçmesi halinde kaplama tabakasının kırılabilirliğini arttırarak aşınma direncinin azaldığını bildirmişlerdir [11]. S. Mohajeri ve ark. yaptıkları çalışmada nikel matrisine takviye ettikleri WC partiküllerinin dağıtılmasında sodyum dodesil sülfat (SDS) ve CTAB etkilerini incelemişlerdir. Kaplama çözeltisinde artan CTAB oranı ile kaplama tabakasına giren WC oranının azaldığını açıklamışlardır. Hidrofobik özellikte olan CTAB partiküllerinin WC yüzeylerini nötr yüklü hale getirdiğini bildirmişlerdir ve bunun sonucunda nötr yüklü partiküllerin nikel iyonlarını iterek kaplama tabakasına girmesinin zorlaştırdığını göstermişlerdir. Kaplama banyosuna ilave ettikleri SDS ile kaplama tabakasındaki WC miktarının arttığını gözlemlemişlerdir. Negatif yükteki SDS, WC tozlarının daha negatif hale gelerek zeta potansiyelini arttırdığını ve bununla birlikte kaplama tabakasına takviye olan WC oranının arttığını bildirmişlerdir [12].

Birçok çalışmada nano mertebedeki partiküllerin, mikron seviyedeki partiküllere göre malzeme özelliklerinin gelişmesinde daha önemli bir iyileşme sağlayabileceği bildirilmiştir. Kaplama tabakasına homojen dağıtılmış nano boyuttaki takviye bileşenlerinin termal kararlılığı nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda bile dispersiyon sertleşmesi yardımıyla önemli ölçüde koruma sağladığı bildirilmiştir [24]. Zhang ve

Chen'e göre nano mertebede takviye edilen partiküller çekirdeklenme için daha fazla alan sağladığından ve daha ince tanelerin oluşmasına neden olarak Orowan mekanizması ile dislokasyon yoğunluğunun artarak, kaplama tabakasının mekanik özelliklerinin artacağını bildirmişlerdir [28]. Nano mertebede olan takviye bileşenlerine erişimin kolaylığı akımlı kompozit kaplamalara olan ilgiyi arttırmaktadır. Akımlı kompozit kaplamaların üretiminde, takviye bileşenlerinin homojen dağıtılamaması ve banyo kararlılığının sağlanmasında meydana gelen olumsuzluklar akımlı kompozit kaplamaların üretiminde karşılaşılan zorluklarıdır [24].

Kaplama tabakasında meydana gelen iyileşmeler büyük oranda takviye bileşeninin tipine bağlıdır. Sert seramik takviye bileşenleri mekanik özelliklerde iyileşme sağlarken, yağlayıcı partiküller tribolojik özellikler üzerinde etkiye sahiptirler. Bazı durumlarda sert ve yağlayıcı partiküller kaplama matrisine birlikte takviye edilebilir. Bu durumda yağlayıcı takviye bileşeni yağlayıcılık sağlarken, sert takviye bileşeni yapısal bütünlüğü sağlayarak aşınma dayanımını artırır ve sünek metal tarafından matris oluşturulur [24].

Takviye bileşeninin matrise takviye edilmesi partikül özellikleri (yükleme, yüzey yükü, partikül tipi, partikül şekli ve partikül boyutu), elektrolit özellikleri (elektrolit konsantrasyonu, katkı maddeleri, sıcaklık, pH, kullanılan yüzey aktif madde tipi ve konsantrasyonu, uygulanan akım parametreleri (doğru akım, darbeli akım, ters darbeli akım, darbe süresi, akım yoğunluğu), kaplama banyosunun akış ortamı ve kaplama banyosunun şekli/boyutu gibi pek çok parametreye bağlıdır [24].

Takviye bileşenlerinin akımlı kaplama çözeltisi içerisinde dağıtılması ve kararlı bir çözelti eldesi, takviye bileşenlerinin mükemmel takviye edilmesi ve matris içerisine homojen dağıtılması açısından büyük önem arz etmektedir. Takviye bileşenlerinin homojen dağıtılması için kaplama çözeltisinin mekanik ya da kimyasal yollarla karıştırılması ve takviye bileşenine uygun olan yüzey aktif maddenin eklenmesi uygun bir kaplama için önem teşkil etmektedir [24].

Akımlı kaplama işleminde karıştırma işlemi; banyo bileşenlerinin homojen dağıtılması, takviye bileşenlerinin askıda kalması, takviye bileşenlerinin katoda taşınmasının arttırılması, kaplama miktarının arttırılması, çıkan gazların dağıtılması ve termal dengenin sağlanması gibi avantajlar sunmaktadır. Ancak aşırı miktarda karıştırma işlemi çözeltide oluşan hidrodinamik kuvvetlerin etkisi ile matris içine daha az miktarda takviye bileşeninin takviye olmasına neden olur [24]. Fa-Feng Xia ve ark. yaptıkları bir çalışmada nikel matris içerisine TiN tozu takviye etmişlerdir. Kaplama sırasında 200W olarak uyguladıkları ultrasonik homojenizatör etkisi ile matris içine takviye olan TiN miktarının artarak homojen dağıldığını ancak artan ultrasonik etkisi ile kaplama matrisine takviye olan TiN miktarının azalarak aglomerasyonların meydana geldiğini bildirmişlerdir [29].

Laboratuvarında akımlı kaplama işleminde manyetik karıştırma, döner disk veya silindir elektrotları, ultrasonik karıştırıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır [24]. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda manyetik karıştırıcı kullanılması kolay ve yaygındır ancak bu yöntem ile takviye bileşenleri Van der Waal kuvvetleri etkisi ile aglomere olma eğilimi göstermektedirler [24]. E. Beltowska-Lehman ve ark. Ni-W kaplama matrisine ZrO₂ takviye edilmesi işleminde ultrasonik karıştırıcı kullanmış ve bu yöntem ile takviye bileşenlerinin, manyetik karıştırmaya göre daha homojen dağıtıldığını bildirmişlerdir [28]. Endüstriyel ölçekte ise üstten karıştırma, pistonlu plaka kullanma, kaplama çözeltisinin pompalanarak döndürülmesi oldukça yaygındır [24].

Akımlı kompozit kaplamalar üstün triboloji özellikleri, mekanik özellikler ve korozyon dayanımı sunmaktadırlar. Jibo Jiang ve ark. Ni-Mo-GO kompozit kaplamasının, alaşım Ni-Mo kaplamalara göre tane boyutunu incelttiğini, yüksek sıcaklıklarda mikro sertliğin arttığını (825 HV) ve korozyon dayanımında bir artış meydana geldiğini bildirmişlerdir [30]. T.V. Venkatesha ve ark. TiO₂ seramik partiküllerini homojen dağıtarak akımlı yöntemle çinko matrisine başarıyla takviye etmişlerdir. Takviye edilen TiO₂ tozu ile tane boyutunda iyileşme meydana geldiği, saf çinko kaplamaya kıyasla mikro sertliğinin arttığı, TiO₂ takviye bileşeninin çinko matrisindeki boşluk ve çatlakları doldurarak korozyon direncini arttırdığını ve aşınma özelliklerinin iyileştiğini bu nedenle kompozit kaplamaların endüstriyel alanda geniş

bir uygulama alanı sunduğunu bildirmişlerdir [31]. H. Algül ve ark. nikel matrisli TiO₂ takviyeli akımlı kaplamayı başarıyla gerçekleştirmişlerdir. 16 g/l oranında TiO₂ takviyesinin nikel matrisinde daha homojen dağıldığını ve sertlik değerini saf nikel kaplamaya oranla 280 HV'den 487 HV değerine çıkarttığını, sürtünme katsayısı ve aşınma miktarının azalarak aşınma direncinin yaklaşık iki kat arttığını bildirmişlerdir [27]. Pierre-Antoine Gay ve ark. gerçekleştirdikleri Ag-ZrO₂ akımlı kaplamada ZrO₂ tozlarının Ag matrisine başarıyla takviye edildiğini bildirmişlerdir. ZrO₂ tozlarının matris içine ağırlıkça %5,4 ile %13,8 arasında dağıldığını ve ZrO₂ tozlarının takviyesi ile birlikte kaplama yüzeyinin pürüzsüz hale gelerek kaplama morfolojisinin değiştiğini ve oluşturulan kompozit yapı ile sürtünme katsayısı azalarak aşınma dayanımı arttığını açıklamışlardır [32]. Grafit – SiC partiküllerini, Cu-Sn matrisine takviye eden Majid Asnavandi ve ark. artan akım yoğunluğu ile birlikte kaplama tabakasındaki kalay içeriğini arttırarak partikül içeriğinin azaldığını göstermişlerdir. Grafit takviyesinin kaplamanın sertliğini düşürdüğü bunun yanı sıra SiC partiküllerinin ise kaplama sertliğinde önemli bir artışa yol açtığını bildirmişlerdir. Her iki partikülün varlığının sürtünme katsayısını düşürerek aşınma dayanımına önemli bir etki yaptığını bildirmişlerdir [33]. A. Basu ve ark. farklı konsantrasyonlarda ürettikleri grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve indirgenip ısı işleme maruz bırakılmış grafen oksit kompozit kaplamanın elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. İndirgenip ısı işleme maruz bırakılmış grafen oksit takviyeli bakır kaplamanın iletkenliğinin grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit kaplamalardan daha iyi sonuç verdiğini bildirmişlerdir [34].

3.5. Dupleks Kaplamalar

Elektrolitik kaplamaların sunduğu üstün fiziksel ve mekanik özelliklerin arttırılması için dupleks kaplama tekniği kullanılmaktadır. Dupleks kaplama ile iki farklı kaplamanın göstermiş olduğu olumlu etkilerden yararlanılarak ve kaplamaların gösterebileceği olumsuz etkilerinin bertaraf edilerek üstün bir malzeme ortaya çıkarılması amaçlanmaktadır. Buradan hareketle yüksek aşınma dayanımı gösteren bir dış katman ve iyi yapışma gösteren ve fiziksel koruma özelliğine sahip bir alt katman kombine edilerek çift katlı bir kaplama uygulaması yapılabilmektedir [14]. Nikel

kaplamaların dubleks uygulamalarının temelleri 1960'lı yıllara dayanmaktadır. Dubleks kaplama uygulamalarında, farklı alaşım ya da kompozit kaplamaların dubleks olarak uygulandığı gibi aynı alaşım kaplamaların dubleks olarak elde edildiği çalışmalar da mevcuttur [14,35]. Örneğin akımlı yöntemle kaplanmış Ni-B kaplamalar, Ni-P kaplamalar ile kıyaslandığında daha yüksek aşınma dayanımı ve bunun yanı sıra daha yüksek sertlik göstermektedirler. Ancak Ni-B kaplamalar, korozyon dayanımı açısından kıyaslandığında Ni-P kaplamalara göre daha düşük dayanım sağlamaktadırlar. Yüksek mekanik özellikler ile birlikte iyi bir korozyon dayanımının istendiği uygulamalarda Ni-P/Ni-B dubleks kaplamalar kullanılabilir [36]. Yoshihisa Kimoto ve ark. yaptıkları çalışmada akımlı yöntemle dubleks yapıda, amorf Ni-W/ nanokristalin Ni-W dubleks kaplamayı başarı ile gerçekleştirmişlerdir [37]. MS Safavi ve ark. gerçekleştirdikleri Ni-P/Ni-Co-Al₂O₃ kaplamalar ile Ni-P kaplamaya göre daha düşük korozyon dayanımı gösteren Ni-Co-Al₂O₃ kaplama tabakasının dubleks kaplama etkisi ile korozyon dayanımının arttığını, bunun yanı sıra ara katman olarak kullanılan Ni-P tabakasının, mikrosertliği 88 HV kadar iyileştirdiğini bildirmişlerdir [38].

3.6. Akımlı Kaplamayı Etkileyen Faktörler

Akımlı kaplamalarda kaplamaların özelliklerini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Elde edilecek kaplamanın yapısal özellikleri ve kaplama tabakasının bileşimi aşağıdaki parametrelere bağlıdır. Akımlı kaplamalara etki eden faktörler;

- Katkı malzemeleri
- Akım Yoğunluğu
- Empüriteler
- pH
- Sıcaklık
- Süre
- Karıştırma Etkisi

olarak sıralanmaktadır [39].

3.6.1. Katkı malzemeleri

Kaplama banyoları, metal olarak indirgenerek altlık yüzeyine biriktirilmek istenilen metalin tuzları dışında birkaç ilave bileşen ihtiva edebilir. Bu banyoların çoğu patentlenmiştir. İlave edilen katkı malzemeleri üç temel sınıfta incelenebilir. İlave bileşenlerden bazıları elektrot reaksiyonlarında yer almayarak istenilen belirli koşulların sağlanmasında rol oynarlar. Örneğin iletkenlik arttırıcı ilaveler ve pH düzenleyiciler bu kapsamda yer alırlar. İlave edilen bileşenlerden bazıları anotta gerçekleşen reaksiyonlarda görev alarak anodun çözünmesini hızlandırıcı etkide bulunurlar. İlave edilen bazı ilave bileşenler (ajanlar) ise meydana gelen kaplama reaksiyonunu modifiye ederek, kaplamanın yapısını ve özelliklerini doğrudan değiştirir. İlave edilen katkı maddelerinin çoğu üç sınıfta da kendilerine yer bulabilirler.

Kullanılan ajanlar kaplama yapısına yaptıkları etkilere göre alt başlıklara ayrılabilir;

- Tane incelticiler
- Parlaticılar
- Kararlastırıcılar
- Gerilim Azaltıcılar
- Oyuklanmayı önleyiciler

Son olarak belirtilen başlık dışında ilave edilen tüm ajanlar kaplama tabakasının büyüme morfolojisi üzerinde önemli etkilere sahiptirler. İlave edilen ajanlar, kaplama tabakasındaki metalin tane yapısına ve kafes sistemine girerek kristal yapının değişimine sebep olurlar. İlave ajanlar; parlaklık ve tane inceltme gibi sundukları avantajların yanında çekme gerilimini artırarak sertliğin artmasına karşılık sünekliğin ise düşmesi gibi olumsuz etkilere neden olabilirler. Bunun yanı sıra bazı ilave ajanlar korozyon dayanımını düşürebilir. Örneğin nikel kaplamalar için birkaç ajanın birlikte ilavesi yaygın bir kullanımdır. Kullanılan ajanlardan biri kaplama yapısına kükürt katılmasına neden olarak nikel kaplama tabakasının korozyon direncinin düşmesine neden olur. Bakır kaplamalara ilave edilen enzotriazol parlaticılar ve kalay

kaplamalara ilave edilen aldehit-amin parlaticılar korozyon direncini arttırıcı etkide bulunmaktadır [15].

3.6.2. Akım yoğunluğu

Kaplama sırasında uygulanan akım yoğunluğu, oluşan kaplama tabakasında oldukça önem arz etmektedir [39]. Genel olarak artan akım yoğunluklarının kaplama tabakasında tane inceltici rol oynadığı bildirilmiştir Akım yoğunluğunun artması ile birlikte aşırı potansiyelde bir artış meydana gelir ve bu sebepten ötürü çekirdeklenme sayısı artarak daha fazla tane oluşumu gerçekleştirir [8]. Uygulanan akım yoğunluğunun değişmesi ile banyo pH ve sıcaklığında değişimler meydana gelerek kaplama tabakasının özellikleri de farklılaşabilir [4]. Literatürde bazı farklı çalışmalarda ise akım yoğunluğunun artması oluşan metal tanelerin irileşmesine sebep olduğunu da göstermiştir. Örneğin Ebrahimi [40] ve Cziraki [41] ve ark. yaptıkları çalışmalarda arttırılan akım yoğunluğunun tanelerde kabalaşma meydana getirdiğini açıklamışlardır. Bunun yanı sıra artan akım yoğunluğunun kaplama banyosunda oluşan hidrojen miktarını arttırdığı, artan hidrojen konsantrasyonu ile pH değerinde artışın meydana geldiği ve bu artışın altlık malzeme ile elektrolit ara yüzeyinde bulunan metal iyonlarının fakirleşmesine neden olduğunu bildirmişlerdir [4]. Akım yoğunluğunun meydana getirdiği bu olumsuz etkileri azaltmak için kesikli akım yöntemi son yıllarda yaygın bir şekilde uygulanmaya başlanmıştır. Bu yöntemde belirlenen akım, iki farklı değer arasında hızlı bir şekilde değiştirilebilir. Uygulanan kesikli akım, uygulanan akımın tek yönlü uygulanabildiği gibi, anodik ve katodik olarak karışık bir yöntem ile de uygulanabilir. Doğru akım yönteminde kaplama tabakasının yapısına etkiyen tek parametre akım yoğunluğu iken, kesikli yöntemde kaplama tabakasının yapısını etkiyen parametreler; pik akım yoğunluğu, akımın verildiği (ton), akımın durdurulduğu (toff) süreler gibi parametrelerdir. Kesikli yöntem şematik olarak Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

Doğru akım uygulandığında kaplama banyosu içerisinde yüksek akım yoğunluğunun meydana geldiği bölgelerde kaplama tabakasına geçen iyon miktarının fazla olmasından dolayı iyon fakirleşmesi meydana gelir. Kesikli yöntemde ise toff

süresinde iyon yoğunluğu yüksek bölgelerden iyon fakirleşmesi olan bölgelere doğru iyonlar transfer olur. Bu sebeple ton anında ise altlık yüzeyine daha homojen bir kaplama tabakası birikmesi sağlanır. Ayrıca kesikli akım yöntemi sayesinde kaplama banyosuna ilave edilen ajanlar %50-60 oranında azaltılabilir. Bu yöntem ile banyo kararlılığı ve verimliliği artırılabilir. Kesikli yöntemin değiştirilen parametreleri ile birlikte kaplama banyosundaki hidrojen çıkışı kontrol altına alınabilir ve istenilen gözenekli yapıda kaplamalar elde edilebilir.

3.6.3. Empüriteler

Kaplama banyosundaki empüriteler kaplama banyosunun bozularak altlık üzerinde kaplamanın oluşmasını durdururlar. Banyo içerisinde meydana gelen empürite kaynakları şunlar olabilir:

- Banyoların bakımları ve temizlenmesi sırasında kullanılan kimyasallar
- Anotların getirdiği kirlilikler
- Banyoya ilave edilen organiklerin parçalanması
- Kaplama sırasında çözünen sarfların birikmesi
- Kaplama banyosu hazırlanırken kullanılan suyun içerdiği kimyasallar
- Havada uçan kir ve yağın banyoya geçmesi
- Kaplama öncesinde yapılan temizleme işlemlerindeki hatalar

Kaplama banyolarında bulunan organik empüriteler kırılğan ve gerilimi yüksek kaplamaların meydana gelmesine neden olurlar. Metalik haldeki empüriteler ise kaplamanın yapışmasını düşürerek katot verimini azaltır ve kaplama tabakasının gevrekleşmesine neden olur. Bu nedenle yanmış bir kaplama tabakası elde edilebilir.

Kaplama banyosunun içerdiği safsızlıklar kaplama tabakasının özelliklerini olumsuz yönde etkileyerek istenmeyen yapıda kaplama eldesine neden olurlar. Altlık yüzeyine birikimi istenilen iyonlar dışındaki safsızlıklar yüklerinin potansiyeline bağlı bir şekilde katotta birikerek kaplamada oyuk ve deliklerin oluşumuna neden olabilirler. Endüstriyel banyolarda banyolar sık sık filtre edilerek bu safsızlıklardan arındırılıp

bazı durumlarda ise kaplama çözeltileri sürekli olarak sirkülasyon halinde tutulabilir. Bunun yanında katotta birikmeyerek çözeltide kalırlar ve kaplama tabakasının bozulmasına yol açabilirler [39].

3.6.4. pH

Kaplama çözeltilerinin istenilen pH değeri dışında olması kaplama kalitesini olumsuz olarak etkilemektedir. Akımlı kaplamalarda yapıdaki hidrojen çıkışı ile akım dengesi bozulmaktadır. Meydana gelen bu hidrojen çıkışı nedeniyle banyo çözeltilerinin altlık malzemeye yakın yerlerinde hidrojen iyonu konsantrasyonu azalır ve burada pH değeri her zaman daha yüksek olur. Yükselen pH değeri hidrojen çıkışını zorlaştıracığından kaplama tabakasının daha iyi yapışmasını sağlamaktadır ancak bu yükselme belirli bir oranı geçtiği zaman hidrojen iyonları tükenerek pH değeri oldukça yükselir ve en sonunda altlık malzeme yüzeyinde nikel hidroksit iyonları oluşmasıyla kaplamanın bozulmasına yol açmaktadır. Altlık malzeme yüzeyinde pH değerinin artmaması için karıştırma ve tamponlayıcılar kullanılabilir [6]. S.M.S.I. Dulal ve ark. yaptıkları çalışmada artan pH ile kaplama yüzeyindeki hidroksit miktarının arttığını açıklamışlardır. Bunun yanı sıra istenilen seviyede arttırılan pH miktarının kaplama içindeki alayım oranını attırdığını açıklamışlardır [7]. Liangliang Tian ve arkadaşları yaptıkları çalışmada pH değeri 2,0 iken kaplama verimliliğinin %52,1 olduğunu ancak pH değerinin 5,4'e değiştirildiğinde kaplama veriminin %81,2'ye yükseldiğini açıklamışlardır [5].

3.6.5. Sıcaklık

Sıcaklık artışı kaplama banyosunun difüzyon hızını ve kristal büyüme hızını arttırdığından elde edilen kaplamalarda kaba taneler oluşumuna yol açmaktadır. Kaplama banyosunun sıcaklığı düştüğünde ise ince taneli yapılar meydana gelmektedir. Sıcaklık artışı aynı zamanda aşırı hidrojen potansiyelini de azaltacağından yapıdaki hidrojen çıkışı kolaylaşarak süngerimsi yapıda kaplama oluşmasına neden olabilmektedir. İyi bir kaplama için optimum sıcaklık değerinin iyi belirlenmesi gerekmektedir [39]. S.M.S.I. Dulal ve ark. yaptıkları çalışmada, Ni-W-P

kaplama banyolarında sabit pH da banyo sıcaklığının etkisini incelemiş ve banyo sıcaklığının 25°C'den 65°C'ye çıkarıldığında kaplama içeriğindeki kobalt oranının arttığını, fosfor ve tungsten oranının azaldığını açıklamışlardır. Artan banyo sıcaklığı tanelerin rastgele yönlenmelerine ve dendritik yapıya benzer yapıların meydana gelmesine de neden olduğunu göstermişlerdir [7].

3.6.6. Süre

Genel olarak kaplama kalınlığı, kaplama süresi ve akımıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Faraday Kanunlarına göre, çözelti içindeki miktar yük akışı, Q, akım akışı, I (amper) ve ayrıca akış süresi, t ile orantılıdır aşağıdaki denklemde gösterildiği gibidir:

$$Q=I \times T \quad (3.4)$$

Faradaik akımlı kaplamada ve katoda elektroforetik parçacık hareketinin göreceli rolleri, yani kataforez, akımlı kaplamada kompozit tabakalar hakkındaki geniş literatürde iyi anlaşılmamıştır. Genel metal biriktirme oranı, Faraday'ın elektroliz yasaları tarafından verilmektedir.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\phi \cdot j \cdot M}{\rho \cdot z \cdot F} \quad (3.5)$$

Yukarıdaki denklemde; j akım yoğunluğu (A/cm⁻²), x birikinti kalınlığı (cm), ρ metal yatağın yoğunluğudur (g cm⁻³), z elektrot işlemindeki elektron sayısıdır (boyutsuz) , F Faraday sabitidir (96485 C mol⁻¹), t zaman (sn), φ <1 veya = 1, metal biriktirme için akım verimliliği ve M biriken metalin molar kütesidir (g mol⁻¹). Katot üzerindeki partiküllerin elektroforetik birikiminin genel oranı, elektroforez sırasında kolloidal çözelti içinde dağılmış partiküllerin hareketine bağlı olarak tekdüze kaplama kalınlığının (x) zamanla (t) oranını açıklayan ampirik Hamaker yasası ile operasyonel koşullarla ilişkilendirilebilir:

$$\frac{dx}{dt} = \varepsilon \cdot \mu \cdot \rho \cdot c w \frac{dE}{dx} \quad (3.6)$$

Denklemden μ yüklü bir türün elektroforetik hareketliliğidir ($m^2 V^{-1} s^{-1}$), dE / dx potansiyel alan gradyanı ($V m^{-1}$), c_w elektrolit içindeki parçacıkların konsantrasyonu ve ϵ , elektroda gelen tüm katıların iş parçasının yüzeyinde birikmesine izin veren bir verimlilik faktörüdür ($\epsilon < 1$). Denklem 6'nın deneysel ve modelleme çalışmalarına uygulanmasıyla birlikte ϵ ve μ değerleri üzerinde çok daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır [42,43].

3.6.7. Karıştırma etkisi

Kaplamalar yapılırken kaplama banyolarının kullanım parametrelerinin değişkenliği çözelti bileşeni ile belli bir noktaya kadar bağlantılıdır. Kaplamanın yapıldığı koşulların tümü kendi aralarında da bağımlılık göstermektedir. Kaplamaların yapıldığı koşulların değişmesi kaplama yapısını ve elde edilen kaplamanın özelliklerini doğrudan değiştirmektedir. Kaplama için uygun parametreler ancak deneysel verilerle optimuma getirilebilir.

Elektrolitik kaplamalarda manyetik, mekanik, ultrasonik karıştırıcılar kullanılmaktadır. Elde edilen kaplama tabakasının özellikleri difüzyon tabakası ve polarizasyona bağlıdır. Rich yaptığı çalışmalarda 16-30 kHz aralığındaki düşük frekanslı ultrasonik titreşimleri kullanarak elde ettiği kaplama tabakalarının daha homojen olacağını açıklamıştır. Roll ise kullandığı 0,3-0,5 watt cm^{-2} yoğunluğunda 20-50 kHz frekanslı ultrasonik titreşimlerin en iyi kaplama tabakasının eldesini sağladığını bildirmiştir. Bu yaklaşımların aksine Hickman, belirtilen frekans ve şiddet değerlerinin tanımlama sağlamakta yetersiz olduğunu ve difüzyon tabakasının kalınlığının kontrolünde ultrasonik karıştırıcı ile sınırlayıcı akım metodunun kullanımının gerektiğini açıklamıştır. Elektrolitik kaplamalarda ultrasonik karıştırmanın faydaları,

- Yüksek akım yoğunluğunda çalışma imkanı
- Artan adhezyon
- Azalan porozite
- Artan parlaklık

- Artan sertlik
- olarak sıralanabilir [39].

3.7. Akımlı Kaplamaların Kullanım Alanları

Nikel kaplamaların başını çektiği akımlı kaplamalar 20. yüzyılın başından beri mühendislik uygulamalarında kendilerine önemli ölçüde yer bulmaktadır. Akımlı kaplamalar dekoratif ve fonksiyonel yüzey uygulamalarının gerekliliğini karşılayabilen önemli yüzey işlemlerinin başında gelmektedir [44]. Günümüzde nanoyapılı malzemelerin sentezinde, çeşitli kalınlık ve özelliklerde geliştirilen akımlı kaplamalar teknolojik ve ekonomik olarak oldukça popülerdir [45]. Akımlı kaplamalar üstün aşınma dayanımının yanında sahip oldukları korozyon direnci ve nispeten ekonomik bir üretim yöntemidir [46,47]. Akımlı kaplamalar düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve gözeneksiz bir yapıya sahiptirler. Mühendislik uygulamalarında akımlı kaplamalar, metalik, alaşım ve kompozit olarak kolayca üretilebilmeleri ve bunun yanında levha, folyo, tüp, tel, plaka, kalıp ve toz gibi oldukça farklı formda malzemelere uygulanabilirliği sayesinde oldukça işlevseldir [47]. Korozyona karşı göstermiş oldukları üstün dayanımlar ile akımlı nikel kaplamalar, korozyon dayanımının gerekli olduğu bütün sektörlerde kendilerine kullanım alanı bulmuşlardır [45].



Şekil 3.3. Akımlı Kaplamaların Kullanım Alanları.

Akımlı kaplamalar birçok tribolojik uygulamada önemli bir alternatif olmaktadır. Örneğin SiC, B₄C, WC, MoS₂ ve BN(h) takviyeli nikel kaplamalar önemli ölçüde aşınma dayanımı göstermektedir. Katı yağlayıcı takviyeli nikel kaplamalar sundukları avantajlar nedeniyle uzay endüstrisinde NASA tarafından dikkate alınmıştır [42].

BÖLÜM 4. İKİ BOYUTLU YAPIDA BN(h) NANO YAPRAKLAR

İki boyutlu (2D) malzemeler, hegzagonal yapıda bor nitrür dahil olmak üzere son zamanlarda araştırma konularının odak noktalarından biri olmuştur. Novoselov ve ark. 2000'li yıllarda grafitten başarıyla sentezledikleri grafen ve inceledikleri elektromanyetik özelliklerini açıklamışlardır. Literatürde grafenin porozite içermeyen yapısı, yük taşıma özelliği, mekanik özelliklerinin yüksek olması ve yüksek ısı iletkenliğe sahip olduğu bildirilmiştir. 2010'lu yıllarda grafen araştırmaları artarak devam etmiştir. Grafenin gösterdiği güçlü yapıdaki Van der Waals yapıdaki atomlar arası bağları ve katmanlı tabakası 2D malzemelerin sentezinin incelenmesine önderlik etmiştir [48–51].

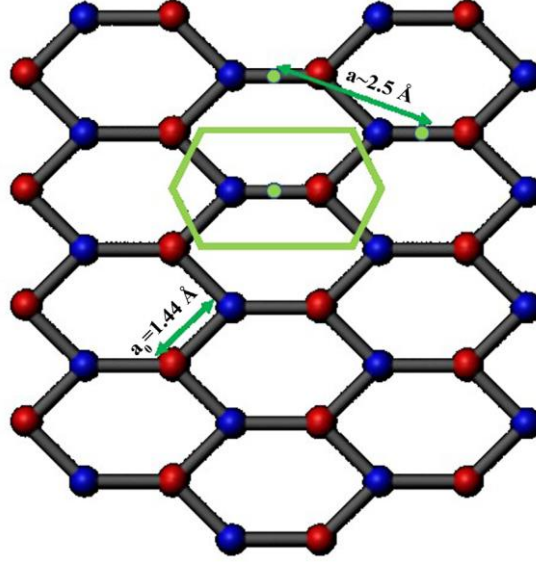
2D malzemelere örnek olarak;

- Grafen
- Germanene
- Silisen
- Stanene
- Plumbene
- Fosforen
- Antimonen
- MXenes
- 2D Silika

örnek olarak gösterilebilir [52].

2D malzemeler arasında yer alan hegzagonal yapıda bor nitrür, grafene benzer yapıda bal peteği bir örgüye sahiptir. Grafen yapısında bulunan karbon atomları yerine, bal

peteği örgüsünde bor ve azot atomlarının oluşturduğu güçlü kovalent bağ katmanları ile her katmanın birbirine bağlandığı Van der Waals bağları ile tek tabakalı BN(h)son zamanlarda büyük ilgi görmektedir ve beyaz grafen olarak literatürde kendine yer bulmuştur [50,53].



Şekil 4.1. Hegzagonal yapıda BN tozunun yapısı [50].

BN(h), AB istiflenmesi gösterir ve grafitin izomorfudur. BN(h), grafen gibi, bor ve azot atomlarının sp^2 bağı ile oluşur BN(h)'ün yapısı Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. BN(h) $2,1 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahiptir. Ergime noktası 3200-3400 K aralığındadır [50,53].

2D yapıdaki BN(h)barındırdığı benzersiz özellikler sayesinde elektronik ve hetero yapılarda yaygın kullanımına neden olan 5,97 eV'luk bir bant aralığına sahiptir. BN(h) c eksenini boyunca dielektrik sabiti 5,09 civarındadır [50].

Kimyasal olarak inert yapıdaki BN(h) pek çok koşulda yapısını muhafaza ederek stabil kalmayı başarmaktadır. Çoğu kimyasal ile reaksiyon göstermeyerek yüksek korozyon dayanımı ile kaplama sektöründe kullanım alanı bulmaktadır. Hegzagonal yapıdaki BN hava ortamında 1000°C - 1500°C aralığında kararlı yapısını korumaktadır. BN(h)'ün termal genişleme katsayısı çoğu malzemeden yaklaşık 10 kat daha düşüktür. Literatür incelendiğinde hegzagonal yapıda bor nitrürün Young modülü teorik olarak 800 GPa değerindedir. BN(h) ultraviyole, optik, kızılötesi (IR), THz ve mikrodalga

frekansları da dahil olmak üzere tüm dalga boyu aralığında çalışılmış, sürekli olarak düşük bir absorpsiyon katsayısı ve yüksek bir şeffaflık göstermiş sonuçlar BN(h)'ü pencere malzemesi için uygun bir aday haline getirmiştir. Eşsiz özelliklerinden yararlanan BN(h), tünel bariyeri, dirençli anahtarlama ortamı, iyon seçici membran, katı hal nanoporlar biyolojik membranlar gibi geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir [50]. Hegzagonal bor nitrür geniş bir sıcaklık aralığında mükemmel bir yağlayıcılık özelliği göstermektedir. BN(h)'ün sahip olduğu güçlü kovalent bağlar ve her katmanın birbirine bağlandığı Van der Waals bağları sayesinde katmanlı bir yapıda bulunur BN(h) yapraklarını bir arada tutan zayıf Van der Waals bağları, tabakalara paralel uygulanan kuvvet ile kesilerek tabakaların birbiri üzerinde kaymasını sağlayarak sürtünmenin azalmasıyla birlikte yüksek yağlayıcılık etkisi gösterir. Bunun yanı sıra kimyasal kararlılığı ve ıslanabilirliğinin iyi olması katı yağlayıcı olarak kullanılmasının önünü açmaktadır [54]. BN(h) normal atmosferde 0,20-0,25 ve nemli ortamda 0,1'in altında sürtünme katsayısı göstermektedir. BN(h) birçok ortamda tek başına yada farklı malzemelere takviye edilerek katı yağlayıcı olarak kullanılabilir. BN(h)'ün yağlayıcılık performansı partikül tipi, partikül konsantrasyonu ve partikül boyutuna bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda yağlayıcı özellik gösteren malzeme sayısı oldukça düşüktür. Örneğin grafen yaklaşık 250°C'de bozunma gösterirken, BN(h) 600°C üzerinde oldukça iyi yağlama özelliği göstermekte ve yüksek sıcaklık uygulamalarında oldukça ideal bir yağlayıcı malzemedir [50,51]

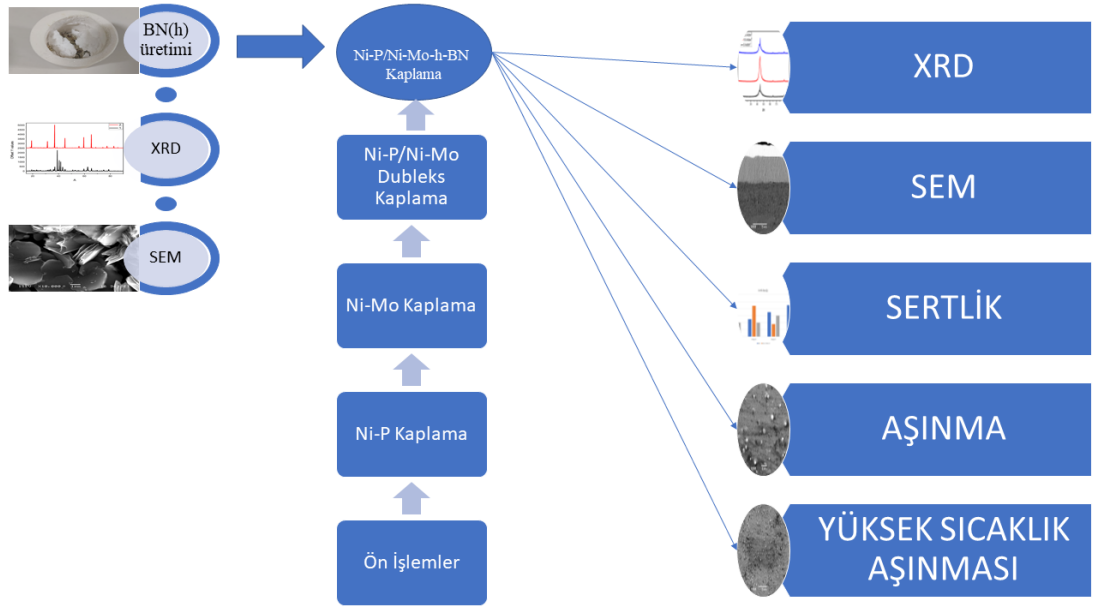
2D yapıda BN(h) sentezlenmesi için kullanılan yöntemlerden bazıları literatürde;

- Yukarıdan Aşağıya Yaklaşım:
- Mekanik olarak Pul Pul Dökülme,
- Sıvı Fazlı Pul Pul Dökülme,
- Aşağıdan Yukarıya Yaklaşım:
- CVD,
- Püskürtme Birikimi,
- Magnezyotermik İndirgeme

şeklinde bildirilmiştir [50,55].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu yüksek lisans tezi kapsamında BN(h) tozu üretilerek, akımlı Ni-P/Ni-Mo dubleks kaplama matrisine takviye edilmiştir. Bu tez çalışmasında yapılan çalışmaların şematik gösterimi Şekil 5.1.'de gösterilmiştir.

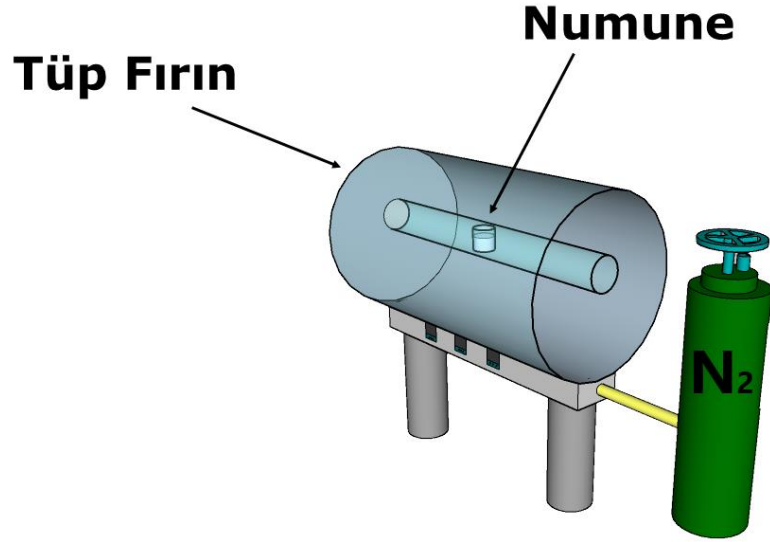


Şekil 5.1. Deneysel çalışmaların şematik gösterimi.

5.1. BN(h) Üretimi

İki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların üretimi metalotermik redüksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. İki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların üretimi şematik olarak Şekil 5.2.'de gösterilmiştir. Sodyum tetra borat ve metalik haldeki magnezyum hammadde olarak, magnezyum klorür ise reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli ortamı oluşturması görevini üstlenmektedir. Stokiyometrik olmayan oranlarda sodyum tetra borat ve metalik magnezyum havanda mekanik olarak magnezyum klorür tozu ile karıştırılmıştır. Kullanılan magnezyum klorür tuzunun sodyum tetra borat ve

metalik magnezyuma oranı 4/1 olarak belirlenmiştir. Elde edilen karışım krozeyle alınarak azot ortamında tüp fırına yerleştirilmiştir. Fırına yerleştirilen karışım 5°C/dak. ısıtma rejiminde 1200°C ye kadar ısıtılıp 3 saat süre ile bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Bekleme sonrası aynı ısıtma rejiminde oda sıcaklığına getirilmiştir.



Şekil 5.2. İki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların üretiminin şematik gösterimi.

Kullanılan malzemeler ve miktarları Tablo 5.1.'de gösterilmiştir. İki boyutlu BN(h) nano yaprakların oluşumu 3 temel adımda gerçekleştirilmiştir.

- Magnezotermik indirgeme ile bor oluşumu
- Borun nitrasyonu ile nano boyutta bor nitrür partiküllerinin oluşumu
- Nano boyutta bor nitrür partiküllerinin belirli bir düzlemde büyümesi

Yönlendirilmeli bağlantı mekanizması yardımı ile oluşan Oswald tane kabalaşma prosesi ile birlikte nano boyutta bor nitrür partiküllerinin büyüüp birleşmesi

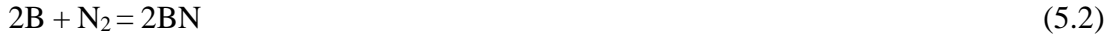
Tablo 5.1. BN(h) yapraklarının oluşumu için hazırlanan karışımın içeriği.

Kullanılan Malzeme	Miktar (gr)
Sodyum Tetraborat (Na ₂ B ₄ O ₇)	3,35
Metalik Magnezyum (Mg)	2,64
Magnezyum Klorür (MgCl ₂)	23,96

İki boyutlu BN(h) nano yaprakların oluşumu sırasında meydana gelen reaksiyonlar denklem 5.1 ve denklem 5.2’de gösterilmiştir.



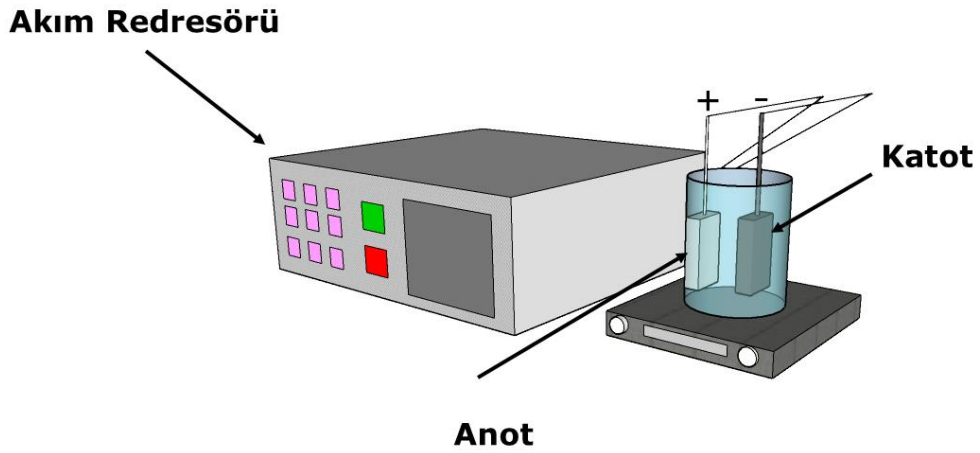
Reaksiyona göre 201,2 g Na-borat için, 144 g Mg gereklidir. 3,35g Na-borat için 2,64 g Mg ilave edilmiş olup, reaksiyona göre 2,4 g Mg gerekli iken, %10 fazlası katılmıştır. Bu fazlalık reaksiyonun yeterli verimle gerçekleşmesini sağlama ve literatürle uyumlu olma amacıyla ilave edilmiştir.



İki boyutlu BN(h) nano yaprakların oluşumu sırasında, sentezleme sıcaklığında, MgCl_2 (ergime sıcaklığı 714°C) ve ETİMADEN’den temin edilen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ergime sıcaklığı 743°C) birbirleri ile etkileşim göstererek bir ergiyik meydana getirmektedirler. Oluşan ergiyikte amorf haldeki bor partikülleri denklem 5.1’e göre $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ’ın ergimiş haldeki metalik magnezyum ile indirgenmesi ile meydana getirilmiştir. Mg un buharlaşma sıcaklığı 1090°C olması, reaksiyona girmeden 1200°C sıcaklıkta buharlaşma eğilimini ortaya çıkarmaktadır. Bunun engellenmesi için bu sıcaklıkta eriyen MgCl_2 bol miktarda hem cüruf yapıcı hem buharlaşma eğilimini azaltıcı bir fonksiyon icra etmesi için katılmıştır. Denklem 7’de gösterilen tepkime gerçekleştiği sırada eş zamanlı olarak, denklem 5.2’ye göre amorf yapıdaki bor aglomere olmadan tüp fırına sürekli verilen azot ile reaksiyon oluşturarak iki boyutlu BN(h) nano yapraklarının oluşumu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen iki boyutlu BN(h) nano yaprakları yanında reaksiyon ürünü olarak oluşan Na, Mg oksit/klorür empüritelerin ve reaksiyona girmeyen ürünlerin uzaklaştırılması amacıyla önce sülfürik asit ile 12 saat reaksiyona sokulmuştur. Ardından saf su ile yıkanıp etüvde kurutulmuştur. Yapılan işlemin ardından 12 saat süre ile de daha yükseltgen asit olan nitrik asit ile de muamele edilerek saf su ile yıkanıp etüvde kurutulmuş ve ardından XRD ve SEM çalışmaları yapılmıştır.

5.2. Kaplamaların Hazırlanması

Akımlı Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalar hazırlanırken çelik altlıklar kullanılmıştır. Kaplama tabakasının altlık yüzeyinde iyi tutunması altlığın iyi hazırlanmasına bağlıdır. Bu nedenle kaplama yapılmadan önce çelik altlık belirli yüzey işlemlerinden geçirilmiştir. 4x4 boyutlarında kesilen çelik altlıklar yüzey kirliliklerinin uzaklaştırılması ve altlık yüzeyindeki oksit tabakasının giderilmesi için sırasıyla; 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200'lük SiC zımpara kağıdı ile zımparalanmış ardından Al_2O_3 içeren çözelti ile parlatma işlemine tabii tutularak asidik ön işleme hazır hale getirilmiştir. Asidik ön işlem için %50 derişik HCl asit çözeltisi kullanılmıştır. Zımpara ve parlatma işlemine maruz bırakılan çelik parçalar asit çözeltisinde 10 saniye süre ile bekletilmiş ve ardından saf su ile durulanıp kurutularak bekletilmeden kaplama çözeltisine daldırılmıştır. Akımlı kaplamaların uygulanması ve kullanılan cihazların şematik gösterimi Şekil 5.3.'de belirtilmiştir.



Şekil 5.3. Akımlı kaplamanın ve kullanılan cihazların şematik gösterimi.

Ni-P kaplamalar yapılırken kaplama koşulları, kullanılan banyo unsurları ve miktarları Tablo 5.2.'de gösterilmiştir. Nikel kaynağı olarak nikel sülfat, nikel fosfor banyosunun kendi kendine ayrışmasını engellemek için (kompleks oluşturucu) sodyum sitrat, fosfor kaynağı olarak fosforik asit ve fosforoz asit görev yapmaktadır. Ni-P kaplamalar darbeli akım tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiş ve iş çevrimi %80 olarak uygulanmıştır. 4x4 boyutunda olan numunelere 2 A/dm^2 olarak uygulanmış, kaplama işlemi 60°C 'de gerçekleştirilmiş ve kaplama yapılırken karıştırma hızı 300 rpm olarak

uygulanmıştır. Kaplama sırasında anot olarak % 99 saflıkta nikel anot kullanılmıştır. Çözelti oluşumu sırasında saf su kullanılmıştır. Ardından malzemelere Ni-Mo ve Ni-Mo-BN(h) kaplamalar uygulanmıştır. Nikel molibden kaplamalar oluşturulurken nikel kaynağı olarak nikel sülfat, nikel molibden banyosunun kendi kendine ayrışmasını engellemek için (kompleks oluşturucu) sodyum sitrat ve molibden kaynağı olarak sodyum molibdat tuzu kullanılmıştır.

Tablo 5.2. Akımlı Ni-P kaplamaların banyo bileşenleri ve çalışma koşulları.

Banyo Bileşenleri	Miktar	Kaplama Koşulları	
Nikel Sülfat	180 g/l	Sıcaklık	60°C ($\pm 5^\circ\text{C}$)
Nikel Klorür	10 g/l	Akım Yoğunluğu	2 A/dm ²
Trisodyum Sitrat	70 g/l	pH	4-5
Fosforoz Asit	20 g/l	Karıştırma Hızı	300 rpm
Fosforik Asit	10 ml/l	Kaplama Süresi	14 dakika
		Anot	Nikel Anot

Yüzey aktif malzeme olarak sodyum larül sülfat ve tane inceltici olarak sakkarin kullanılmıştır. Nikel molibden kaplama banyolarının stabil hale gelmesi için çeşitli sıcaklık ve pH parametreleri çalışılmıştır. Banyo çalışma sıcaklığını belirlemek için oda sıcaklığı, 45°C ve 60°C’de kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Nikel molibden banyosunun optimum çalışma pH değerinin belirlenmesinde 7, 9, 10 ve 11 pH değerleri çalışılmıştır. Nikel molibden kaplamalar hazırlanırken kaplama için uygun akım türünün belirlenmesinde doğru akım, kesikli akım ve ters kesikli akım yöntemleri kullanılmıştır.

Tablo 5.3. Akımlı Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamaların banyo bileşenleri ve çalışma koşulları.

Banyo Bileşenleri ve Kaplama Koşulları	Ni-P/Ni-Mo	Ni-P/Ni-Mo-hBN
Nikel Sülfat (g/L)	197,2	197,2
Trisodyum Sitrat (g/L)	132,3	132,3
Sodyum Molibdat (g/L)	7,7	7,7
Sakkarin (g/L)	1	1
SLS (g/L)	0,0625	0,0625
CTAB	-	0,0625
Bor Nitrit (g/L)	-	10
Sıcaklık	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı
pH	7	7
Süre	1 saat	1 saat
Karıştırma Hızı (rpm)	300	300
Kaplama Süresi (saat)	1	1

Kaplama banyoları oluşturulurken saf su kullanılmıştır ve %99,9 saflıkta nikel anot tercih edilmiştir. Stabil hale getirilen nikel molibden alaşım kaplamasının ve iki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların takviye edildiği kaplamaların bileşenleri ve çalışma koşulları Tablo 5.3.'de gösterilmiştir.

Kaplamaların stabil hale getirilmesi için doğru akım, kesikli akım ve ters kesikli akım yöntemleri kullanılmıştır. Burada uygulanan ilgili akım parametreleri Tablo 5.4.'de belirtilmiştir.

Tablo 5.4. Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalara uygulanan akım türleri.

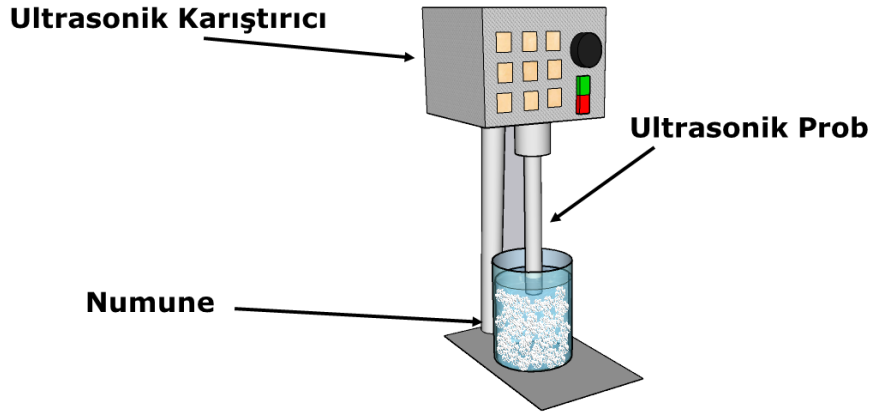
Kullanılan Akım Türü	Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	İş Çevrimi (%)
Doğru Akım	1	% 100
Kesikli Akım	1	% 80
Ters Kesikli Akım	1	% 80- 0.2 A/dm ² ters akım % 10

Kaplamalara uygulanan akım türünün optimum koşullara getirilmesinin ardından uygun akım türünde çeşitli iş çevrimleri çalışılarak kaplama banyoları stabil hale getirilmiştir. Ters kesikli akım yönteminde çalışılan iş çevrimleri Tablo 5.5.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.5. Ters kesikli akım yönünde çalışılan iş çevrimleri

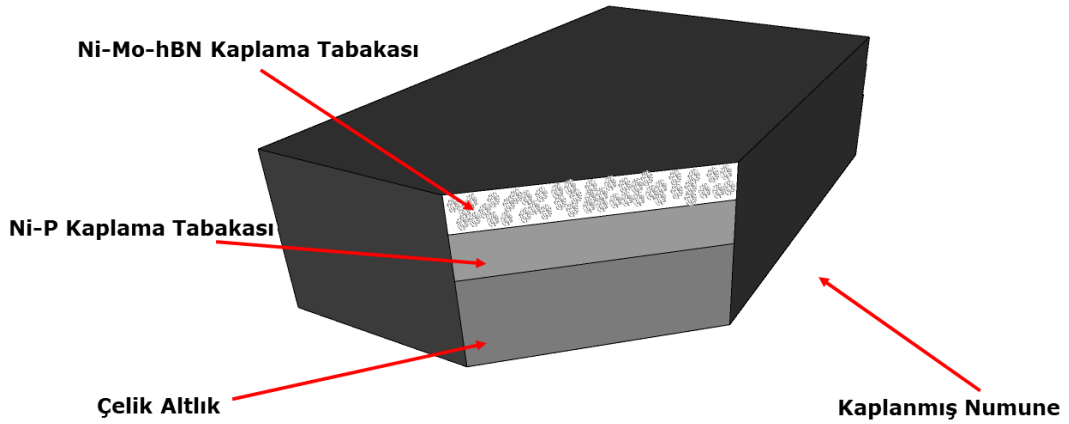
Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	İş Çevrimi (%)	Negatif Yönde Uygulanan Akım Yoğunluğu (A/dm ²)	Negatif Yönde Uygulanan İş Çevrimi (%)
1	80	0,2	10
1	50	0,2	10
1	20	0,2	10

Yapılan iş çevrimi çalışmalarında 1 A/dm² akım yoğunluğu ile negatif yönde uygulanan (0,2 A/dm² akım yoğunluğu ve %10 iş çevrimi) akım sabit tutulmuş olup %80, %50 ve %20 iş çevriminde Ni-Mo kaplamalar üretilmiştir.



Şekil 5.4. Ultrasonik karıştırmanın şematik gösterimi.

İki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların nikel molibden matrisine takviye edildiği kaplamalarda BN(h) tozlarının kaplama banyosuna homojen olarak dağılması ve kaplama banyosunda askıda kalması için kaplama banyosuna 0,0625 CTAB eklenerek ultrasonik karıştırıcı ile 1 saat muamele edilmiştir. Ultrasonik karıştırıcı ile yapılan işlem Şekil 5.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5. Ni-P/Ni-Mo-hBN kaplamanın şematik kesit görüntüsü.

Ön yüzey işlemleri yapılan numuneler önce akımlı yöntemle nikel fosfor alaşım kaplamasına tabii tutularak ardından nikel molibden ve BN(h) takviyeli nikel molibden ile kaplama işlemi yapılarak dubleks kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen dubleks Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamaların şematik kesit görüntüsü Şekil 5.5.'de verilmiştir.

5.3. Karakterizasyon Çalışmaları

5.3.1. X-Ray difraksiyonu (XRD) analiz

XRD analizi malzemelerin faz yapısı ve kristallografik özellikleri hakkında bilgiler veren bir karakterizasyon türüdür. XRD analizi kısa dalga boyutuna sahip X-ışınları analiz yapılacak malzeme üzerine gönderile ışınımın kırınımına uğrayarak, analizi yapılan malzemeye özgü meydana gelen kırınım paterninin oluşması prensibine dayanır. Elde edilen patern, X-ışınları toz veri kataloğundaki paternler ile eşleştirilerek analizi yapılan numunenin içeriği saptanır. Bu tez kapsamında elde edilen numunelerin faz analizleri Rigaku marka D/MAX 2000 model XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) çalışmaları

Üretimi gerçekleştirilen iki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların görüntüleri ve elde edilen dubleks yapıda Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamaların yüzey ve kesit görüntüleri ile kaplama kalınlıkları ve ayrıca Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalara ait aşınma ve yüksek sıcaklık aşınması görüntüleri ile oluşan yapılar Jeol Marka JSM-6060 LV model taramalı elektron mikroskobu ile tayin edilmiştir. SEM cihazı ile birlikte çalışan Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) ile üretilen iki boyutlu yapıda BN(h) nano yapraklar, Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalar ve Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalara ait aşınma ve yüksek sıcaklık aşınması sonucu meydana gelen yapıların kimyasal kompozisyonları elementel olarak tayin edilmiştir.

5.3.3. Triboloji çalışmaları

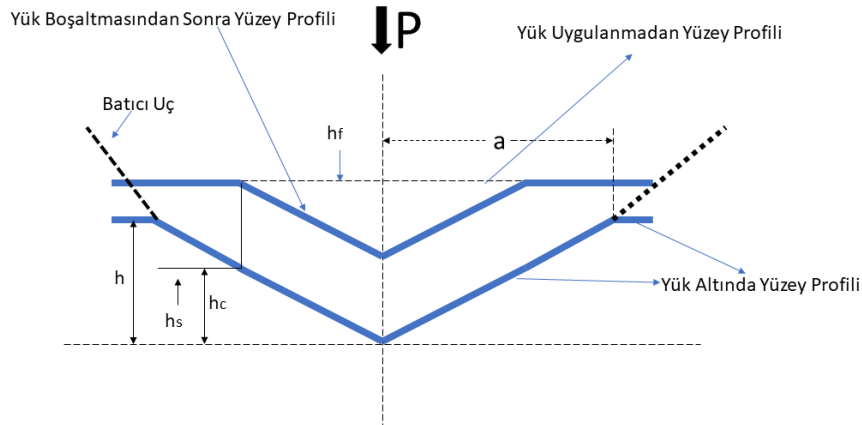
Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN kaplamalar için yapılan triboloji çalışmalarında 250 m mesafe, 2N yük altında 10 cm²/s altında gitmeli gelmeli (reciprocal) olarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan testlerde karşıt aşındırıcı olarak 6 mm çapına sahip alümina bilyeler tercih edilmiştir. Yapılan testlerde CSM Tribometer cihazı

kullanılmıştır. Elde edilen sürtünme katsayısı ve aşınmanın oluşum mekanizması SEM ve EDS yardımıyla incelenmiştir.

Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN kaplamaların yüksek sıcaklıklarda gösterdikleri aşınma dayanımının incelenmesi CSM Tribometer yüksek sıcaklık aşınması cihazı kullanılmıştır. Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamaların yüksek sıcaklıklarda gösterdiği tribolojik çalışmaların incelenmesinde 400°C sıcaklıkta test gerçekleştirilmiş olup, 2N yük altında 250 m mesafe tercih edilmiştir.

5.3.4. Nanosertlik çalışmaları

Nano mertebede malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi günümüzde oldukça önem teşkil etmektedir. Bu önem neticesinde Oliver ve Parr yük-deplasman değerlerinin baz alındığı yeni bir metot bildirmişlerdir.[56] . Belirtilen metoda göre standart bir geometrideki batıcı probun uygulanan yük ile ulaştığı batma derinliği baz alınarak sertlik değerleri hesaplanmıştır (Şekil 5.6). Nanosertlik ölçümü sırasında ortaya çıkan yapının kesit görüntüsünü ve uygulanan test sırasında ölçüm tekniğinin barındırdığı parametreleri belirtmektedir.

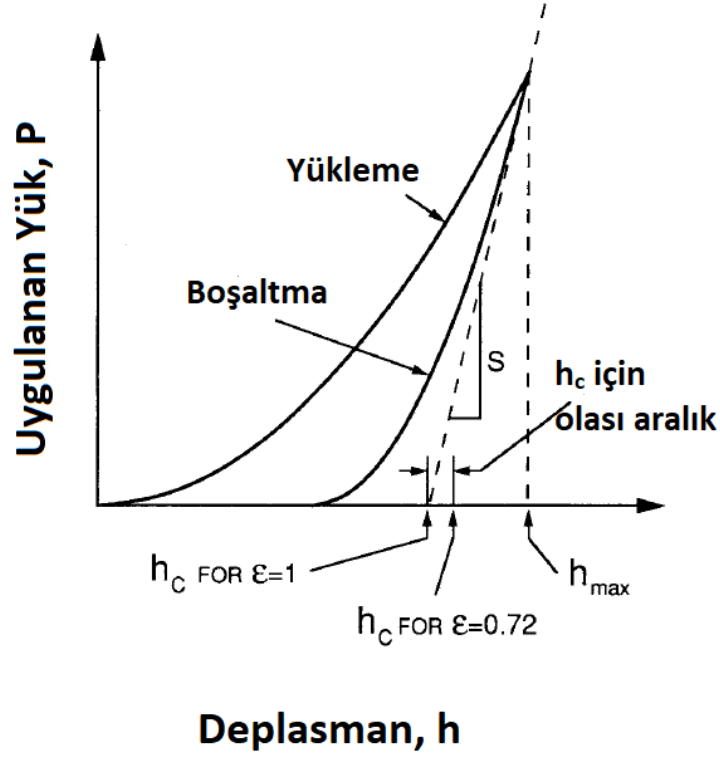


Şekil 5.6. İndantasyon sırasında oluşan ve analizler için kullanılan verilerin şematik görünümü. [56]

Yükleme anındaki oluşan deplasman h olarak gösterilirse;

$$h = h_c + h_s \quad (5.3)$$

Denklem 5.3'de h_c temasın oluştuğu dikey mesafedir ve temas derinliği olarak adlandırılır. h_s ise temas alanının çevresinde bulunan yüzeyin yer değiştirme miktarıdır. Uygulanan yükün en yüksek seviyede olduğu nokta P olarak gösterilmiş olup, bu yükün etki ettiği yer değiştirme miktarı ise h_{max} olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Analizde kullanılan değerlerin yanı sıra temas derinliğinin grafiksel bir yorumunu gösteren yk ve batıcı u deplasmanının Şematik bir temsili [56].

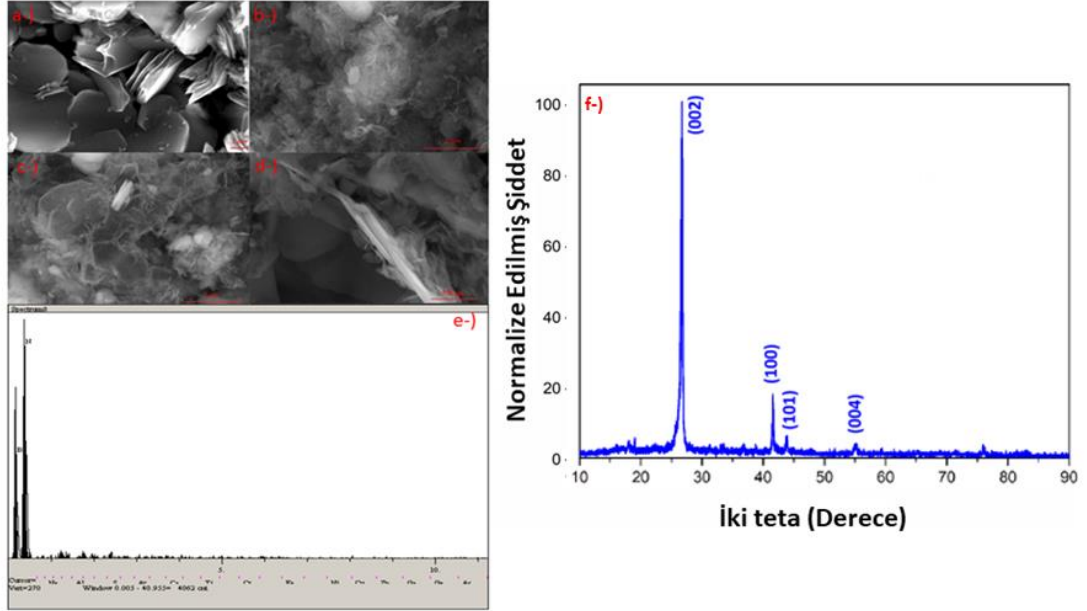
Uygulanan yükün kaldırılmasının ardından elastik bir yer değiştirme meydana gelmektedir. Buna istinaden batıcı uçtan yk egale edildiğinde kalıntı sertlik değerinin ulaştığı maksimum derinlik h_r olarak belirtilmiştir.

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. İki Boyutlu Yapıda BN(h) Nano Yaprakların Sentezi

Bu tez çalışmasında 2.katman olan kompozit kaplamada kullanılan iki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların üretimi metalotermik redüksiyon yöntemi ile Deneysel Çalışmalar 4.1’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

İki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların nitrik asit ardından sülfürik asit ile muamele edilmesi sonucu oluşan XRD paternleri, SEM, FESEM ve EDS görüntüleri Şekil 6.1.’de belirtilmiştir.



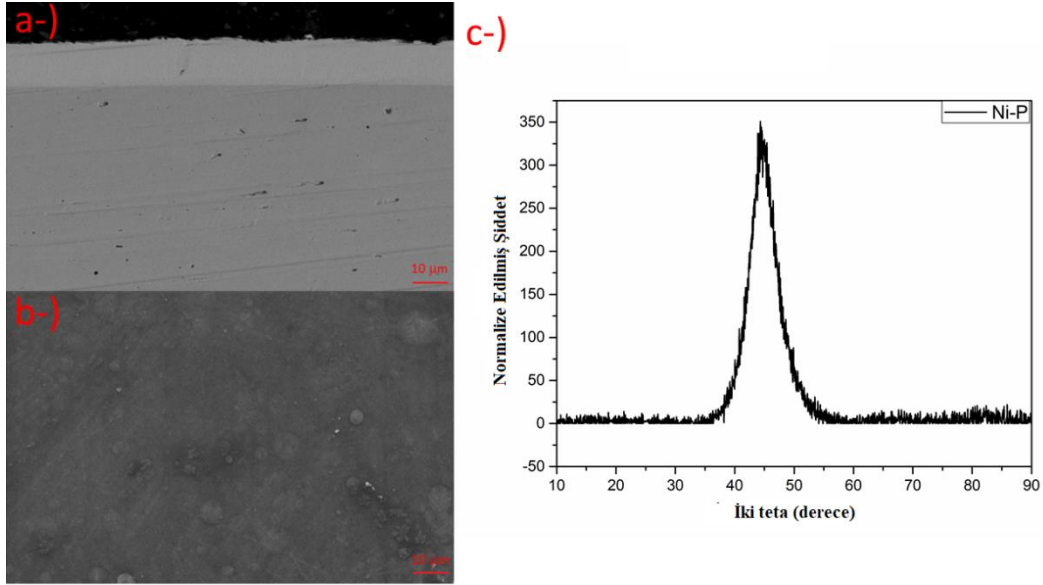
Şekil 6.1. İki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların sülfürik asit ile muamele edilmesi sonucu oluşan a-)10000XSEM, b-)50000X c-)50000X ve d-)200000X büyütmeleere ait FESEM görüntüleri, e-)EDS ve f-)XRD paternleri.

Nitrik asit ve ardından sülfürik asit ile muamele sonucu elde edilen XRD paternleri incelendiğinde $26,73^\circ$, $41,67^\circ$, $43,97^\circ$, $55,29^\circ$ 'de BN(h) tespit edilmiştir. (JCPDS no: 01-073-2095) Feng Liang ve ark. yaptıkları çalışmada magnezotermik redüksiyon yöntemi ile BN(h) nano yapraklarını sentezlemişlerdir. Elde ettikleri tozun XRD analizinde $26,67^\circ$, $41,66^\circ$ ve $55,16^\circ$ 'de hegzagonal yapıda BN tozunun varlığını bildirmişlerdir [55]. Chawon Hwang ve ark. yaptıkları çalışmada hegzagonal yapıda BN tozu üretimini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri tozun XRD analizinde $27,1^\circ$, $41,9^\circ$, $43,8^\circ$, $50,7^\circ$ ve $55,4^\circ$ 'de hegzagonal yapıda BN tozunu elde etmişlerdir [54].

Şekil 6.1. a, b, c ve d incelendiğinde iki boyutlu BN tozlarının tabakalı yapıda (Şekil 13-a) olduğu SEM görüntüsünden açıktır. Yüzey görüntülerinde gözlemlenen BN(h) tozlarının ispatı EDS görüntüsü (Şekil 6.1. e) ile de desteklenmiştir. EDS analizi incelendiğinde BN(h) tozu yapısında, B ve N a ait iki şiddetli pikin öne çıktığı ve yapının çok büyük kısmının BN(h) olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen XRD, SEM, FESEM ve EDS sonuçları birbiriyle uyumludur.

6.2. Ni-P Kaplamaların Eldesi

Şekil 6.2.a Ni-P alaşım kaplamasına ait kesit, 6.2.b ise yüzey görüntülerini göstermektedir. Kesit ve yüzey görüntülerinden Ni-P alaşım kaplamasının başarıyla elde edildiği açıktır.



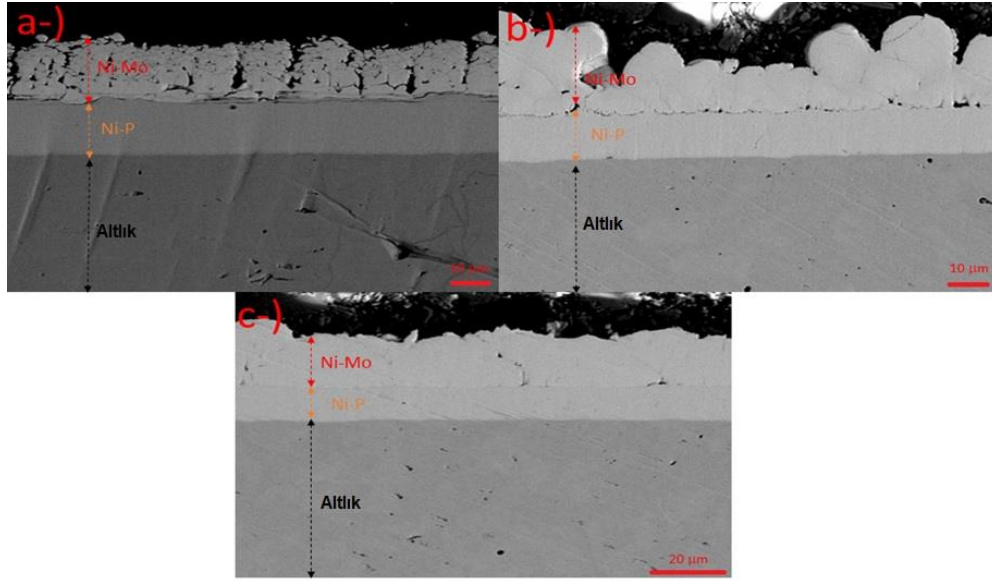
Şekil 6.2. Ni-P kaplamalara ait a-) Kesit Görüntüsü, b-) Yüzey Görüntüsü ve c-) XRD paterni.

Şekil 6.2.c Ni-P alaşım kaplamasına ait XRD paternlerini göstermektedir. XRD paterni 44,42°'de nikel piki göstermektedir. (JCPDS no: 01-070-1849) Ni-P alaşım kaplamasının eldesinde kullanılan kesikli akım yöntemi ile homojen bir kesit görüntüsü elde edilmiştir. Şekil 6.2.a ve b incelendiğinde kaplamada süreksizlikler ve çatlakların olmadığı açıkça gözlemlenmektedir. Ayrıca altlık ile kaplama arayüzeyinde herhangi bir boşluk, kabarma vb. olmaması da kaplama tabakasının iyi yapıştığını göstermektedir.

6.3. Ni-Mo Kaplamaların Üretiminde Akım Türünün Etkisi

Akım türünün etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalardan elde edilen Şekil 6.3.a doğru akım, b-kesikli akım, c-ters kesikli akıma ait kaplamaların kesit görüntüleri ve Şekil 6.4. a doğru akım, b-kesikli akım, c-ters kesikli akıma ait yüzey görüntüleridir. Kaplama işleminde 1 A/dm² akım sabit tutulmuş olup doğru akım, kesikli akım ve ters kesikli akımın kaplama tabakasına etkisi gösterilmektedir. Ters kesikli akımın yönteminde ton ve toff süreleri sabit tutularak uygulanan ters yönde akımın etkisi incelenmiştir. Doğru akım uygulanan kaplamada nikel molibden alaşım kaplamasının büyüme morfolojisi dendritik ve süreksizdir. Şekil 6.5.'de farklı akım türleri ile üretilen kaplamaların yüzde molibden içeriği gösterilmiştir. Artan molibden içeriği iç

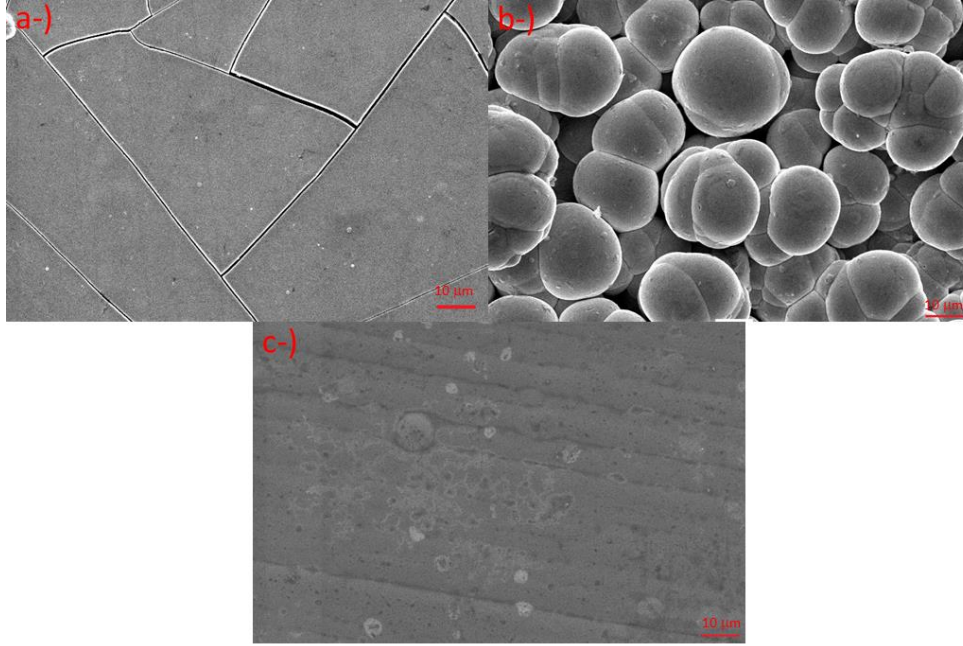
gerilimlere neden olarak kaplamalarda çatlama meydana getirmektedir. Bu nedenle DC kaplamada çatlamlar meydana gelmiştir. Ayrıca kaplama tabakasında homojensizlikler mevcuttur. Kesikli akım uygulanan nikel molibden alaşım kaplaması incelendiğinde kaplama tabakasının büyüme morfolojisinde tepeciklerin olduğu, yüzey görüntüsünün düzensiz bir birikim gösterdiği, ancak çatlaksız bir yapının olduğu açıktır. Bu durum PC kaplamadaki molibden içeriğinin düşük olmasına atfedilebilir.



Şekil 6.3. Akım Türünün Ni-Mo kaplamalara etkisinin kesit görüntüsü a-) DC b-) PC c-) PRC.

Ters kesikli akım türünün uygulandığı nikel molibden alaşım kaplamasında ise tepeciklerin kaybolduğu, homojen birikimin gözleendiği, DC ve PC yöntemiyle üretilen kaplamalara göre çok daha az miktarda çatlak içeren bir yapının olduğu görülmektedir. Ters kesikli akım yönteminde uygulanan ters akımın etkisi (belirli aralıklarla anodun katot, katodun ise anod yapıldığı uygulama) ile kaplama tabakasında yapışma mukavemeti düşük olarak ve düzgün olmayan bir şekilde biriken nikel iyonları bu sırada çözeltiye geçerek tepeciklerin uzaklaştığı, daha homojen ve düzgün kaplama tabakasının olduğu görünmektedir. Malathy Pushpavanam ve ark. yaptıkları çalışmada ters kesikli akım tekniğinin, doğru akım tekniği ile elde edilen kaplamalara göre daha pürüzsüz kaplamaların elde edileceğini bildirmişlerdir. Bunun nedeninin doğru akım tekniğinde darbe (kesiklilik) olmaması ve ters kesikli akım

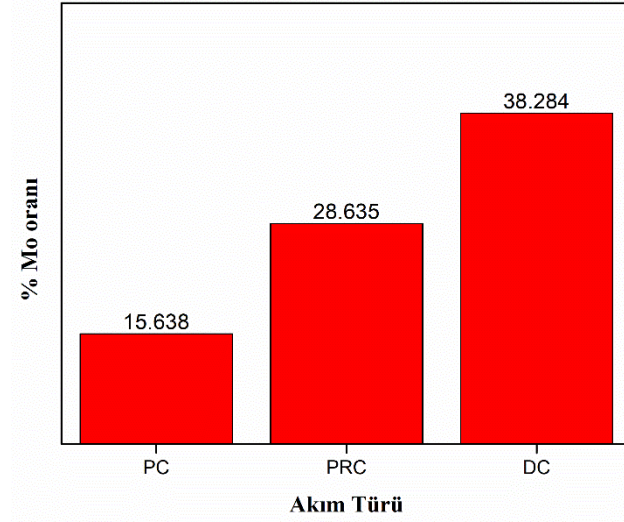
teknikinde katodik darbeler uygulanması sırasında kısa anodik darbelerin uygulanması nedeniyle katodik darbeler sonucu oluşan denditik yapının tercihli olarak yeniden çözünmesi olarak bildirmişlerdir [57]. Ayrıca bu yöntemde, oluşan iri partiküller küçüldüğünden, bir sonraki tanecikler daha düzgün bir şekilde istiflenmektedir. Bu da yüzey düzgünlüğü, iç gerilmenin azalmasına imkan oluşturmaktadır.



Şekil 6.4. Akım türünün Ni-Mo kaplamalara etkisinin yüzey görüntüsü a-) DC, b-) PC c-) PRC.

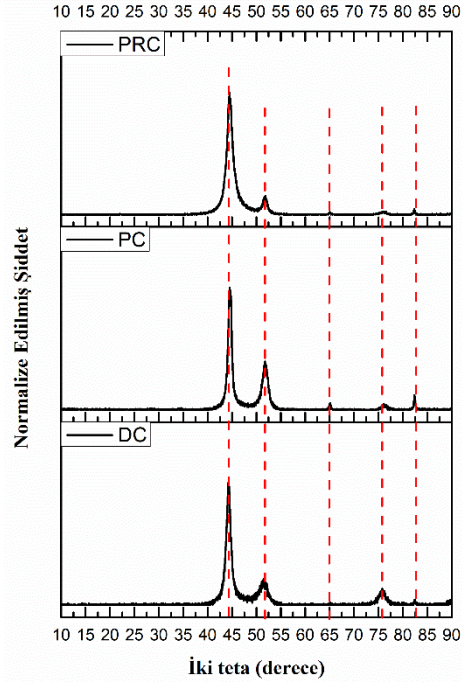
Malathy Pushpavanam ve ark. yaptıkları çalışmada ters kesikli akım yönteminin, kesikli akım yöntemine göre daha çatlaksız ve homojen bir kaplama tabakası sunduğunu belirtmişlerdir [57]. Tetsuo Saji ve ark. yaptıkları çalışmada kesikli akım yöntemi ile elde edilen kaplamaların doğru akım tekniği ile elde edilen kaplamalara göre daha iyi olduğunu ve kesikli ters akım yöntemi ile üretilen kaplamaların akım yönü tersine çevrildiğinden dolayı daha iyi bir kaplama tabakası elde edildiğini bildirmişlerdir [22]. Kesikli akım yöntemi ile elde edilen kaplamalar doğru akım tekniği ile elde edilen kaplamalara göre daha düşük gözeneklilik göstermektedir [23]. Kesikli akım ve ters kesikli akım yönteminde akım ve uygulanan akımın süresinin kontrolü ile daha ince kristallerin oluşabileceğini bildirmişlerdir [22].

Farklı akım türleri uygulanarak gerçekleştirilen Ni-Mo kaplamaların faz yapılarının karakterize edilmesinde XRD yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen kaplamalar Mo içerikli ya da Ni-Mo esaslı herhangi bir intermetalik barındırmadığından yüzey merkezli kübik yapıdaki NiMo katı çözelti yapısına sahiptirler.

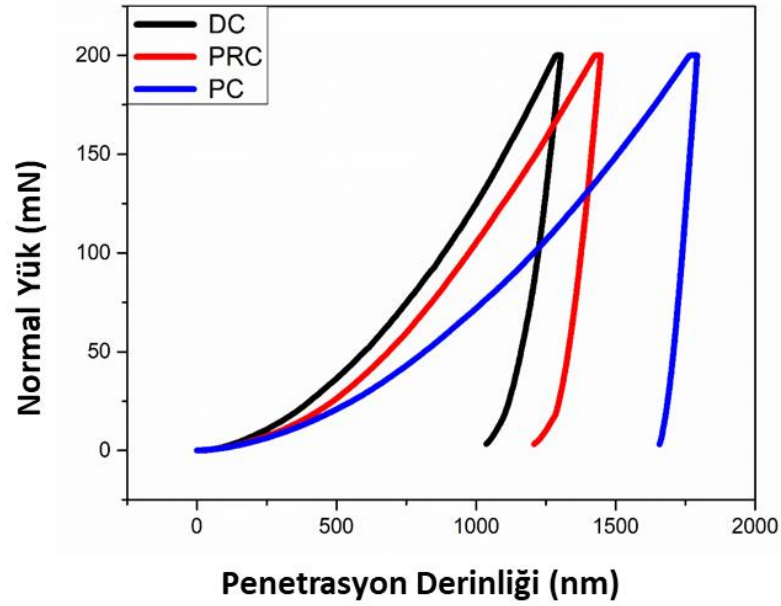


Şekil 6.5. Farklı akım türü ile üretilmiş Ni-Mo kaplamaların molibden içeriği.

Farklı akım türlerinin XRD üzerindeki etkisi Şekil 6.6.'da verilmiştir. $2\theta = 44,27^\circ$ de meydana gelen pik tipik (111) düzlemindeki yönlendirilmiş nikel aittir. Ni-Mo kaplamalarda $2\theta = 51,6^\circ$ da oluşum gösteren pik (200) düzlemindeki nikel aittir. $2\theta = 75,83^\circ$ de oluşan pik ise (220) düzleminde büyümüş nikel aittir. (JCPDS no: 01-089-7128) C.Sun ve ark. artan molibden içeriği ile kaplamanın amorflaşma eğilimi gösterdiğini bildirmişlerdir [58]. $2\theta = 51,6^\circ$ da meydana gelen pik DC kaplamada daha yaygın ve amorf yapıya benzerdir. Bunun nedeni molibden içeriğinin artmasından kaynaklanmaktadır. Yukarıda anlatılan etmenler göz önüne alındığında dubleks yapıdaki akımlı Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplama tabakasının üretiminde ters kesikli akım yöntemi kullanılmıştır.



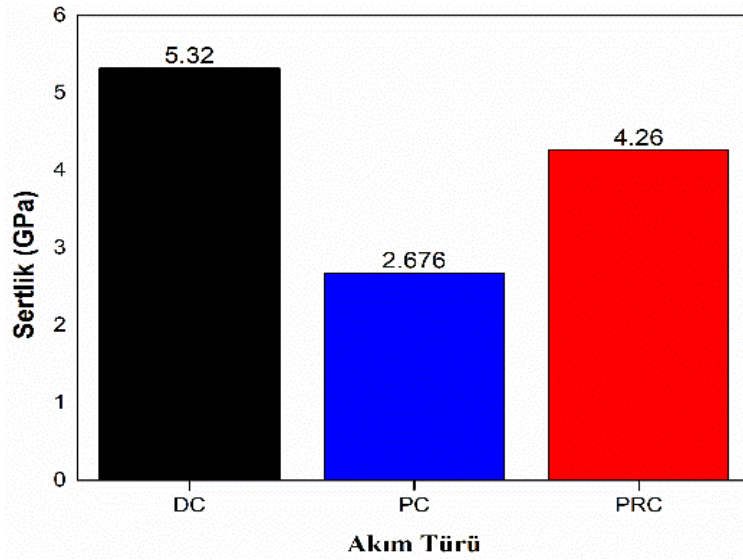
Şekil 6.6. Farklı akım türlerinin XRD üzerindeki etkisi.



Şekil 6.7. Farklı akım türleri ile üretilen Ni-Mo kaplamalara ait karşılaştırmalı yük-penetrasyon eğrileri.

Şekil 6.7.'de farklı akımlı türleriyle üretilen Ni-P/Ni-Mo kaplamalara ait yük-penetrasyon derinliği eğrileri verilmiştir. Şekil 6.8.'de ise bu kaplamalara ait sertlik değerleri gösterilmiştir. Sertlik değerleri incelendiğinde DC yöntemi ile üretilen

kaplamanın sertlik değeri 5,32 GPa olarak ölçülmüştür. PC yöntemi ile üretilen kaplamanın sertlik değeri 2,676 GPa olarak tespit edilmiştir. PRC tekniği ile üretilen Ni-P/Ni-Mo kaplamanın sertlik değeri 4,26 olarak tayin edilmiştir. Farklı akım türleri ile üretilen Ni-P/Ni-Mo kaplamaların sertlik değerleri ile yüzey görüntüleri birbirini tamamlar niteliktedir. DC kaplamalar gösterdikleri yüksek molibden oranı nedeniyle gevrek ve sert karakterdedirler. Uygulanan akım türüne göre mukayese edilen kaplamalarda en düşük molibden içeriğine sahip olan PC tekniği ile üretilen Ni-P/Ni-Mo kaplamalar en düşük sertlik değerini göstermektedir.

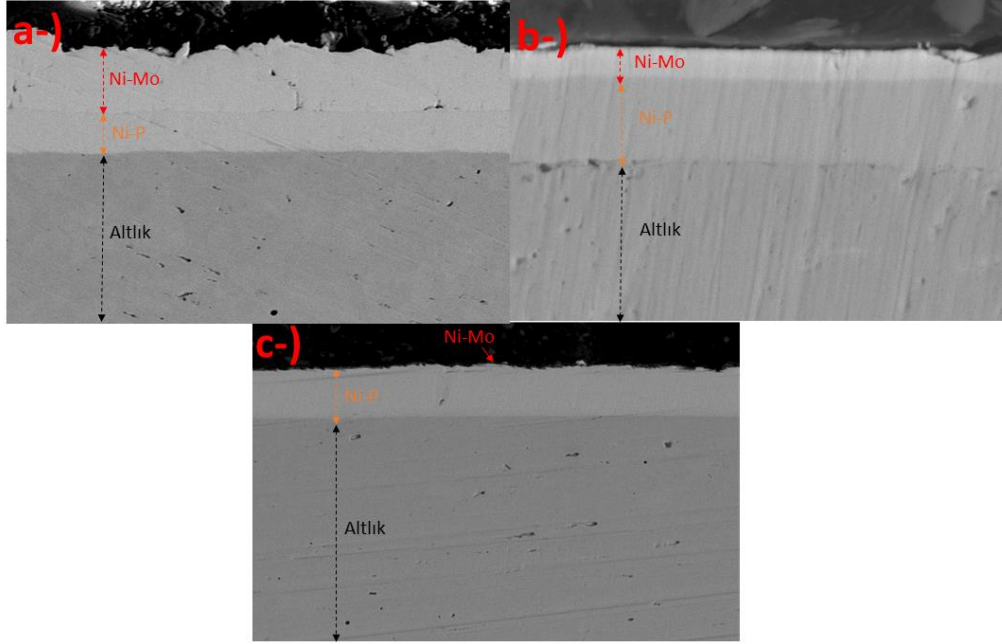


Şekil 6.8. Kullanılan akım türünün sertlik üzerindeki etkisi.

6.4. Ni-Mo Kaplamalara Sıcaklık Etkisi

Banyo sıcaklıkları kaplamalar için oldukça önemli bir parametredir. Ni-P/Ni-Mo dubleks kaplaması için Ni-P banyosunun kaplama sıcaklığı 60°C sıcaklığı belirlenmiştir. Ni-Mo kaplama için uygun sıcaklığın belirlenmesinde oda sıcaklığı, 45°C ve 60°C parametreleri çalışılmıştır. Sıcaklık etkisi belirlenirken %80 iş çevriminde 1A/dm² akım uygulanıp, 10 ms süreyle 0.2 A/dm² ters akım uygulanmıştır. Yapılan çalışmalara ait SEM görüntüleri Şekil 6.9.'da gösterildiği gibidir. Şekil 6.9.a oda sıcaklığında yapılan kaplamaya ait kesit görüntüsüdür. Şekil 6.9.a'da Ni-P kaplama üzerine Ni-Mo kaplamanın oluştuğu gösterilmiştir. Şekil 6.9.b incelendiğinde ise Ni-P kaplama üzerine 45°C'de Ni-Mo kaplamanın oluştuğu ancak kaplama

tabakasının, kaplama yüzeyine homojen dağılmadığı kaplama tabakasının bazı kısımlarında süreksizlik ve çatlakların oluştuğu gözlenmektedir. Şekil 6.9. c incelendiğinde ise Ni-P kaplama üzerine 60°C’de uygulanan Ni-Mo oldukça ince ve süreksiz olduğu gözlemlenmektedir.

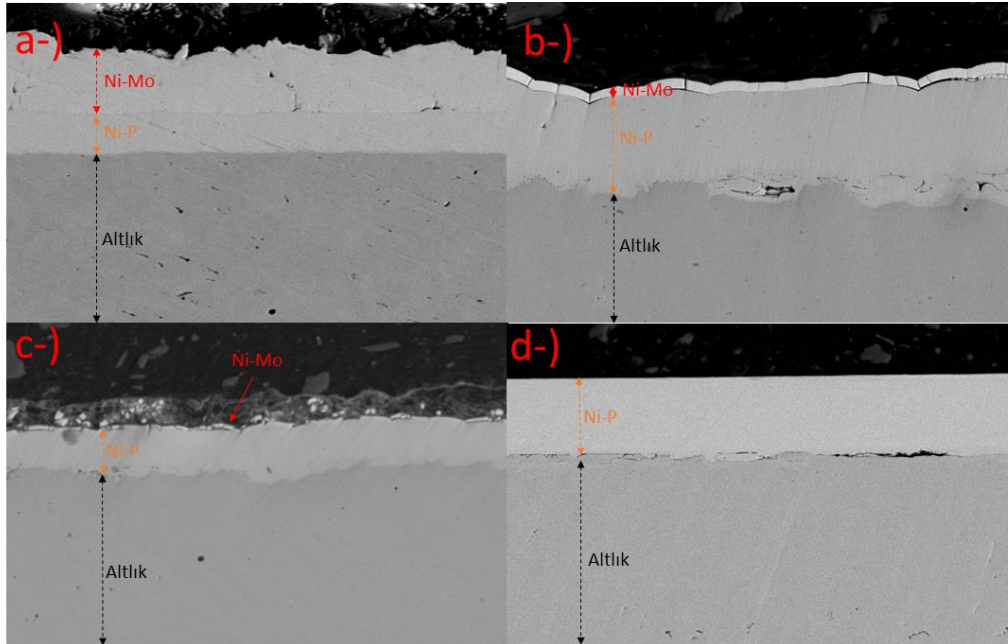


Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda üretilen Ni-Mo kaplamalara ait kesit görüntüleri a-oda sıcaklığı, b-45°C ve c-60°C

K. Mech ve ark. yaptıkları çalışmada nikel molibden alaşım kaplamasını akımlı yöntem ile başarıyla gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada kaplama banyosunun sıcaklığını 20°C olarak bildirmişlerdir [59]. Morteza Alizadeh ve ark. yaptıkları çalışmada nikel molibden alaşım matrisine alümina takviyesini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada kaplama banyosu sıcaklığı 25°C olarak seçilmiştir [60]. Chao Xu ve ark. da akımlı yöntemle ürettikleri nikel molibden alaşım kaplamasında kaplama banyosunun sıcaklığını 25°C olarak belirtmişlerdir [61]. S.M.S.I. Dulal ve ark. yaptıkları çalışmada artan banyo sıcaklığında tanelerin rastgele yönlenecek istenmeyen yapıların oluştuğunu bildirmişlerdir [7]. Bu nedenle dubleks yapıda Ni-P/Ni-Mo kaplamalar ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamaların üretiminde oda sıcaklığı en uygun parametre olarak önerilmesinin uygun olduğu ifade edilebilir.

6.5. Ni-Mo Kaplamaların Üretiminde Banyo pH Değerinin Etkisi

Kaplama sırasında banyo çözeltisinin pH değeri kaplamanın gerçekleşmesi, devamı ve kaplama tabakasının yapısı açısından oldukça önem teşkil etmektedir. Şekil 6.10. farklı banyo pH değerlerinde meydana gelen kaplamalara ait kesit görüntüleridir. a-7, b-9, c-10 ve d-11 pH değerinin meydana getirdiği etkiyi göstermektedir. Şekil 6.10. incelendiğinde homojen ve sürekli bir kaplama tabakası eldesinde pH değerinin önemi anlaşılmaktadır. Liangliang Tian ve arkadaşları yaptıkları çalışmada optimum pH değerinin kaplama verimini %81.2 arttırdığını bildirmişlerdir [5].



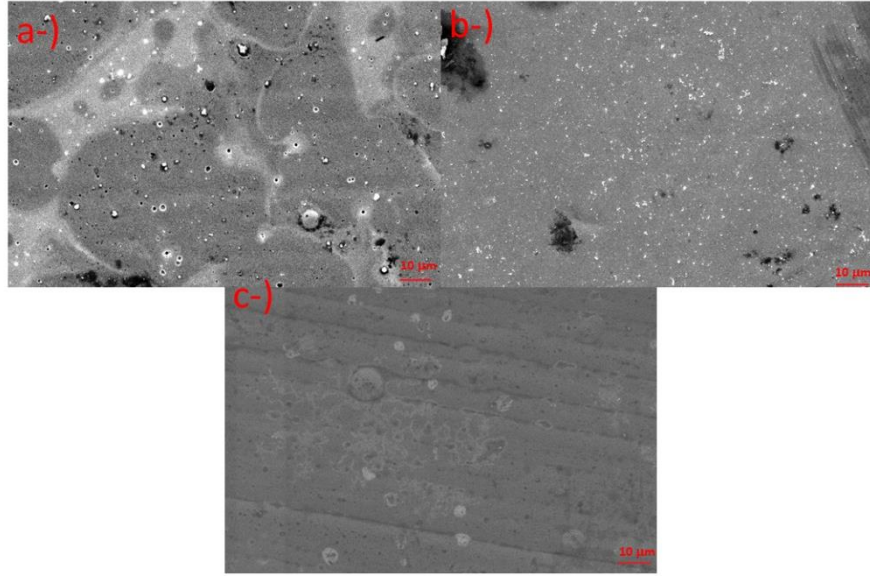
Şekil 6.10. Banyoların pH değişiminin Ni-Mo kaplamalara olan etkisi a-) pH=7, b-) pH=9, c-) pH=10, d-) pH=11

Yapılan çalışmalarda pH değerinin 7 olduğu kaplama banyosunun en iyi sonucu verdiği açıktır. Artan pH değerinin kaplama tabakasında çatlaklar meydana getirdiği hatta pH değerinin 9'u geçtikten sonra kaplama tabakasının oluşumunun engellendiği açıktır. Akımlı kaplama yönteminde artan pH değerinin hidrojen çıkışını zorlaştırarak kaplama tabakasının yapılaşma gücünü arttıracakı bildirilmiştir. Ancak pH değeri belli bir eşiği aştığı zaman altlık malzeme yüzeyinde nikel hidroksit iyonları oluşarak kaplama tabakasının bozulmasına neden olduğu bildirilmiştir [6]. K. Mech ve ark. akımlı yöntemle sabit sıcaklıkta gerçekleştirdikleri nikel molibden alaşım

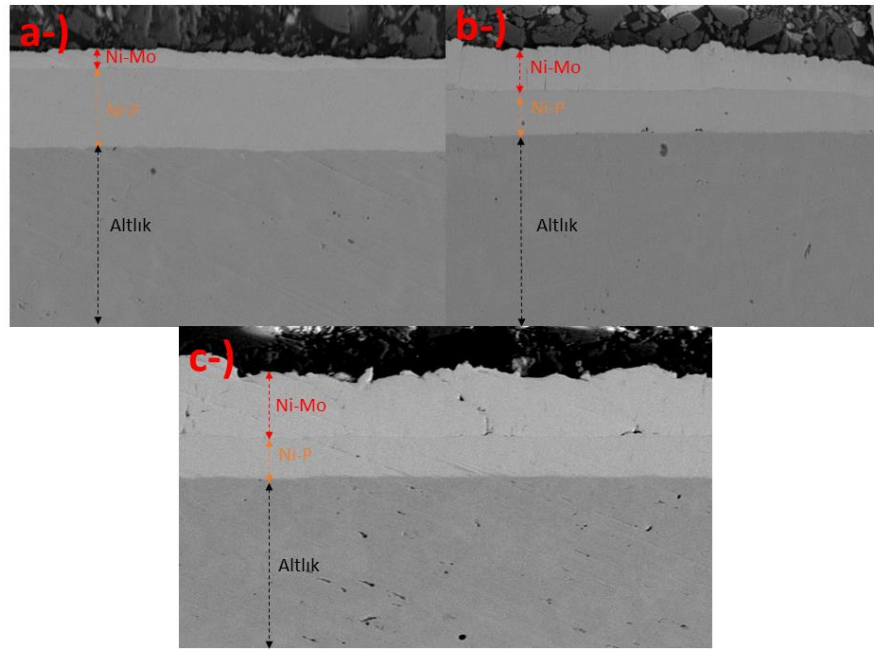
kaplamaların farklı pH değerlerinde gösterdikleri davranışları incelemişlerdir. Kaplama banyosunun pH değerinin 8 ve 10 olduğu koşullarda kaplama tabakasının oluşmadığını bildirmişlerdir [59]. Bu etmenler göz önüne alındığında dubleks yapıda Ni-P/Ni-Mo kaplamalar ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamaların üretiminde pH=7 değeri optimum koşul olarak kabul edilmiştir.

6.6. Ni-Mo Kaplamalara İş Çevriminin Etkisi

Akımlı kaplamalarda iş çevriminin kaplamalar üzerinde önemli etkileri vardır. Farklı iş çevrimi, kaplamaların yüzey ve kesit morfolojilerinde değişimlere neden olmaktadır. Değişen iş çevrimi ile kaplamanın oluşum ve büyüme mekanizması değişime uğramaktadır. Şekil 6.11. farklı iş çevrimlerinde (Deneysel Çalışmalar 5.2 Tablo 5.5.'de belirtilen parametrelere göre) belirtilen parametrelere göre gerçekleştirilen kaplamalara ait yüzey görüntüleridir. Şekil 6.12. farklı iş çevrimlerinde (Deneysel Çalışmalar 5.2 Tablo 5.5.'de belirtilen parametrelere göre) belirtilen parametrelere göre gerçekleştirilen kaplamalara ait kesit görüntüleridir. Artan iş çevriminde devreden geçen akım süresinin yani toplam kaplama süresi içindeki akımın geçtiği sürenin % sinin artması (%20, %50 ve %80) ile doğal olarak kaplama kalınlığının arttığı, oluşan kaplama tabakasının homojenliğinin de arttığı gözlemlenmiştir. Sürekli doğru akıma göre pulse sisteminin sağladığı avantajlardan biri olan iş çevrimi süresinde ton süresinde kaplama oluşurken, toff süresinde ise iyonların katot bölgesine difüzyonu gerçekleşerek katot bölgesinde konsantrasyon gradyanının oluşması engellenerek, kaplamanın sürekliliği yanında birikimin de aynı fiziksel özelliklerde birikimi sağlanarak homojen kaplama gerçekleştirilmiştir. İdeal bir iş çevrimi böyle bir avantaj sağlamaktadır. Doğru akımda katot bölgesindeki iyon fakirleşmeleri bu yöntemde oluşmaz ve birikimler de yekpare ve düzgün istiflenmiş bir halde daha yapışkan bir kaplama oluşur. Literatürde S.Dilek ve ark. yaptıkları çalışmada akımlı Ni-W-TiO₂ kaplamalarda değişen iş çevriminin etkisi ile kaplamanın yüzey morfolojisinin değiştiğini bildirerek bu durumu doğrulamışlardır. [62].



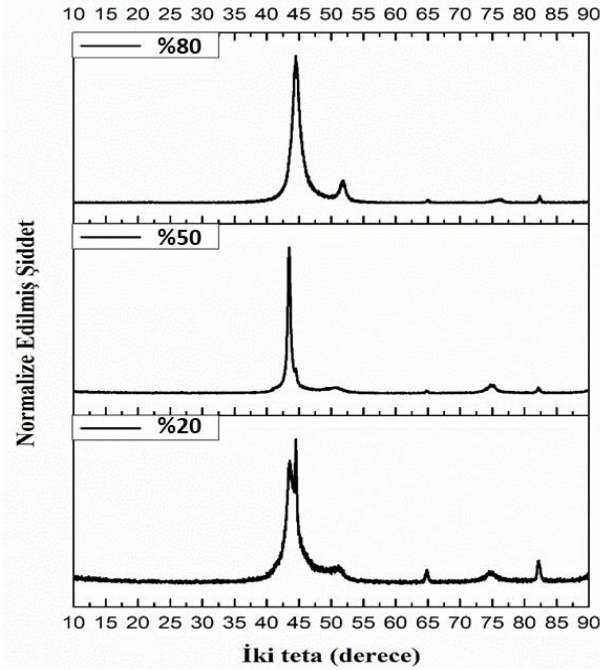
Şekil 6.11. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-Mo kaplamaların yüzey görüntüleri a-) %20 b-) 50 c-) %80.



Şekil 6.12. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-Mo kaplamaların yüzey görüntüleri a-) %20 b-) 50 c-) %80.

Ni-Mo kaplamaların faz yapılarının karakterize edilmesinde XRD yöntemi kullanılmıştır. Şekil 6.13. farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-Mo kaplamalara ait XRD paternlerini göstermektedir. Elde edilen kaplamalar Mo içerikli ya da Ni-Mo esaslı olup herhangi bir intermetalik barındırmadığından yüzey merkezli kübik yapıdaki NiMo katı çözelti yapısına sahiptirler. $2\theta = 44,27^\circ$ 'de meydana gelen pik tipik (111)

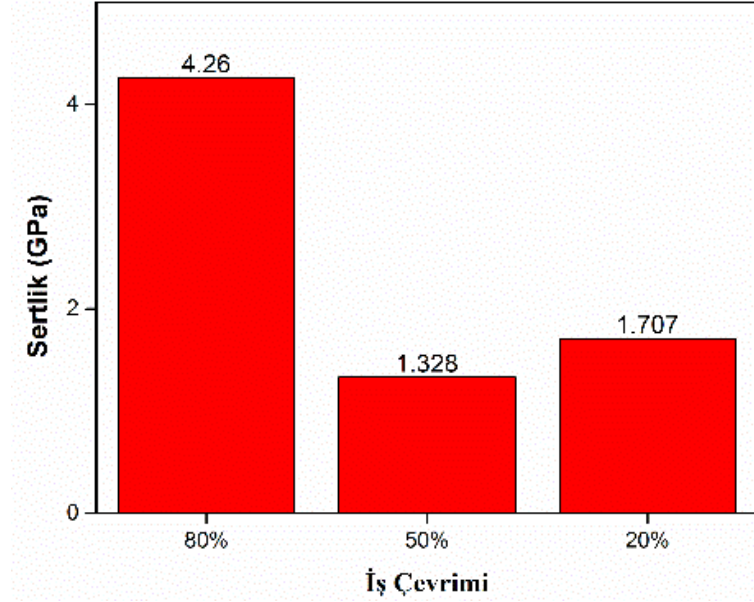
düzlemindeki yönlenmiş nikel aittir. $2\theta = 51,6^\circ$ 'de oluşum gösteren pik (200) düzlemindeki nikel aittir. $2\theta = 75,83^\circ$ 'de oluşan pik ise (220) düzleminde büyümüş nikel aittir. (JCPDS no: 01-070-1849) Değişen iş çevrimi ile birlikte banyo içerisinde indirgenen nikel atomlarının boyutları ve kaplamanın büyüme morfolojisi değişim göstermektedir. İndirgenen nikel atomlarının boyutsal değişimi nikel kafesinin bozulmasına neden olarak yapının kısmi bir distorsiyona uğradığı ve bu nedenle amorf yapıya benzer yapıların oluştuğu literatürde bildirilmiştir [58]. Oluşan XRD piklerinin değişiminde diğer bir etken ise absorbe edilen hidrojenin difüzyon yapan atomların yüzey hareketliliğini azaltması ve kristal yapının düzenli büyümesini engelleyerek latiste bozunmalar meydana getirmesi olduğu bildirilmiştir [58].



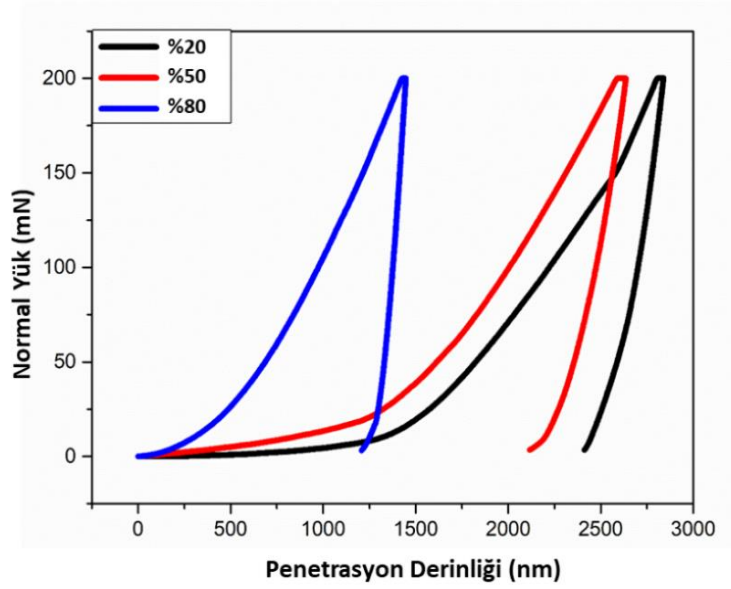
Şekil 6.13. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-Mo kaplamalara ait XRD paternleri.

Şekil 6.14. PRC yöntemi ile gerçekleştirilen kaplamaların iş çevriminin Ni-P/Ni-Mo dubleks kaplamaların sertlikleri üzerindeki etkisini göstermektedir. %80 iş çevriminde sertlik değeri 4,26 GPa, %50 iş çevriminde 1,328 GPa ve %20 iş çevriminde 1,707 GPa olarak ölçülmüştür. Sertliklerde meydana gelen değişim değişen iş çevrimi etkisiyle kaplamaların değişen morfolojilerine atfedilebilir. Şekil 6.15. ise PRC

yöntemi ile gerçekleştirilen kaplamaların iş çevriminin Ni-P/Ni-Mo dubleks kaplamaların normal yük-penetrasyon derinliği eğrilerini göstermektedir.



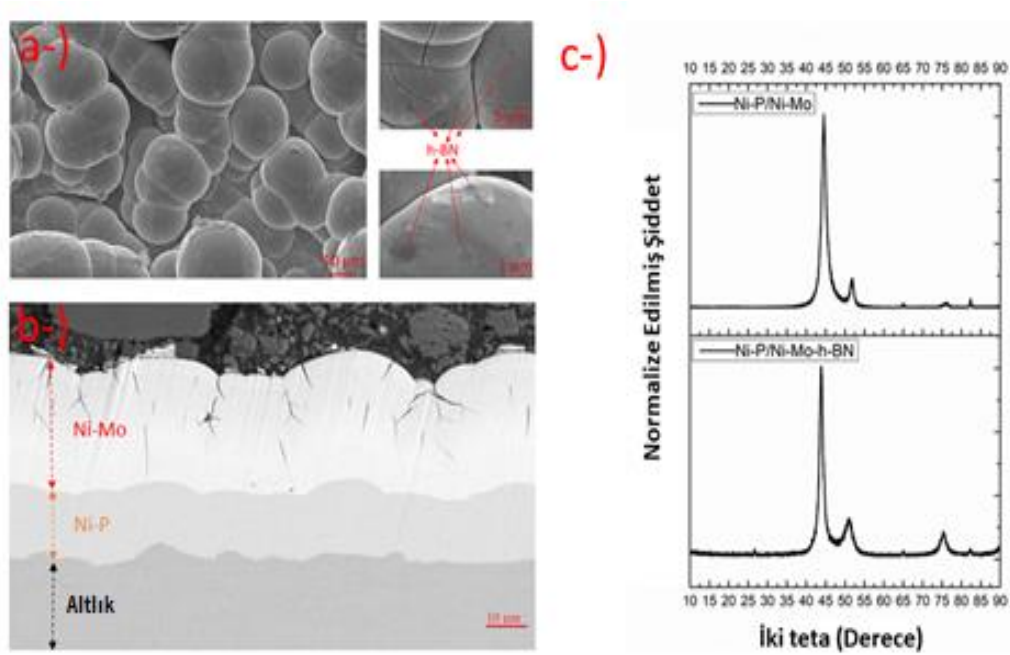
Şekil 6.14. İş çevriminin sertlik üzerindeki etkisi.



Şekil 6.15. Farklı iş çevrimleri ile üretilen Ni-Mo kaplamalara ait karşılaştırmalı yük-penetrasyon eğrileri.

6.7. Ni-P/Ni-Mo-BN(h) Kaplamaların Üretimi

Üretimi metalotermik redüksiyon yöntemi ile gerçekleştirilen iki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakları Ni-P/Ni-Mo dubleks matrisine takviye edilmiştir. Şekil 6.16. a Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kompozit kaplamasına ait yüzey görüntüsüdür. Şekil 6.4.c incelendiğinde PRC yöntemi ile üretilen alaşım Ni-Mo kaplamaların yüzeyinin pürüzsüz ve yoğun bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Kaplama matrisine takviye edilen BN(h) ile yüzey morfolojisinin değişiminde önemli bir etkiye sahiptir. Bunun yanı sıra kaplama içeriğindeki Mo oranının yüksek olması nedeniyle yapıda kılcal çatlaklar meydana gelmiştir. Artan molibden oranının kaplamada çatlaklar meydana getireceği iş çevrimi etkisi başlığında açıklanmıştır. Takviye edilen BN(h) tozlarının kolonsal büyümeyi engelleyerek, Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamaların Ni-P/Ni-Mo dubleks kaplamalara göre daha pürüzlü ve birikintilerin küresel olarak büyümesine yol açtığı görülmektedir.



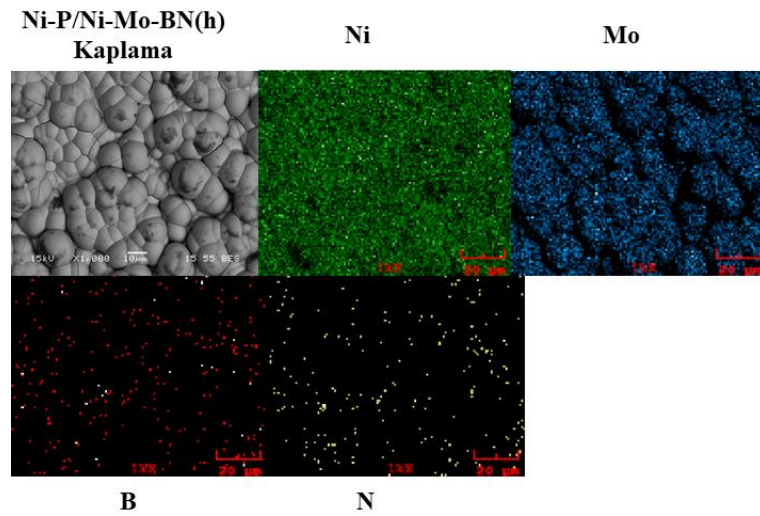
Şekil 6.16. Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalara ait a-) Yüzey görüntüleri b-) Kesit görüntüsü c-) XRD paternleri.

S. Dilek ve ark. yaptıkları çalışmada Ni-W matrisine takviye ettikleri TiO_2 ile yüzey pürüzlülüğünün alaşım Ni-W kaplamaya oranla artarak büyüme morfolojisinin küresel hale geldiğini ve homojen olmayan tane büyümesinin nedenini alt tabakada büyüyen

nikel tanelerinin üzerine TiO_2 etkisiyle nikel atomlarının tercihli büyümesi olarak bildirmişlerdir [62].

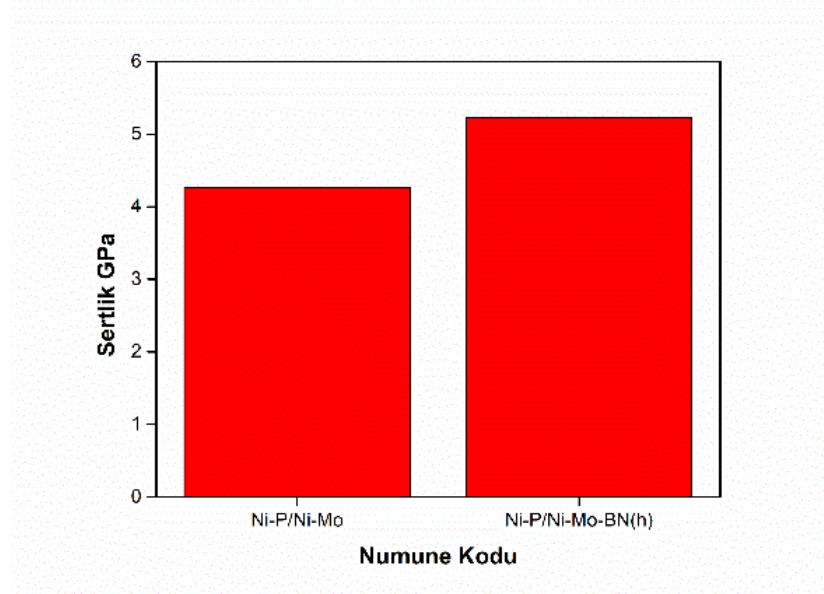
Şekil 6.16.b ise Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamaya ait kesit görüntüsüdür. Kesit görüntüsü incelendiğinde altlık malzeme üzerine Ni-P alaşım kaplamasının başarılı bir şekilde biriktirildiği gösterilmektedir. Ni-P alaşım kaplaması üzerine biriktirilen Ni-Mo-BN(h) kaplama Ni-P kaplamaya başarı ile kaplanarak dubleks yapıda Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplama elde edilmiştir. Şekil 6.16. b incelendiğinde, Şekil 6.14.c'ye göre kaplama tabakasının kesit görüntülerinde tümsekler oluştuğu da görülmektedir. Düz arakesit ve dış yüzeylerden ziyade bu tümseklerin, oval görüntülerin oluşmasının BN takviye malzemesinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Şekil 27 c Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalara ait XRD paternlerini göstermektedir. Şekil 28 c incelendiğinde BN(h) takviyesi ile kaplamada oluşan piklerde değişim meydana geldiği görülmektedir. Bu değişim BN(h) takviyesine atfedilebilir.

Şekil 6.17. Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamasının 1000x büyütmedeki yüzey görüntüsünün Mapping analizini göstermektedir. İncelenen yüzeyde alaşım elementi olan molibdenin nikel ile başarıyla Ni-Mo ana matris yapısını meydana getirdiği ve elementel B ve N dağılımından iki boyutlu yapıdaki BN(h) tozlarının Ni-Mo matrisine başarıyla homojen bir şekilde takviye edildiğini göstermektedir.

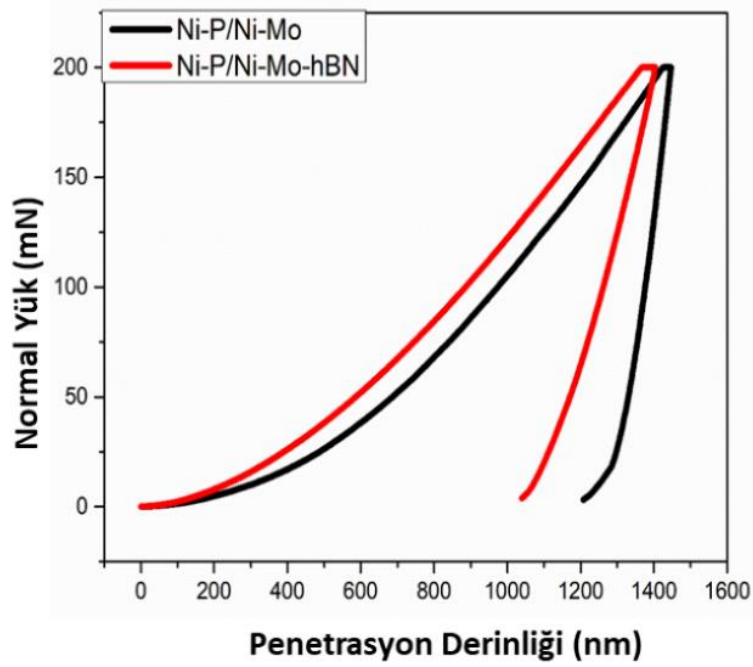


Şekil 6.17. Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamasının 1000x büyütmedeki yüzey görüntüsünün Mapping analizi.

Şekil 6.18.'de BN(h) takviyesinin Ni-P/Ni-Mo dupleks kaplamanın sertlik değerine etkisi, Şekil 6.19.'da ise yük-penetrasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 6.18. BN(h) takviyesinin Ni-P/Ni-Mo dupleks kaplamanın sertlik değerine etkisi.

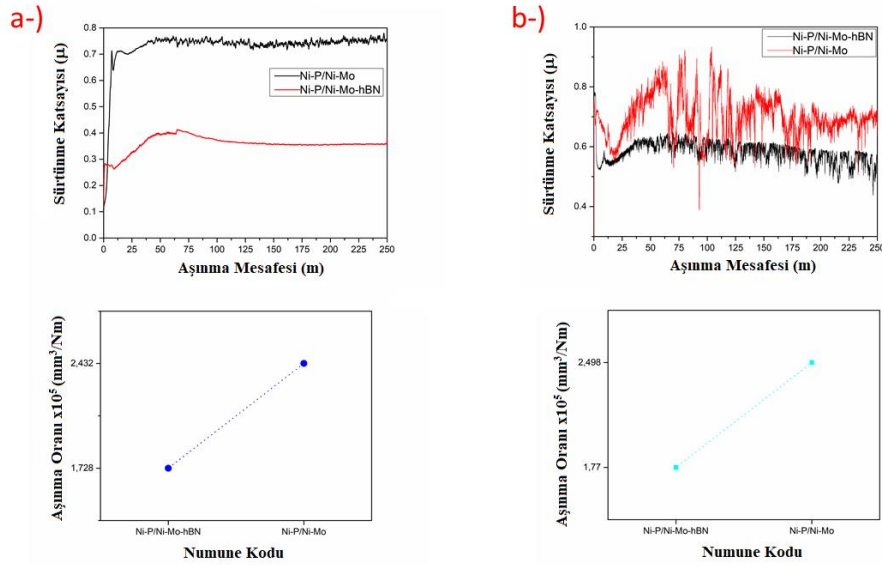


Şekil 6.19. Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalara ait karşılaştırmalı yük-penetrasyon eğrileri.

Şekil 6.18. incelendiğinde BN(h) takviyesi ile kaplama sertliğinin 5,232 GPa değerine çıktığı görülmektedir.

Şekil 6.20.'de Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) dubleks kaplamaların oda sıcaklığında ve 400°C'de ortaya çıkan sürtünme katsayısı ve aşınma oranı grafikleri verilmiştir. Şekil 6.21. Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalara uygulanan oda sıcaklığındaki aşınma testi sonucu ortaya çıkan SEM görüntüleridir.

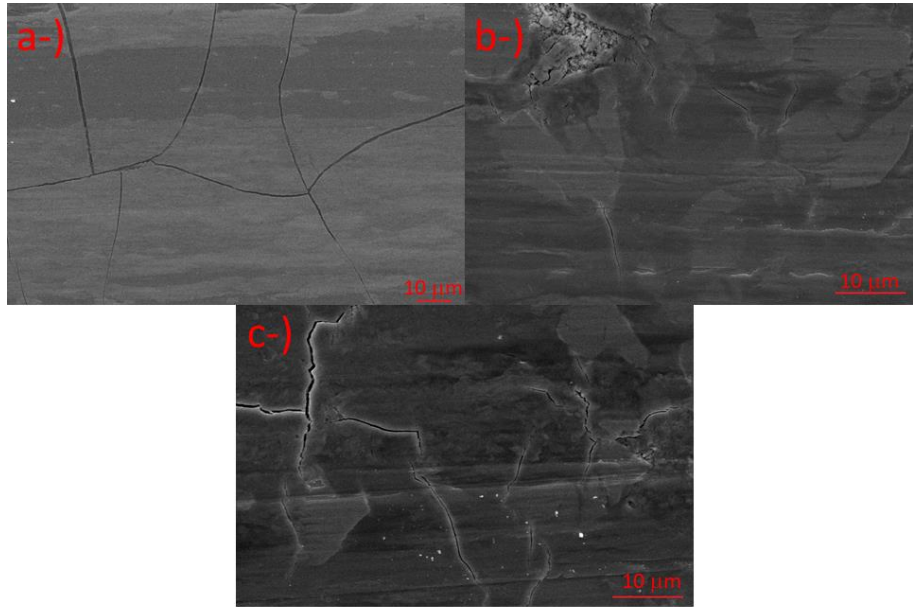
Şekil 6.20.'deki sürtünme katsayısı eğrilerinden rahatça anlaşılacağı gibi BN(h) takviyesi kaplamanın sürtünme katsayısını yaklaşık 0,4 m a kadar düşürmüştür. Aşınma oranları kaymanın basitçe BN(h) parçacıklarının katmanlı kafes yapılarının arasında olduğu anlaşılmakta olup, BN(h) parçacıklarının altıgen yapısından kaynaklanmaktadır [63]. Bor nitrür parçacıklarının yapışmama özelliğinden dolayı temas eden iki yüzey arasında yapışma olasılığı azalmaktadır. Şekil 6.20.b Ni-P/Ni-Mo ve Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamalara yüksek sıcaklık aşınması uygulanmış karşılaştırmalı sürtünme katsayısı ve aşınma oranlarını göstermektedir. Görülebileceği gibi, test sıcaklığındaki artış, eşleşen yüzeylerin pürüzleri arasındaki etkileşim sayısının artması nedeniyle sürtünme katsayısında bir artışa neden olur. Bunun nedeni eşleşen yüzeyler arasındaki temas alanının sıcaklıkla üssel olarak artmasıdır [64].



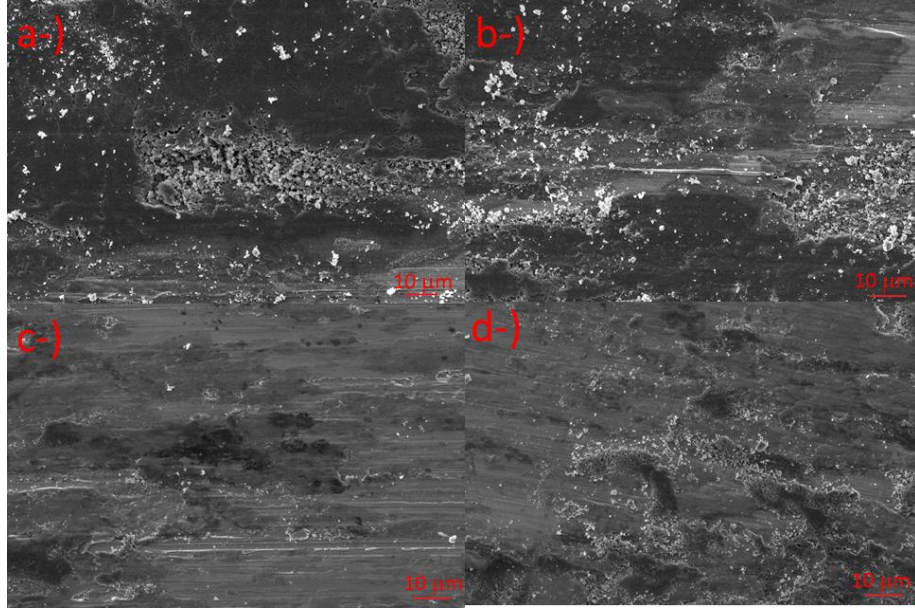
Şekil 6.20. Dubleks kaplamaların a-) oda sıcaklığı, b-) 400°C'de sürtünme katsayısı ve aşınma oranı grafikleri

Yüksek sıcaklıkta, bu temaslar çok güçlü bağlara neden olabilir ve daha sonra ayrılmaları, genellikle plastik akış ve sürünme sonucundaki başarısızlık nedeniyle

meydana gelir [63–66]. Elde edilen veriler literatürle uyumlu olup tipik Nikel kaplamalarda meydana gelen bir durumdur. Sürtünme katsayıları kıyaslandığında BN(h) takviyesinin sürtünme katsayısını yüksek sıcaklıkta uygulanan aşınma testinde dahi düşürdüğü görülmüştür. Bu veri BN(h) takviyesinin yüksek sıcaklıkta özelliğini koruduğunu göstermektedir. Aşınma oranları değerleri de elde edilen sürtünme katsayılarını desteklemektedir. Sıcaklığın artmasıyla, kaplamaların yumuşamasına bağlı olarak adheziv aşınma bileşeninin arttığı fark edilmektedir. Aşındırıcı bilya ile kaplama yüzeyi arasındaki temas alanında bir artış söz konusudur. Aşınma mekanizmasındaki değişiklik yani plastik deformasyon ve alumina karşı yüzeyine aktarılan daha fazla malzeme ile karakterize edilen daha yüksek şiddetli bir aşınmaya geçiş Şekil 6.20.'de açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.21. Oda sıcaklığında aşınma sonrası SEM görüntüleri a-) Ni-Mo b-) Ni-MoBN(h) c-) Ni-Mo-BN(h).



Şekil 6.22. 400°C’de aşınma sonrası SEM görüntüleri a-) Ni-Mo b-) Ni-Mo c-) Ni-Mo-BN(h) d-) Ni-Mo-BN(h).

Şekil 6.22.a ve Şekil 6.22.b’de görüldüğü üzere yüksek oranda malzeme kaybı ve kopması söz konusudur. Ayrıca küçük çaplı yırtılmalar meydana gelmiştir. Etkin olan mekanizma adheziv aşınma mekanizmasıdır. BN(h) takviyesi ile aşınma yüzeylerinin pürüzsüz özelliğinin arttığı görülmektedir. BN(h) altıgen yapısı sayesinde sağladığı yağlayıcılık özelliğinden dolayı malzeme kaybını önlemiş, en azından düşük seviyelere geriletmiş, yırtılma da meydana gelmemiştir. BN(h) takviyesi sayesinde aşındırıcı bilya ile Ni-Mo ana matrisi arasındaki temas alanı azaltılmıştır. Sonuçlar Şekil 6.20.b’de elde edilen sürtünme katsayısı sonuçlarını ve aşınma oranlarını desteklemektedir.

BÖLÜM 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Metalotermik redüksiyon yöntemi ile iki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakları başarı ile sentezlenmiştir.

PC (kesikli/darbeli akım) yöntemi ile dubleks kaplamanın ilk katmanı olan Ni-P alaşım kaplamasının üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Dubleks kaplamanın üst katmanı olan Ni-Mo alaşım kaplamasının üretiminde DC (doğru akım), PC ve PRC (geri dönüşümlü kesikli/darbeli) akım türleri denenmiş ve optimum akım türünün PRC olduğu ilgili karakterizasyon çalışmaları ile gösterilmiştir.

Ni-P/Ni-Mo-BN(h) dubleks kaplamaların üretiminde Ni-Mo kaplamaların elektrolit sıcaklığının etkisi çalışılmış ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen kaplamanın en iyi sonucu verdiği gösterilmiştir.

Ni-P/Ni-Mo-BN(h) dubleks kaplamaların üretiminde Ni-Mo kaplamaların üretimi sırasında, kaplama çözeltisinin farklı pH değerleri çalışılmış olup pH değerinin 7 olduğu banyolardan en iyi sonuç alınmıştır.

PRC yöntemi ile üretilen Ni-Mo kaplamalarda farklı iş çevriminin etkisi incelenmiştir.

Ni-P/Ni-Mo dubleks kaplamanın üst katmanı olan Ni-Mo matrisine iki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakları takviye edilmiş ve oluşan yapıların karakterizasyon çalışmaları neticesinde yapılan takviyenin matris üzerindeki etkileri incelenmiştir.

İki boyutlu yapıda BN(h) nano yaprakların Ni-Mo matrisine takviye edilmesi ile oluşan dubleks yapıdaki Ni-P/Ni-Mo-BN(h) kaplamaların oda sıcaklığı ve 400°C sıcaklıkta aşınma dayanımları incelenmiş ve ilgili sıcaklıklarda BN(h) takviyesinin aşınma dayanımını önemli ölçüde arttırdığı açıklanmıştır.

Bu tezde gerçekleştirilen deneysel çalışmalara ek olarak şu öneriler de ileri sürülebilir:

Ni-Mo alaşım kaplamasında banyo içindeki malzemelerin konsantrasyonları ve kaplama sırasında karıştırma hızı deneysel olarak incelenebilir. Ayrıca elde edilen kaplamalar kullanım alanlarına göre elektrokimyasal dayanımlarının incelenmesi amacıyla korozyon testlerine tabi tutulabilir. Bunun yanı sıra tez kapsamında gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarına ilave olarak geçirimli elektron mikroskobu ile analiz yapılabilir. Ni-Mo kaplama banyosuna eklenen BN(h) oranı değiştirilerek BN(h) takviyesinin etkileri analiz edilebilir. Ayrıca yapılan kaplamalarda akım yoğunlukları değiştirilerek kaplamalar üzerindeki etkisi incelenebilir. PRC yöntemi ile gerçekleştirilen Ni-Mo kaplamaların ters kesikli akımdaki bekleme süresinin kaplama yapısına etkisi araştırılabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Berk,V., *Yüzey İşlemler Teknolojileri 1, Elektrokimya Sanayi*, 4-42, İstanbul, 2004
- [2] Raub,C., *The history of electroplating*, Butterworth-Heinemann Ltd, 1993.
- [3] Yasin, G., Arif, M., Mehtab, T., Shakeel, M., Khan, M.A., Khan, W.Q., *Metallic nanocomposite coatings*, Elsevier Inc., 2020.
- [4] Wasekar, N.P., Haridoss, P., Seshadri, S.K., Sundararajan, G., *Influence of mode of electrodeposition, current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. Surf. Coatings Technol.*, 291, 130–140, 2016.
- [5] Tian, L., Xu, J., Xiao, S., *The influence of pH and bath composition on the properties of Ni-Co coatings synthesized by electrodeposition. Vacuum.* 86, 27–33, 2011.
- [6] Ji, J., Cooper, W.C., Dreisinger, D.B., Peters, E., *Surface pH measurements during nickel electrodeposition. J. Appl. Electrochem.*, 25, 642–650,1995.
- [7] Dulal, S.M.S.I., Yun, H.J., Shin, C.B., Kim, C.K., *Electrodeposition of CoWP film. III. Effect of pH and temperature. Electrochim. Acta.*, 53, 934–943. 2007.
- [8] Guo, C., Zuo, Y., Zhao, X., Zhao, J., Xiong, J., *The effects of electrodeposition current density on properties of Ni-CNTs composite coatings., Surf. Coatings Technol.*, 202, 3246–3250, 2007.
- [9] Tlemçani, T.S., Benamar, E.B., El Moursli, F.C., Hajji, F., Edfouf, Z., Taibi, M., Labrim, H., Belhorma, B., Aazou, S., Schmerber, G., Bouras, K., Sekkat, Z., Dinia, A., Ulyashin, A., Slaoui, A., Abd-Lefdil, M., *Deposition Time Effect on the Physical Properties of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Thin Films Obtained by Electrodeposition Route onto Mo-coated Glass Substrates. Energy Procedia.*, 84, 127–133,2015.
- [10] Cui, R., Han, Y., Zhu, Z., Chen, B., Ding, Y., Zhang, Q., Wang, Q., Ma, G., Pei, F., Ye, Z., *Investigation of the structure and properties of electrodeposited Cu/graphene composite coatings for the electrical contact materials of an ultrahigh voltage circuit breaker. J. Alloys Compd.*, 777,1159–1167, 2018.

- [11] Chen, L., Wang, L., Zeng, Z., Zhang, J., Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings. *Mater. Sci. Eng. A.*, 434, 319–325, 2006.
- [12] Mohajeri, S., Dolati, A., Rezagholibeiki, S., Electrodeposition of Ni/WC nano composite in sulfate solution. *Mater. Chem. Phys.*, 129, 746–750, 2011.
- [13] Mahathanabodee, S., Palathai, T., Raadnuai, S., R., Tongsri, N., Sombatsompop, Effects of hexagonal boron nitride and sintering temperature on mechanical and tribological properties of SS316L/h-BN composites. *Mater. Des.* 46, 588–597, 2013.
- [14] Li, B., Zhang, W., Li, D., Huan, Y., Dong, J., Microstructural, surface and electrochemical properties of a novel Ni–B/Ni–W–BN duplex composite coating by co-electrodeposition. *Appl. Surf. Sci.*, 458, 305–318, 2018.
- [15] Gabe, D.R., Clarke, M., *Electroplating*, Corros. Third Ed. 2., 12:3-12:50, 2013.
- [16] Gül, H., *Elektrolitik Nano Al₂O₃ Partikül Takvyeli Nikel Kompozitlerinin Üretimi*. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [17] Sudagar, J., Lian, J., Sha, W., Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings - A critical review. *J. Alloys Compd.*, 571 183–204, 2013.
- [18] M. Uysal, *Alternatif Akımsız Ni-B-P Kaplamaların Morfolojisi ve Aşınma Banyo Sıcaklığının Özelliklerine Etkisi*, 2018, 1256–1265, 2018
- [19] Paunovic, M., Schlesinger M., *Modern Electroplating*, 2010.
- [20] Child, R., *Modern electroplating and electrofinishing techniques*, Butterworth-Heinemann Ltd, 1993.
- [21] Awasthi, S., Pandey, S.K., Pandey, C.P., Balani, K., Progress in Electrochemical and Electrophoretic Deposition of Nickel with Carbonaceous Allotropes: A Review. *Adv. Mater. Interfaces.*, 7, 1–33, 2020.
- [22] Haseko, Y., Shrestha, N.K., Teruyama, S., Saji, T., Reversal pulsing electrodeposition of Ni/polypyrrole composite film. *Electrochim. Acta.*, 51, 3652–3657, 2006.
- [23] Guo, C., Zuo, Y., Zhao, X., Zhao, J., Xiong, J., The effects of pulse-reverse parameters on the properties of Ni-carbon nanotubes composite coatings. *Surf. Coatings Technol.* 201, 9491–9496, 2007.
- [24] Lelevic, A., Walsh, F.C., Electrodeposition of Ni[*sbn*]P composite coatings: A review. *Surf. Coatings Technol.*, 378, 2019.

- [25] Karimzadeh A., Aliofkhazraei, M., Walsh, F.C., A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications. *Surf. Coatings Technol.*, 372, 463–498, 2019.
- [26] Jiang, J., Chen, H., Wang, Y., Zhu, L., Sun, Y., Lin, H., Han, S., Luo, Y., Qian, W., Effect of ultrasonication and Na₂MoO₄ content on properties of electroless Ni–Mo–P coatings. *Surf. Eng.*, 35, 873–882, 2019
- [27] Uysal, M., Algül, H., Duru, E., Kahraman, Y., Alp, A., Akbulut, H., Tribological properties of Ni–W–TiO₂–GO composites produced by ultrasonically–assisted pulse electro co–deposition. *Surf. Coatings Technol.*, 410, 2021.
- [28] Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M.J., Kot, M., Ni–W/ZrO₂ nanocomposites obtained by ultrasonic DC electrodeposition. *Mater. Des.*, 80, 1–11, 2015.
- [29] Xia, F., Wu, M., Wang, F., Jia, Z., Wang, A., Nanocomposite Ni–TiN coatings prepared by ultrasonic electrodeposition. *Curr. Appl. Phys.*, 9, 44–47, 2009.
- [30] Jiang, J., Feng, C., Qian, W., Zhu, L., Han, S., Lin, H., Effect of graphene oxide nanosheets and ultrasonic electrodeposition technique on Ni–Mo/graphene oxide composite coatings. *Mater. Chem. Phys.*, 199 239–248, 2017.
- [31] Praveen, B.M., Venkatesha, T. V., Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 254 ,2418–2424, 2008.
- [32] Gay, P.A., Berçot, P., Pagetti, J., Electrodeposition and characterisation of Ag–ZrO₂ electroplated coatings. *Surf. Coatings Technol.*, 140, 147–154, 2007.
- [33] Asnavandi, M., Ghorbani, M., Kahram, M., Production of Cu–Sn–graphite–SiC composite coatings by electrodeposition. *Surf. Coatings Technol.*, 216, 207–214, 2013.
- [34] Maharana, H.S., Rai, P.K., Basu, A., Surface-mechanical and electrical properties of pulse electrodeposited Cu–graphene oxide composite coating for electrical contacts. *J. Mater. Sci.*, 52, 1089–1105, 2017.
- [35] Dil, G., Akımsız Nikel Fosfor/Nikel Bor Dupleks Kaplamaların Korozyon Ve Aşınma Dirençlerinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Savunma Teknolojileri Programı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [36] Yusuf, M.M., Radwan, A.B., Shakoor, R.A., Awais, M., Abdullah, A.M., Montemor, M.F., Kahraman, R., Synthesis and characterisation of Ni–B/Ni–P–CeO₂ duplex composite coatings. *J. Appl. Electrochem.*, 48, 391–404, 2018.
- [37] Kimoto, Y., Giga, A., Ohkubo, T., Takigawa, Y., Hono, K., Higashi, K., Ni–W amorphous/nanocrystalline duplex composite produced by electrodeposition. *Mater. Trans.*, 48, 996–1000, 2019.

- [38] Safavi, M.S., Rasooli, A., Sorkhabi, F.A., Electrodeposition of Ni-P/Ni-Co-Al₂O₃ duplex nanocomposite coatings: towards improved mechanical and corrosion properties. *Trans. Inst. Met. Finish.*, 98, 320–327, 2020.
- [39] Uysal, M., *Elektrolitik Kalay Kaplama ve Oksidasyonu*. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [40] Rashidi, A.M., Amadeh, A., The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Surf. Coatings Technol.*, 202, 3772–3776, 2008.
- [41] Kolonitsa, T., Jenei, P., Tóth, B.G., Czigány, Z., Gubicza, J., Péter, L., Bakonyi, I., Characterization of Defect Structure in Electrodeposited Nanocrystalline Ni Films. *ArXiv.*, 163, 1–26, 2017.
- [42] Walsh, F.C., Wang, S., Zhou, N., The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges. *Curr. Opin. Electrochem.*, 20, 8–19, 2020.
- [43] Kumar, S., Pande, S., Verma, P., Factor Effecting Electro-Deposition Process. *Int. J. Curr. Eng. Technol.*, 5, 700–703, 2015.
- [44] Oriňáková, R., Turoňová, A., Kladeková, D., Gálová, M., Smith, R.M., Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. *J. Appl. Electrochem.*, 36, 957–972, 2006.
- [45] Shriram, S., Mohan, S., Renganathan, N.G., Venkatachalam, R., Electrodeposition of nanocrystalline nickel - A brief review. *Trans. Inst. Met. Finish.*, 78, 194–197, 2000.
- [46] Ma, C., Wang, S.C., Walsh, F.C., Electrodeposition of nanocrystalline nickel-cobalt binary alloy coatings: A review. *Trans. Inst. Met. Finish.*, 93, 104–112, 2015.
- [47] Erb, U., Palumbo, G., McCrea, J.L., The processing of bulk nanocrystalline metals and alloys by electrodeposition. *Nanostructured Met. Alloy. Process. Microstruct. Mech. Prop. Appl.*, 118–151, 2011.
- [48] Zhang, Y., Tan, Y.W., Stormer, H.L., Kim, P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature.*, 438, 201–204, 2005.
- [49] Ortiz Balbuena, J., Tutor, P. Ureta, De, E. Ruiz, Rivera, Mellor Pita, S., Enfermedad de Vogt-Koyanagi-Harada. *Med. Clin. (Barc.)*, 146, 93–94, 2016.
- [50] Wang, M., Lyv, J., Guo, F., Li, Y., Synthesis of two-dimensional hexagonal boron nitride. *Synth. Model. Charact. 2D Mater. Their Heterostruct.*, 223–246.2020.

- [51] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A.A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature.*, 438, 197–200, 2005.
- [52] (https://en.wikipedia.org/wiki/Single-layer_materi.), 22.12.2020.
- [53] (https://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride), 01.02.2021.
- [54] Örnek, M., Wang, K., Xiang, S., Hwang, C., Xie, K.Y., Haber, R.A., Molten salt synthesis of highly ordered and nanostructured hexagonal boron nitride. *Diam. Relat. Mater.*, 93, 179–186, 2019.
- [55] Ye, L., Zhao, L., Liang, F., He, X., Fang, W., Chen, H., Zhang, S., An, S., Facile synthesis of hexagonal boron nitride nanoplates via molten-salt-mediated magnesiothermic reduction. *Ceram. Int.*, 41, 14941–14948, 2015.
- [56] Algül, H., Akimsiz kaplama yöntemi ile seramik partikül takviyeli nikel esaslı kompozit kaplamaların geliştirilmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2020.
- [57] Chandrasekar, M.S., Pushpavanam, M., Pulse and pulse reverse plating- Conceptual, advantages and applications. *Electrochim. Acta.*, 53, 3313–3322, 2008.
- [58] Liu, J.H., Yan, J.X., Pei, Z.L., Gong, J., Sun, C., Effects of Mo content on the grain size, hardness and anti-wear performance of electrodeposited nanocrystalline and amorphous Ni–Mo alloys. *Surf. Coatings Technol.*, 404, 126476, 2020.
- [59] Mech, K., Zabinski, P., Mucha, M., Kowalik, R., Electrodeposition of Catalytically Active Ni-Mo Alloys / Elektroosadzanie Aktywnych Katalitycznie Stopów Ni-Mo. *Arch. Metall. Mater.*, 58, 227–229, 2013.
- [60] Alizadeh, M., Cheshmpish, A., Electrodeposition of Ni-Mo/Al₂O₃ nano-composite coatings at various deposition current densities. *Appl. Surf. Sci.*, 466, 433–440, 2019.
- [61] Xu, C., Zhou, J., Zeng, M., Fu, X., Liu, X., Li, J., Electrodeposition mechanism and characterization of Ni–Mo alloy and its electrocatalytic performance for hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 41, 13341–13349, 2016.
- [62] Dilek, S., Algül, H., Akyol, A., Alp, A., Akbulut, H., Uysal, M., Pulse electro co-deposition of submicron-sized TiC reinforced Ni–W coatings: tribological and corrosion properties. *J. Asian Ceram. Soc.*, 9, 1–13, 2021.
- [63] Baldwin, C., Such, T.E., The Plating Rates and Physical Properties of Electroless Nickel/Phosphorus Alloy Deposits. *Trans. IMF.*, 46, 73–80, 1968.

- [64] León, O.A., Staia, M.H., Hintermann, H.E., High temperature wear of an electroless Ni-P-BN (h) composite coating. *Surf. Coatings Technol.*, 163–164, 578–584, 2003.
- [65] Aeronautics, N., Adhesion. friction of ceramics, 36, 487–501, 1988.
- [66] Bai, M., Xue, Q., Guo, H., Reciprocal sliding wear of SiC particle reinforced Al-Cu aluminum matrix composites against stainless steel, high speed tool steel and ceramics: I. Tribological properties and construction of tribo-maps. *Wear.*, 195, 152–161, 1996,

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : **Mert AYDIN**

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2021
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2018
Lise	Ümraniye Lisesi	2013

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2016	LİDER PASLANMAZ ÇELİK DÖKÜM	STAJYER

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1. EFFECT OF AL₂O₃ CONCENTRATION ON WEAR PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF NiW AL₂O₃ COMPOSITE COATINGS PRODUCED BY PULSE ELECTRODEPOSITION, ORAL PRESENTATION, INTERNATIONAL MATERIALS TECHNOLOGIES AND METALLURGY CONFERENCE 2019, 10.2019.

2. THE EFFECT OF B₄C AMOUNT ON MORPHOLOGY AND WEAR RESISTANCE OF ELECTRODEPOSITED NiP COMPOSITE COATINGS, ORAL

PRESENTATION, INTERNATIONAL MATERIALS TECHNOLOGIES AND METALLURGY CONFERENCE 2019, 10.2019.