

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN NANO PARTİKÜL İLAVESİNİN AKIMSIZ NİKEL BOR
KAPLAMAYA ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağdaş ÇAY

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme ve İmalat Lisansüstü Programı

ARALIK 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN NANO PARTİKÜL İLAVESİNİN AKIMSIZ NİKEL BOR
KAPLAMAYA ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Çağdaş ÇAY
503161310**

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme ve İmalat Lisansüstü Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Turgut GÜLMEZ

ARALIK 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503161310 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Çağdaş ÇAY, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “GRAFEN NANO PARTİKÜL İLAVESİNİN AKIMSIZ NİKEL BOR KAPLAMAYA ETKİSİ ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Turgut GÜLMEZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Murat VURAL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet PARASIZ
Sakarya Üniversitesi

Teslim Tarihi : 14 Aralık 2020
Savunma Tarihi : 31 Aralık 2020



ÖNSÖZ

Tez çalışmamın tamamlanması ve bu süreç boyunca engin bilgi ve tecrübesiyle her zaman yanımda olan, bilgilerini bana aktararak bu aşamada yaşadığım zorluklar konusunda büyük yardımlar sağlayan danışman hocam Doç. Dr. Turgut GÜLMEZ'e, deneysel çalışmalarım için tüm imkan ve kaynaklarını sunan, çatısı altında olmaktan gurur duyduğum Türk Hava Yolları Teknik A.Ş.'ye ve tüm çalışma arkadaşlarıma, tez çalışmam boyunca desteklerini her zaman hissettiğim ailem ve arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Aralık 2020

Çağdaş ÇAY
(Makina Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Akımsız Nikel Kaplama ve Türleri	1
1.2 Tarihçe	2
1.3 Tezin Amacı ve Kapsamı	3
2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA	5
2.1 Avantajları	6
2.2 Dezavantajları	6
2.3 Akımsız Nikel Kaplama Banyosu Kimyasal Bileşimi ve Özellikleri	6
2.3.1 Enerji	7
2.3.2 Nikel iyon kaynağı	7
2.3.3 İndirgeyiciler	8
2.3.3.1 Sodyum borhidrit (NaBH_4)	8
2.3.3.2 Sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{H}_2\text{O}$)	9
2.3.3.3 Aminboron	9
2.3.3.4 Hidrazin	10
2.3.4 Dengeleyiciler	10
2.3.5 Kompleks oluşturmalar	10
2.3.6 Hızlandırıcılar	11
2.3.7 Enerji	11
2.4 Kaplama Prosesini Etkileyen Faktörler	12
2.5 Uygulama Alanları	14
2.5.1 Uçak - uzay endüstrisi	14
2.5.2 Otomotiv uygulamaları	14
2.5.3 Petrol ve gaz endüstrisi	15
2.5.4 Elektrik - elektronik sektörü	15
2.5.5 Kimyasal uygulamalar	15
2.5.6 Diğer uygulama alanları	16
3. AKIMSIZ NİKEL BOR KAPLAMA	17
3.1 Yapısı	17
3.2 Fiziksel ve Mekanik Özellikler	19
3.2.1 Sertlik ve Aşınma	19
3.2.2 Korozyon	20

3.3 Akımsız Ni-B Kaplamalarda Birikme Mekanizmaları.....	20
4. AKIMSIZ NİKEL BOR KOMPOZİT KAPLAMA	25
4.1 Grafen.....	27
4.1.1 Grafene ait üstün özellikler	30
4.1.2 Grafen üretim yöntemleri	31
4.1.3 Grafenin kullanım alanları	31
4.2 Akımsız Kaplamalarda Nanopartikül Kullanımı.....	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
5.1 Deney Numune Malzemesi	35
5.2 Yüzey Hazırlık İşlemleri	36
5.3 Kaplama Prosesi	36
5.3.1 Akımsız nikel bor banyolarının kurulumu detayları	36
5.3.2 Banyo kurulumu için gerekli malzeme ve ekipmanlar.....	38
5.4 Nikel-Bor Banyo Kurulumu	39
5.4.1 Ana Çözeltilerin hazırlanışı	39
5.4.2 Dengeleyici çözeltisinin hazırlanışı	39
5.4.3 İndirgeme çözeltisinin hazırlanışı	39
5.4.4 Grafen nano partikül ilaveli nikel bor banyo kurulumu	41
5.5 Proses Sonrası Numunelere Uygulanan Deneysel İşlemler	41
5.5.1 Kaplama kalınlık ölçümleri	41
5.5.2 Sertlik ölçümleri	42
5.5.3 Aşınma deneyleri.....	42
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	45
6.1 Kaplama Kalınlığı ve Hızı.....	45
6.2 Kaplama Sertliği	46
6.3 Sürtünme Katsayısı ve Ağırlık Kaybı.....	47
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	53

KISALTMALAR

Ni-B	: Nikel-Bor
Ni-P	: Nikel-Fosfor
GNPs	: Grafen Nanoplatelets (Nanopartikül)
Ni-B-GNPs	: Nikel-Bor-Grafen Nanoplatelets
EDA	: Etilen diamin
EDTA	: Etilen diamin tetraasetik asit
HV	: Vickers Sertlik Değeri
XRD	: X Işını Difraksiyonu



SEMBOLLER

Ni	: Nikel
P	: Fosfor
B	: Bor
G	: Grafen
°C	: Santigrat Derece
cm	: Santimetre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
kg	: Kilogram
g	: Gram
MPa	: Megapaskal
sa	: Saat
dk	: Dakika
µ	: Sürtünme Katsayısı
t	: Zaman



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Sıcaklığın NaBH ₄ banyolarına etkisi [13].	12
Çizelge 3.1 : Akımsız nikel bor kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri [11].	19
Çizelge 4.1 : Akımsız nikel-fosfor kaplamaya ilave edilen parçacık özellikleri, banyo yüklemeleri [21].	26
Çizelge 4.2 : Akımsız Akımsız Ni-fosfor kaplamaya ilave edilen derişimi ve kaplama hızı [21].	26
Çizelge 4.3 : Grafene ait mekanik özellikler [24].	30
Çizelge 5.1 : Ana çözelti kimyasal bileşimi.	38
Çizelge 5.2 : İndirgeyici çözelti kimyasal bileşimi.	38
Çizelge 5.3 : Dengeleyeci çözelti kimyasal bileşimi.	38
Çizelge 6.1 : Kaplama türüne göre kaplama kalınlıkları ve hızları.	45
Çizelge 6.2 : Kaplama türüne göre kaplama sonrası mikro sertlik değerleri.	46
Çizelge 6.3 : Kaplama türüne göre kaplama sonrası ağırlık kaybı ve ortalama sürtünme katsayısı değerleri.	47



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Akımlı nikel kaplama ve akımsız nikel kaplama [3].....	5
Şekil 2.2 : Sodyum borhidritin kimyasal yapısı [10].....	9
Şekil 2.3 : Sodyum hipofosfitin kimyasal yapısı [10].	9
Şekil 2.4 : Dimetilamin boron kimyasal yapısı [10].....	9
Şekil 2.5 : Süksinat iyonlarının akımsız kaplama prosesine etkisi [8].	11
Şekil 2.6 : Banyo yaşının kaplama hızına etkisi [9].	13
Şekil 3.1 : Nikel-Bor faz diyagramı [15].	17
Şekil 3.2 : Ni-B kaplama tane yapısı [11].....	18
Şekil 3.3 : Sıcaklığın sertlik ve aşınma direncine etkisi.	20
Şekil 4.1 : Parçacık süspansiyonu için üç yöntem [11].	25
Şekil 4.2 : Akımsız (a)Ni-P, (b) Ni-P-SiC, (c) Ni-P-Bor kaplama yüzey morfolojisi [21].....	27
Şekil 4.3 : Karbon yapılarının görüntüsü [24].	28
Şekil 4.4 : Boyutlarına göre karbon yapıları [22].	28
Şekil 4.5 : Grafenin bal peteği diziliş görüntüsü [23].....	29
Şekil 4.6 : Grafen malzemeye ait SEM görüntüsü [26].....	29
Şekil 4.7 : 3M marka surfactant - yüzey aktif madde.....	32
Şekil 4.8 : Akımsız kompozit indirgenme reaksiyon sırası [11].	33
Şekil 5.1 : 316 L paslanmaz çelik numuneleri.....	35
Şekil 5.2 : Akımsız Ni-B-GNPs kaplama banyo düzeneği.....	37
Şekil 5.3 : Nikel bor banyosu.	40
Şekil 5.4 : Kullanılan grafen nanopartikülün özellikleri.	41
Şekil 5.5 : Bakalite alınmış numune.	41
Şekil 5.6 : Sertlik ölçüm cihazı.....	42
Şekil 5.7 : Oscillating tribotester aşınma test cihazı.....	43
Şekil 6.1 : Deney numunelerinin kaplama kalınlığı değerleri.	45
Şekil 6.2 : Deney numunelerinin sertlik ölçüm değerleri.	46
Şekil 6.3 : Deney numunelerinin aşınma testi sonrası ağırlık kaybı değerleri.	47
Şekil 6.4 : Ni-B kaplanmış numunenin sürtünme katsayı değeri.	48
Şekil 6.5 : Ni-B-GNPs kaplanmış numunenin sürtünme katsayı değeri.	48



GRAFEN NANO PARTİKÜLLERİN AKIMSIZ NİKEL-BOR KAPLAMAYA ETKİSİ

ÖZET

Günümüzde teknolojinin hızla gelişmesi üstün özelliklere sahip malzemelere olan ihtiyacı arttırmıştır. Malzemelerin bütün kütlelerinin iyileştirilmesi ise sınırlı ve maliyetli bir işlemdir. Malzemenin bütün kütlelerini değiştirmek yerine yalnızca yüzey özelliklerini değiştirerek malzemeye istenilen üstün kimyasal ve fiziksel özellikler kazandırılabilir.

Akımsız kaplama işlemi herhangi bir harici enerji kaynağına ihtiyaç duyulmadan numunelerin; metalik iyon, indirgeyici, dengeleyici ve diğer bileşenlerin yer aldığı kaplama banyosuna daldırılmasıyla, çözeltide gerçekleşen kimyasal tepkimelerden elektron sağlanarak metale ait iyonların numune yüzeylerine çökmesiyle gerçekleşir. Brinnel ve Riddel tarafından keşfedilen akımsız kaplamanın sunmuş olduğu avantajlar son 70 yılda gelişiminin devam etmesini sağlamış ve kullanımını yaygınlaştırmıştır.

Akımsız nikel kaplamanın yüksek derecede sertlik, aşınma ve korozyona karşı direnç, yağlayıcılık gibi üstün özellikler sağlamanın yanı sıra en önemli avantajı parça geometrisine bağlı olmaksızın uniform halde kaplama ve her bir yüzeyde direkt çökeltme gerçekleştirmesidir. Çeşitli ön işlemler uygulandığında ise yalnızca metal parçalara değil ametallere, plastiklere ve daha pek çok farklı malzeme türlerine de uygulanabilirliği akımsız nikel kaplamaların kullanımının çok geniş bir alana yayılmasını sağlamıştır. Otomotiv, petrol, kimya, plastik, optik, uçak-uzay, elektronik, bilgisayar vb. birçok alanda akımsız nikel kaplama uygulamaları yürütülmektedir.

Akımsız kaplama çeşitlerinden Ni-P ve Ni-B kaplamalar en bilinenlerdir. Hipofosfitli akımsız nikeli indirgemek yaygın olarak kullanılsa da yakın zamanda borohidrit ile akımsız nikeli indirgemek dikkat çekmeye başlamıştır çünkü diğer indirgen maddelerle kıyaslandığında borohidrit iyonu en güçlü indirgendir ve borohidritin indirgediği akımsız nikel kaplamaların sertlik ve aşınma direnci daha yüksektir. Borun muhteşem yağlayıcı ve genel ısı tolerans açısından özelliklerinin, akımsız yöntem ile kaplamanın fiziksel açıdan yararları ve çevre dostu özelliklerinin birleştirilebilirliği araştırmacılar için ilgi kaynağı olmuş, kaplama özelliklerinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar önem kazanmaya devam etmiştir.

Nanoteknoloji son yıllarda en çok ilgi gören bilimlerdenidir. Malzeme bileşenlerinin nano boyutta olması malzemenin mekanik, kimyasal, optik, manyetik, elektrik özelliklerinde ciddi değişimlerin meydana gelmesini sağlamaktadır. Nanokompozit kaplamalar yüksek sertlikleri ve aşınmaya karşı daha dirençli yapıyla günümüz teknolojisinin gelişen ihtiyacını karşılayabilecek potansiyele sahiptir.

Grafen karbon elementinin tek atom kalınlığındaki iki boyutlu (2D) allotropudur. İlk olarak 2004'te Manchester Üniversitesi'nde Prof. Dr. Andre Geim ve Prof. Dr. Konstantin Novoselov tarafından keşfedilmiştir. Yüksek mekanik, elektriksel, optik ve termal özellikleri yönüyle ilgi odağı oluşturmıştır. Sahip olduğu çok özel kristal

yapısı ve üstün özellikleri sayesinde grafen ve türevleri, özellikle malzeme bilimi olmak üzere mühendislik ve fen bölümlerindeki çalışmalarda da çok geniş bir alana yayılmıştır.

Bu çalışmada, grafen nanopartikül ilavesinin akımsız Ni-B kaplama özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Başarılı bir Ni-B kaplama yapıldıktan sonra nano boyuttaki grafen partüküllerin takviyesiyle gelişmiş sertlik, aşınma direnci ve yağlayıcılık özelliği elde edilmeye çalışılmıştır. Deney numune malzemesi 316 L paslanmaz çelik seçilmiştir. Aynı şartlar altında elde edilen akımsız Ni-B ile grafen nanopartikül ilaveli akımsız Ni-B kaplanmış numunelerin kaplama kalınlığı, sertliği ve aşınma direnci gibi özellikleri deneysel olarak incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

Yedi bölümden oluşmakta olan yüksek lisans tezimin ilk bölümünde; tez konusu, akımsız kaplamanın tarihçesi, tezin amacı ve kapsamı hakkında bilgi verilmiştir.

İkinci bölüm, akımsız nikel kaplama özelliklerine, banyo bileşenlerine ve görevlerine ayrılmıştır. Ek olarak kaplama prosesini etkileyen faktörler ve akımsız nikel kaplamanın uygulama alanlarından bahsedilmiştir.

Üçüncü bölümde, bu çalışmada üstün özelliklerinden dolayı tercih edilen akımsız Ni-B kaplamanın mikro yapısı, fiziksel ve mekanik özellikleri, özellikle sertlik ve aşınma direnci üzerinde durulmuştur. Bununla birlikte akımsız nikel bor kaplamalarda birikme mekanizmaları anlatılmıştır.

Dördüncü bölümde, parçacıkların akımsız kaplama banyosuna eklenmesinin yarattığı etkiler anlatılmıştır. Daha sonra tez çalışmasında kullanılan grafenin sahip olduğu özel kristal yapısı ve üstün özellikleri incelenerek grafenin üretim yöntemleri ve kullanım alanlarından bahsedilmiştir. Son kısmında ise akımsız kaplamalarda nanopartikül ilavesinin ve surfactant kullanımının öneminden bahsedilmiştir.

Beşinci bölüm, akımsız Ni-B ve nano kompozit banyoların kurulumu, banyo bileşimleri ve konsantrasyonları, kaplama öncesi numune malzemelerine yapılan ön işlemlere ayrılmıştır.

Altıncı bölüm, oluşturulan akımsız Ni-B ve grafen ilaveli Ni-B kaplamaların deneysel olarak incelenmesini kapsamaktadır.

En son bölümde ise, elde edilen deneysel sonuçların genel bir değerlendirmesi yapılmış ve literatürdeki değerlerle karşılaştırılarak sonuçlar üzerinde tartışılmıştır.

Yapılan deneyler sonucu numunelerin tüm yüzeylerinde homojen kaplama tabakası elde edilmiştir. Grafen nanopartikül ilaveli numunelerde kaplama kalınlıklarının Ni-B'lu kaplamaların kalınlıklarına oranla daha düşük olduğu, Akımsız Ni-B kaplamaların kaplama hızı 10 µm/saat iken akımsız Ni-B-GNPs kaplamaların hızının 7.5 µm/saat olduğu belirlenmiştir. Kaplama sertlik değerlerinde ise grafen partikül ilavesi ile ciddi bir artış elde edilmiştir. Akımsız Ni-B kaplamalarda kaplama sertliği 800 HV₁₀₀ iken akımsız Ni-B-GNPs kaplamalarda 1100 HV₁₀₀ sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Bununla birlikte akımsız Ni-B kaplamalara grafen nanopartikül ilavesi aşınma özellikleri üzerindeki olumlu etkisi elde edilen tüm verilerde açıkça görülmüştür. Aynı koşullar altında yapılan deneylerde Ni-B ve Ni-B-GNPs kaplı numunelerin yüzey aşınma miktarları kıyaslandığında grafen nanopartikül ilaveli numunelerde bu değerlerin daha düşük olduğu, grafen nanopartikül katkısının sürtünme katsayısı değerlerinde düşüşe neden olduğu diğer bir deyişle yağlayıcılık görevi üstelendiği sonucu çıkarılmıştır.

EFFECT OF GRAPHENE NANOPATELETS ON ELECTROLESS NICKEL BORON COATINGS

SUMMARY

Nowadays, the rapid development of technology has increased the need for materials with superior properties. Since the improvement of the whole mass is costly, physical and chemical properties can be given to the material by simply changing the surface properties, in order to give these materials superior properties.

The electroless plating process takes place by immersing the metallic ion in the plating bath containing the reducer, stabilizer, and other components, and by providing electrons from the chemical reactions in the solution. Without the need for any external energy source, the metal ions are deposited on the sample surfaces. The advantages of the electroless coating which is discovered by Brinnel and Riddel have continued its development in the last 70 years and have spread its use.

In addition to providing superior properties such as electroless nickel coating, a high degree of hardness, resistance to wear and corrosion resistance, and lubricity, the most important advantage is the uniform coating and direct deposition on each surface regardless of the part geometry. When various pretreatments are applied, their applicability not only to metal parts but also to nonmetals, plastics and many other types of materials has allowed the use of electroless nickel coatings to spread over a wide area. Automotive, chemical, petroleum, plastic, optics, computers, electronics, aerospace and defence etc. Electroless nickel coating applications are carried out in many areas.

Ni-P and Ni-B coatings are the most known among the electroless coating types. Although it is widely used to reduce electroless nickel with hypophosphite, it has recently begun to draw attention to reduce electroless nickel with borohydride because the borohydride ion is the strongest reducing agent compared to other reducing agents and the hardness and wear resistance of electroless nickel coatings that borohydride reduces. The combination of properties of boron in terms of excellent lubricant and general thermal tolerance, physical benefits and environmentally friendly properties of coating with electroless method has been a source of interest for researchers, and studies on the development of coating properties have continued to gain importance.

Nanotechnology is one of the most popular sciences in recent years. The nanoscale of the material components enables serious changes in the chemical, mechanical, magnetic, electrical, and optical properties of the material. Nanocomposite coatings have the potential to meet the developing needs of today's technology with their high hardness and more resistance to wear.

Graphene is a single-atom-thick two-dimensional (2D) allotrope of the element carbon. It was discovered by Prof. Dr. Andre Geim and Prof. Dr. Konstantin Novoselov at the University of Manchester, in 2004. It has attracted attention with its high mechanical, electrical, optical and thermal properties. Thanks to its very special

crystal structure and superior properties, graphene and its derivatives have spread over a wide area in studies in engineering and science departments, especially in materials science.

In this study, the effects of graphene nanoparticle addition on electroless Ni-B coating properties were investigated. After a successful Ni-B coating, improved hardness, wear-resistance and lubricity properties were obtained by addition nano-sized graphene particles. 316 L stainless steel was chosen for the test material. The properties such as coating thickness, hardness and abrasion resistance of electroless Ni-B coated samples with graphene nanoparticle added electroless Ni-B obtained under the same conditions were examined and evaluated experimentally.

In the first part of this master's thesis, the thesis topic, the history of electroless coating, the aim and the scope of the thesis are given.

The second chapter is devoted to electroless nickel plating properties, bath components and tasks. In addition, factors affecting the coating process and application areas of electroless nickel coating are mentioned.

In the third chapter, microstructure, physical and mechanical properties, especially hardness and wear resistance of electroless Ni-B coating, which is preferred due to its superior properties, are emphasized in this study. In addition, deposition mechanisms in electroless nickel boron coatings are described.

In the fourth chapter, the effects of particles addition on the electroless plating bath are explained. Then, the special crystal structure of graphene used in the thesis and its superior properties were examined and the production methods and usage areas of graphene are mentioned. Finally, the importance of nanoparticle addition and surfactant used in electroless coatings is mentioned.

The fifth chapter is devoted to the setup of electroless Ni-B and nanocomposite baths, bath compositions and concentrations, pre-treatment of sample materials before coating.

The sixth section covers the experimental investigation of electroless Ni-B and graphene addition on Ni-B coatings.

In the last section, a general evaluation of the obtained experimental results is made and the results are discussed and compared with the values in the literature.

As a result of the experiments, a homogeneous coating layer was obtained on all surfaces of the samples. It was determined that the coating thickness of graphene nanoparticle added samples was lower than that of Ni-B coatings, while the coating speed of electroless Ni-B coatings was 10 μm / hour, while the speed of electroless Ni-B-GNPs coatings was 7.5 μm / hour. A serious increase was obtained in the coating hardness values with the addition of graphene particles. While the coating hardness is 800 HV 100 in electroless Ni-B coatings, it has reached 1100 HV 100 in electroless Ni-B-GNPs coatings. However, the positive effect of the addition of graphene nanoparticles on electroless Ni-B coatings on wear properties was clearly seen in all data obtained. In the experiments conducted under the same conditions, it was concluded that these values were lower in the graphene nanoparticle added samples when the surface abrasion amounts of the Ni-B and Ni-B-GNPs coated samples were compared, and the graphene nanoparticle additive caused a decrease in the friction coefficient values, in other words, it assumed the role of lubrication. In addition, it

caused a decrease in the friction coefficient values of the graphene nanoparticle addition.





1. GİRİŞ

Üstün özelliklere sahip malzeme elde etme ihtiyacı birden fazla malzemenin belirli özelliklerinin bir araya getirilmesi gereksinimi doğurmuştur. Bu üstün özelliklerin sağlanabileceği en uygun yöntem malzemelerin yüzey özellikleri değiştirilerek fiziksel, tribolojik ve kimyasal özelliklerin kazandırılmasıdır. Fakat bu özellikler elde edilirken uygulanabilirliğine ve ekonomik olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir.

Günümüzde nanoteknoloji ilginin yüksek olduğu bilimlerden biridir. Malzeme bileşenlerinin nano boyutta oluşu malzemenin kimyasal, mekanik, manyetik, elektrik ve optik özelliklerinde önemli değişimlerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bu nedenle nanokompozit kaplamalar eşsiz özellikleri sayesinde günümüz teknolojisinin gelişen ihtiyacını karşılayabilecek güce sahiptir.

Bu çalışmada, nanopartikül ilaveli kompozit kaplama akımsız kaplama yöntem kullanılarak elde edilmiştir.

1.1 Akımsız Nikel Kaplama ve Türleri

Akımsız nikel kaplama, belirlenmiş bir yüzeye harici bir elektrik akımı gereksinimi duymadan, nikel ait iyonların kimyasal indirgenmesi ile oluşturulan bir biriktirme yöntemidir. Akımsız nikel kaplamaları dört gruba ayırmak mümkündür. Bunlar;

- Nikel-Fosfor kaplamalar
- Nikel-Bor kaplamalar
- Nikel-Alaşım kaplamalar
- Nikel-Kompozit kaplamalar

Nikel-fosfor kaplamaların kimyasal indirgenmenin gerçekleşmesi için sıklıkla sodyum hipofosfit, nikel-bor kaplamalar için ise sodyum borhidrür kullanılır. Hipofosfit ile indirgenmiş akımsız nikel fosfor kaplama işlemi; kontrol kolaylığı, yüksek korozyon direnci ve düşük maliyet sağlaması nedeniyle tercih edilmektedir. Akımsız nikel-fosfor kaplamaya kıyasla, nikel-bor kaplamanın fiziksel ve tribolojik özellikleri

genellikle daha üstün fakat daha maliyetlidir. Akımsız nikel-bor kaplamalar sert krom kaplamalara ve takım çeliklerine kıyasla aşınmaya daha dirençlidir ve endüstride yerini almıştır. Akımsız nikel bor kaplamaların sütun yapıya sahip olması, aşındırıcı şartlar altında çalışan parçalar için yağlayıcıların tutulması sağlayan ve aşınmayı düşüren üstün morfolojik yapıya sahiptir.

Bununla birlikte akımsız kaplama yöntemi, alaşımlı ve kompozit kaplamaların üretilmesinde de yaygın bir şekilde kullanılır. Genellikle çok alaşımlı ve kompozit kaplamalar, eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklerin ihtiyaç duyulduğu spesifik çalışma şartlarına sahip uygulama alanlarında kullanılırlar. Bu fiziksel ve mekanik uygulamalar için farklı tür alaşımlar veya nanoparçacıklar tercih edilir ve bunların seçimi, uygulamalara ve ekonomik hususlara bağlıdır.

1.2 Tarihçe

İlk defa Branner tarafından kullanılan akımsız kaplama ifadesi, elektrik akımı kullanılmadan kimyasal indirgeyici yardımıyla bir metal yüzeyine birikme yapılması şeklindedir.

1844’ te Wurtz, nikel tuzu çözeltilerinden, hipofosfit ile indirgeme yaparak metalik nikeli ayırdı. Daha sonra bu reaksiyonla defalarca çalışılmasına rağmen bu tür reaksiyonlarda yalnızca toz halinde nikel çökelekleri elde edildi. Breteau ve Roux adındaki araştırmacılar oldukça parlak kaplamalar elde ettiler fakat kaplama reaksiyon kabının bütün yüzeyinde gerçekleşti. Pratik uygulamalara öncülük edemeyen bu denemeler hafızalardan silindiler.

1946 yılına gelindiğinde Brenner ve Riddel ilk defa, hipofosfitin indirgeyici madde olarak kullanıldığı bir akımsız nikel kaplama yöntemi geliştirdiler. Bu method ile belirli bir yüzeyin katalitik aktivasyonuna göre istenilen nikel kaplama gerçekleştirilebiliyordu.

Branner ve Riddel’in keşfinden sonra bu alanda sayısız metod tipleri geliştirildi. Özellikle Kanigen metodu 1952’ den beri sürekli yaygınlaşan geniş bir kullanım alanına sahip oldu [1]. Hipofosfitli yöntem gelişimini sürdürürken, akımsız nikel kaplama için farklı indirgeyici maddeler arayışı devam etti. 70’ lerin sonunda sodyum borohidritin indirgeyici madde olarak kullanıldığı “Nibodur” adı altında yepyeni kaplama banyosu geliştirildi.

H.J. Sclesinger tarafından 1942 yılında ilk defa sodyum borohidritin sentezi yapıldı ve NaBH_4 bileşiğinin özelliklerini incelemesi sonucu birçok sayıda metal tuzlarını elementel metale indirgemeye kabiliyeti olduğu keşfetti. Nikel olması durumunda metal borid oluştuğunu da gördü.

1957–1958 yılları arasında ilk olarak Almanya’da Bayer ve ABD’de Dupont firmaları tarafından birbirinden bağımsız olarak, sodyum borohidrit ile nikel tuzu çözeltilerinden metalik yüzeyler üstünde yöntem ve kullanılabilir nikel bor kaplama geliştirdiler. Bu yeni metodun detayları 1965 yılında paylaşıldı.

1.3 Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada akımsız kaplama türleri arasında önemli bir yere sahip olan akımsız Ni-B ve grafen nanopartikül takviyeli akımsız Ni-B kaplama yöntemi incelenmiştir. Ana malzeme olarak paslanmaz çelik (316L) kullanılmıştır.

Esas amaç kaplamaların mekanik özelliklerinin incelenmesidir. Öncelikle banyo birleşimleri araştırılmış ve farklı çeşitte indirgen maddeleri incelenmiştir. Yüksek reaktiviteye sahip borhidrit indirgenme maddesinin varlığı optimum özellikler veren banyo konsantrasyonu oluşturulması ihtiyacı doğurmuştur.

Grafen nanopartiküllerin kaplama banyosuna eklenmesi banyo kararlılığını önemli ölçüde etkilemiştir. Bu sebeple akımsız kompozit kaplama banyosu grafenin çözeltiye surfactant (yüzey aktif madde) kullanılarak gereğince ıslatıldıktan sonra eklenmesiyle oluşturulmuştur. Bu özel işlem grafenin topaklanma olmadan numunelerin yüzeyine dağılma imkanı tanımıştır. Çalışma kapsamında çözeltiye ilave edilen nanopartiküller sayesinde kaplama tabakasının malzemelere tutunmasının iyileşmesi, kaplama yapılan parçaların mekanik özelliklerinde dikkate değer artışların olması öngörülmüştür. Böylelikle yüksek sertlik, aşınmaya karşı dayanım, korozyon direnç değerlerinde artışlar, karmaşık geometriler dahil tüm metal ve alaşımlara mükemmel uyumluluk, parçaların kısmi veya her bir yüzeyine uygulanabilme gibi avantajlar sağlayarak parçaların kullanılabilirlik ömürlerinin yükselmesine de olanak sağlaması amaçlanmıştır.

Optimal kaplama şartları belirlendikten sonra hazırlanan Ni-B ve kompozit banyolarında 316L paslanmaz çelik numunesi kaplanmıştır. Kaplanan numuneler üzerinde mikro sertlik testi uygulanarak ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Kaplamaların

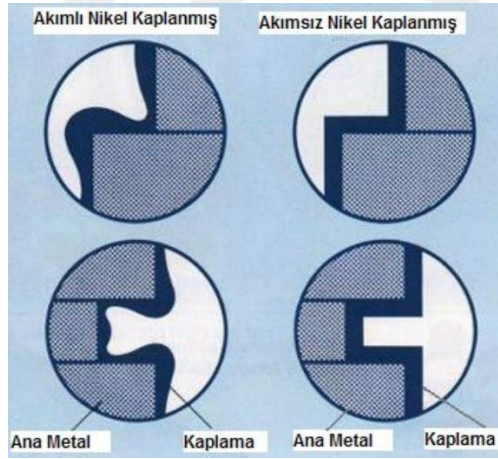
aşınma ve sürtünme davranışları disk üzerinde top yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler neticesinde numuneler ve kullanılan topraklar incelenmiş elde edilen tüm sonuçlar karşılaştırılarak yorumlanmıştır.



2. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA

Akımsız nikel kaplama, belirlenmiş yüzeyler üzerine harici bir elektrik akımı gereksinimi duymadan, nikelde ait iyonların kimyasal indirgenmesi ile oluşturulan bir nikel-bor veya nikel-fosfor biriktirme yöntemi şeklinde ifade edilebilir.

Akımsız nikel kaplamalar, içerisinde nikel barındıran bir çözelti banyosuna daldırılmış tabakaları iletken olan bir numune üzerinde, indirgeyiciler vasıtasıyla nikelde ait iyonların yine nikel metaline indirgenmesi neticesinde oluşturulur. Bu esnada ortaya çıkan fosfor atomu veya bor atomuyla tepkimeye giren nikel alaşım meydana getirir. İndirgenme olayı, aynı şekilde kendisi de katalitik şekilde etki gösteren nikel üzerinde ilerler. Bu sebeple bu tür kaplamalar literatürde oto katalitik kaplamalar şeklinde de adlandırılırlar [1, 2].



Şekil 2.1 : Akımlı nikel kaplama ve akımsız nikel kaplama [3].

Akımsız nikel kaplamaların endüstride oldukça yaygın bir şekilde kullanılmakta olan elektrolitik yöntemle kaplamalara karşı en dikkate değer avantajı, işlem banyo içerisinde gerçekleştiği için, parçanın her bir tabakasında uniform kaplama birikintisine ulaşılmasıdır. Akımsız kaplamanın dikkate değer olan bu avantajı, farklı kaplama prosesleri ile homojen kaplama biriktirme oluşturulması oldukça zor olan karmaşık şekilli numunelerin her bir yüzeyinde aynı oranda kaplama elde edilmesine imkan tanır [1].

Akımsız nikel kaplama banyolarında proses içerisinde kendine özgü görevleri olan ve kaplama özellikleri üzerinde farklı etkiler gösteren birçok bileşene sahiptir.

- Enerji
- Nikel kaynağı
- İndirgeyiciler
- Kompleks oluşturmalar
- Dengeleyiciler
- Hızlandırıcılar

2.3.1 Enerji

Oto katalitik bir kaplama türü olan akımsız nikel kaplama prosesinde en önemli parametre çözelti sıcaklığıdır. Tepkimelerin gerçekleşebilmesi için enerjiye gerek duyulur ve bu enerji ısı yardımı ile sağlanır. Proses sıcaklığı kaplama hızı ve banyo kinetiği üzerinde etkin rol oynar. Genellikle 65°C altındaki sıcaklıklarda kaplama hızı düşerken 100°C üzerinde ise banyoda kararsızlık mevcuttur. Banyolarının optimum çalışma sıcaklığı aralığı 80–95°C’dir [4,6].

2.3.2 Nikel iyon kaynağı

Akımsız nikel kaplama prosesinde çözeltideki nikel iyon kaynağı olarak çözünürlük, saflık ve uyumluluk gibi farklı özelliklere sahip çözünebilir metal tuzları kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılmakta olan nikel sülfat özellikle korozyona karşı dirençli uygulamalarda tercih edilmektedir. Başlıca metal tuzları [7,8];

- Nikel asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$)
- Nikel klorür (NiCl_2)
- Nikel hipofosfit
- Nikel sülfat (NiSO_4)
- Nikel sülfamat

2.3.3 İndirgeyiciler

Akımsız nikel kaplamada indirgeyicilerin temel görevi nikel iyon kaynakları ile tepkimeye girerek nikelin elde edilmesini sağlamaktır. En yaygın indirgeyiciler,

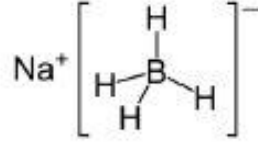
- Sodyum borhidrit (NaBH_4)
- Sodyum Hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{H}_2\text{O}$)
- Aminboron
- Hidrazin

Banyo sınıflandırılmaları indirgeyici tipi, banyo pH'ı ve kaplama sıcaklığı gibi parametreler göz önünde bulundurularak yapılmaktadır. İndirgeyicileri diğerlerinden ayıran ise yalnızca banyoların kimyasal niteliklerini değil, kullanılacak olan alaşım türünü ve kimyasal bileşimini de etkiliyor olmasıdır [9].

2.3.3.1 Sodyum borhidrit (NaBH_4)

Sodyum borhidrit akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan en güçlü indirgeyicidir. Nötr ve asidik çözeltilerde borhidrit iyonlarının hidrolizi oldukça yüksektir. Çözelti içerisinde nikel borit'in oluşması için nikel iyonlarının varlığı yeterlidir. Bu durumu engellemek ve nikel elementinin oluşmasını sağlamak için banyo pH'ını 12-14 seviyelerinde tutmak gerekir. Bununla birlikte kaplama işlemi sırasında banyo pH'ı düşmeye meyillidir ve 12'nin altında banyo bozulmaktadır. Bu durumu engellemek ve optimum banyo değerlerine ulaşmak için banyoya alkali hidroksit ilavesi gereklidir. 0,6 kg sodyum borhidrit yaklaşık olarak 1 kg sodyum nikeli indirgeyebilir. Sodyum borhidrit indirgenmiş kaplamalarda bor ağırlıkça %3 ile %8 oranlarında bulunmaktadır [10].

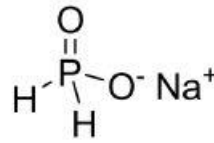
Nikel hidroksitin çözelti içerisinde çökmesine mani olmak adına uygun kompleks oluşturucular kullanılmalıdır. Fakat bu pH değerinde çalışmaya uygun olan kompleks oluşturucuların varlığı tepkime hızı ile birlikte kaplama oranını da düşürmektedir. Optimum sıcaklık ($90-95^\circ\text{C}$) ve pH (12-14) çalışma ortamda kaplama hızı $25-30 \mu\text{m/sa}$ değerlerinde olacaktır [11].



Şekil 2.2 : Sodyum borhidritin kimyasal yapısı [10].

2.3.3.2 Sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{H}_2\text{O}$)

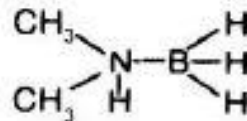
Akımsız nikel kaplamaların ticari uygulamalarında indirgeyici olarak genellikle sodyum hipofosfit kullanılmaktadır. Bunun temel sebebi sodyum hipofosfitin düşük maliyet, iyi korozyon direnci ve kolay kontrol edilebilirlik gibi özelliklere sahip olmasıdır. 5 kg sodyum hipofosfit yaklaşık olarak 1 kg nikeli indirgeyebilmektedir. Sodyum hipofosfitin indirgediği çözeltilerde optimum çalışma ortamı pH aralığı 4-5.5 ve sıcaklığı 88–95°C’dir.



Şekil 2.3 : Sodyum hipofosfitin kimyasal yapısı [10].

2.3.3.3 Aminboron

Aminboron; akımsız nikel kaplama çözeltilerinde Avrupa standartlarında H-dietilamin boron (DEAB) $_{(C_2H_5)_2NHBH_3}$ ve Amerikan standartlarında N-dimetilamin boron (DMAB) $_{(CH_3)_2NHBH_3}$ olmak üzere iki türüyle kullanılmaktadır. Aminboronun indirgediği çözeltilerde optimum çalışma ortamı pH aralığı 4-5.5 ve sıcaklığı 80°C’dir. Kaplama hızı saatte ise 7-12 μm ’dir. Aminboronu diğer indirgeyicilerden ayıran en büyük özellik metal olmayan yüzeylerin kaplanmasına oldukça uygun olmasıdır [10].



Şekil 2.4 : Dimetilamin boron kimyasal yapısı [10].

2.3.3.4 Hidrazin

Akımsız nikel kaplamalarda kullanılan bir diğer indirgeyici ise hidrazindir. Hidrazinin indirgediği çözeltilerde optimum çalışma ortamı pH aralığı 10-11 ve sıcaklığı 88–95°C'dir. Kaplama hızı ise 12 µm/sa'tır. Fakat yüksek sıcaklıklarda kararsız yapı sergilemesi sebebiyle banyonun kontrolünü zorlaştırmaktadır. Bu nedenle dolayı ticari kullanımı sınırlıdır [8].

2.3.4 Dengeleyiciler

Dengeleyiciler, akımsız nikel kaplama banyolarının bozulmasına neden olan homojen tepkimelerin oluşmasını engeller ve çözelti kararlılığı kontrolünün etkin bir şekilde yapılarak prosesin uygun hızda çalışmasını sağlar.

Akımsız nikel kaplama banyolarında en yaygın kullanılan dengeleyiciler talyum nitrat ve kurşun tungstatıdır. Talyum nitratın toksikliği ve çevre problemleri sebebiyle kurşun tungstat kaplama hızında ve banyo dengesinin kurulmasında bir adım öne çıkmaktadır. Bununla birlikte dengeleyici kullanımının proses esnasında kaplama hızını artırma ve kaplama parlaklığını artırıcı gibi olumlu etkilerinin yanında kompozit birikintiler ortaya çıkarılabilme gibi olumsuz etkileri de bulunmaktadır [12].

2.3.5 Kompleks oluşturucular

Kaplama çözeltilerinin kendiliğinden çözülmesine set koymak ve çökelmenin yalnızca katalitik yüzeyde gerçekleşmesini sağlamak amacıyla banyoya çoğunlukla organik asit ve tuzlarından meydana gelen kompleks oluşturucular eklenir.

Başlıcaları [10],

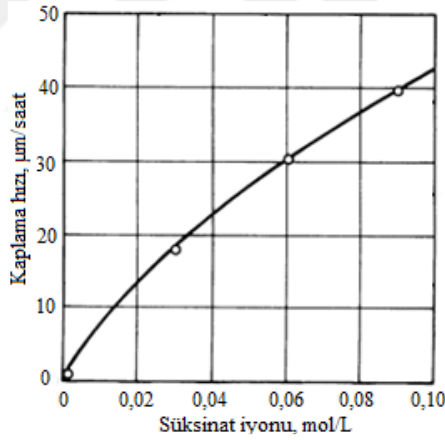
- Asetat (CH_3COOH)
- Etilendiamin ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)
- Aminoacetate ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)
- Succinate ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)
- Sitrat ($\text{HOOCCH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{COOH})\text{COOH}$)
- Hydroxyacetate (HOCH_2COOH)

- α -hydroxypropionate ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$)
- β – aminopropionate ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)
- Pyrophosphate ($\text{H}_2\text{O}_3\text{POPO}_3\text{H}_2$)
- Malate ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$)

Kompleks oluşturunların ilavesiyle tepkime için var olan serbest nikel miktarı kontrol edilerek nikel tuzlarının çökmesi engellenmiş çözelti dengede tutulmuş olur. Bununla birlikte bu tuzlar çözeltiyi tamponlar ve tepkime sırasında ortaya çıkan hidrojen iyonlarının çözelti pH'ını düşürmesini engeller [6].

2.3.6 Hızlandırıcılar

Kaplama banyolarına ilave edilen kompleks oluşturunların kaplama hızını düşürücü etkisini ortadan kaldırmak için çözeltiye hız arttırıcı işlevi gören organik kimyasallar katılır. Piyasada genellikle süksinik asit tercih edilir (Şekil 2.5). Karbonik asitler ve bazı solventler kullanılan diğer hızlandırıcılardır [8,6].



Şekil 2.5 : Süksinat iyonlarının akımsız kaplama prosesine etkisi [8].

2.3.7 Enerji

Oto katalitik bir kaplama türü olan akımsız nikel kaplama prosesinde en önemli parametre çözelti sıcaklığıdır. Çözelti içerisinde kimyasal tepkimelerin gerçekleşebilmesi için enerjiye ihtiyaç vardır ve bu enerji ısı yardımı ile sağlanır. Proses sıcaklığı, indirgenme hızı ve banyo kinetiği üzerinde etkin rol oynar. Genellikle 65°C altındaki sıcaklıklarda kaplama hızı düşerken 100°C üzerinde ise banyoda kararsızlık mevcuttur. Banyolarının optimum çalışma sıcaklığı aralığı 80–95°C'dir [4,6].

2.4 Kaplama Prosesini Etkileyen Faktörler

Kaplama prosesini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Başarılı bir kaplama elde edebilmek için her birinin incelenmesinin iyi yapılması gerekir. Bunlar [13],

- Sıcaklık
- pH
- Stabilizatör
- Konsantrasyon
- Banyo yaşı
- Çözelti hacmi
- Yardımcı malzemelerin etkisi
- Malzeme türü
- Kaplanacak yüzeyin alan

Çökelme hızı sıcaklık ile doğrudan orantılıdır. Prosesin çalışma sıcaklığı düştükçe hız düşer. Sodyum Borhidrit kullanılan çözeltide kaplama hızının sıcaklık ve zaman ile değişimi Çizelge 2.1’de verilmiştir [13].

Çizelge 2.1 : Sıcaklığın NaBH₄ banyolarına etkisi [13].

Zaman	30 dk.	60 dk.	90 dk.	120 dk.
Sıcaklık				
60°C	az	0.2 µ	0.3 µ	0.7 µ
70°C	0.3 µ	0.6 µ	0.65 µ	-
80°C	0.5 µ	0.6 µ	0.8 µ	-
90°C	1.4 µ	2 µ	2,5 µ	3.1 µ

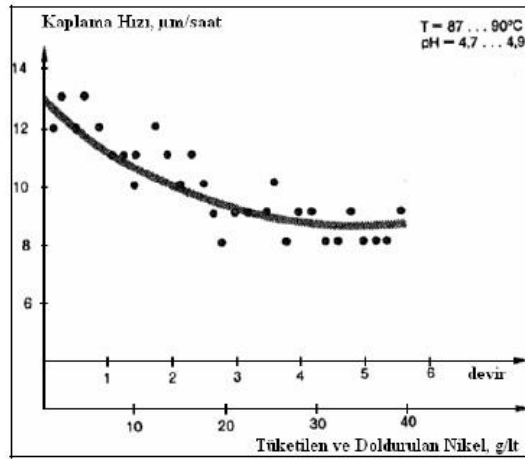
Kaplama banyosunun içinde farklı konsantrasyonda çeşitli kimyasallar bulunmaktadır. Bu kimyasallardan bazılarının konsantrasyonu azalırken bazılarının artmaktadır ve kimyasal tepkimeler sonucu yeni ürünler oluşmaktadır. Proses süresince nikelin konsantrasyonu azalmaktadır ve bu oran %50’nin altına indiğinde çözeltinin yenilenmesi gerekmektedir. Aynı şekilde kullanılan dengeleyicilerin

konsantrasyonunda da azalma olacağından banyonun dengesi bozulacak ve nikel, nikel hidroksit çökelmeleri kaçınılmaz olacaktır [13].

Sodyum borhidrit kullanılan banyoların pH değeri 12-14 olması beklenir. Aksi takdirde banyodaki NaBH_4 hidroliz olur ve kaplama işlemi durur. Bu sebeple proses süresince pH kontrolü düzenli olarak yapılarak olası bir pH düşüklüğünde tampon kimyasalların banyoya eklenerek banyo dengesi korunmuş olur [10].

Banyo yükleme faktörü, kaplama işlemi için çözeltiye daldırılan numunenin çalışma yüzey alanının çözeltinin hacmine oranı olarak tanımlanır. Banyo yükleme değeri arttıkça kaplama hızı da artar. Kritik yükleme faktörünün üzerinde bir değere ulaştığında ise proses tamamen bozulur [11].

Akımsız nikel çözeltilerinde sonlu bir ömür söz konusudur. Çözelti yaşı, çözelti içerisindeki nikel iyon kaynağı bileşiminin (g/lt) ne kadar sürede harcandığının ve yeniden ne kadar eklendiği sayısını tanımlar. Yenilemeler, bir devir olarak adlandırılır. Çoğunlukla akımsız nikel çözeltileri 6 g/lt nikel barındırır ve toplamda 10 g/lt ile 80 g/lt arasında nikel doldurma işlemi yapılır (banyo türüne göre çeşitlilik gösterir). Bu değerden sonar kaplamaların mekanik özelliklerinde gerileme meydana geldiği için banyo ıskartaya çıkarılmalıdır [9].



Şekil 2.6 : Banyo yaşının kaplama hızına etkisi [9].

Kaplama prosesini etkileyen bir diğer önemli etken ise zamandır. Kaplama hızı ile zaman arasında lineer bir artış yoktur. Kaplama prosesi hızlı ve şiddetli bir başlangıç yapar fakat zamanla reaksiyon hızında bir düşüş meydana gelir. En verimli kaplama işlemi ilk 30 dakikada gerçekleşir [13].

2.5 Uygulama Alanları

Son 60 yılda akımsız nikel kaplama uygulamalarının endüstride kullanım oranı düzenli olarak artış göstermiştir. Çeşitli ön işlemler uygulandığında ise yalnızca metal parçalara değil ametallere, plastiklere ve daha pek çok farklı malzeme türlerine de uygulanabilirliği, yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip olması akımsız nikel kaplamayı piyasada birçok alanda eşsiz bir konuma getirmiştir [11].

Akımsız nikel kaplamanın uygulama alanları genel olarak kaplamaların kullanıldığı endüstriyel sektörlere göre sınıflandırılır. Bununla birlikte bu sınıflandırma kaplama yapılan malzemenin türüne göre de değişiklik gösterebilir. Çelik, plastik, paslanmaz çelik, bakır alaşımları, alüminyum alaşımları gibi piyasada yaygın bir şekilde kullanılmakta olan malzemeler bu sınıflandırmanın temelini oluşturabilirler [11, 24].

2.5.1 Uçak - uzay endüstrisi

Akımsız nikel kaplamanın sağladığı spesifik özellikleri uçak -uzay endüstrisinde kullanılabilirlik açısından oldukça cazip bulunmuştur. Bu sektörün diğer sektörlere oranla çok daha fazla hassas kıstaslara dayanması ve ayrıntıda odaklanması, akımsız nikel kaplamanın endüstride yer edinme ve gelişme aşamasının nispeten daha yavaş ilerlemesine sebep olmaktadır [11].

Yıllar süresince gerçekleştirilen testler ve çeşitli uygulamalar, akımsız nikel kaplamanın ne zaman ve ne şekilde gerçekleştirebileceğinin daha iyi şekilde anlaşılmasına olanak sağlamıştır. Akımsız nikel kaplama iniş takımları, motor montajları, türbin kanatları, servo valfler ve benzeri parçalarda geniş uygulama alanı bulmuştur. Jet motorlarının stator ve kompresör bileşenlerinde akımsız nikel kaplama tekniği senelerdir başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Kaplanan bileşenlerin çoğu yüksek nikel içerikli alaşım malzemeler veya titanyumdur [11, 14].

Uçak – uzay sektöründe akımsız nikel kaplamanın kullanımının bir diğer avantajı da sert krom kaplamaların aksine, yorulma gerilmeleri üzerinde olumsuz etkisi bulunmamasıdır [14].

2.5.2 Otomotiv uygulamaları

Akımsız nikel kaplamanın sağlamış olduğu tüm avantajlardan otomotiv sektörü de faydalanmaktadır. Akımsız nikel kaplamanın yüksek derecede sertlik, aşınma ve

korozyona karşı direnç, yağlayıcılık gibi üstün özellikler sağlamasının yanı sıra en önemli avantajı parça geometrisine bağlı olmaksızın uniform halde kaplama kabiliyeti otomotiv endüstrisinde gün geçtikçe daha fazla yaygınlaşmasına olanak tanımaktadır. Kaplama işlemi yalnızca parçalara mekanik özellikler kazandırmakla kalmayıp bununla birlikte dekoratif amaçla da gerçekleştirilmektedir [11].

Aktarma elemanları, direksiyon kolon bağlantıları, tekerlek silindirleri, hava yastığı bileşenleri, diferansiyel pinyon dişli milleri, fren pistonları, Hava alma valfleri alüminyum yağ filtreleri akımsız nikel kaplama yapılan başlıca otomotiv parçalarıdır [11, 14].

Akımsız nikel kaplamaların otomotiv sektörü gelecekteki uygulamalarında ise çoğunlukla silikon karbür, bor nitrür ve teflon (PTFE) gibi kompozit akımsız nikel kaplamaların olması beklenmektedir [14].

2.5.3 Petrol ve gaz endüstrisi

Petrol ve gaz endüstrisi özellikle son 25 yıl içerisinde, akımsız nikel kaplamanın uygulanabilirliğinin ispatlandığı bir sektör haline gelmiştir. Daha ucuz malzemelerden üretilen küresel vanalar, ısı dönüştürücüleri, pompalar, vb. Malzemelerin yüksek fosfor içerikli akımsız nikel ile kaplanması ile istenilen özelliklere ulaşılmıştır [14].

2.5.4 Elektrik - elektronik sektörü

Akımsız nikel kaplamanın yaygın olarak kullanıldığı en geniş ürün yelpazesine sahip olduğu alan Elektrik – elektronik sektörüdür. Akımsız nikel kaplamaların sahip olduğu yüksek korozyon direnci, lehimlenebilirliği ve manyetik özellikleri bu alandaki uygulamalarda tercih sebebidir. Bununla birlikte kaplamanın homojenliği son derece düzgün ve hatasız yapısı ve manyetik olmayan karakteri bu alanda kullanımının artmasına olanak sağlamıştır [14].

Akımsız nikel kaplama yapılan başlıca elektrik elektronik parçaları; bilgisayar çalıştırma düzenekleri, bağlayıcılar, transistör muhafazası, diyotlar, iç kilitler, PCB ve bağlantı yerleridir [14].

2.5.5 Kimyasal uygulamalar

Akımsız nikel kaplamaların kimyasal uygulama alanındaki gerekliliklerin başında uniform kalınlık ve korozyon direncinin yanında ürünün saflığı da gelmektedir. Uygun

akımsız nikel kaplama tekniği seçimi başarılı bir kaplama elde edilmesi için önem teşkil etmektedir. Yakın dönemde yapılan çalışmalar, kaplamanın içerdđi fosfor oranı kaplama prosesinin performansı üzerinde çok önemli bir etkisi olduğunu sonucunu çıkarmıştır. Sert çalışma ortam şartlarında kullanılan vana, flanş ve pompa gibi parçalar genellikle 50–100 µm' luk kalınlıklarda kaplanırlar [14].

2.5.6 Diğer uygulama alanları

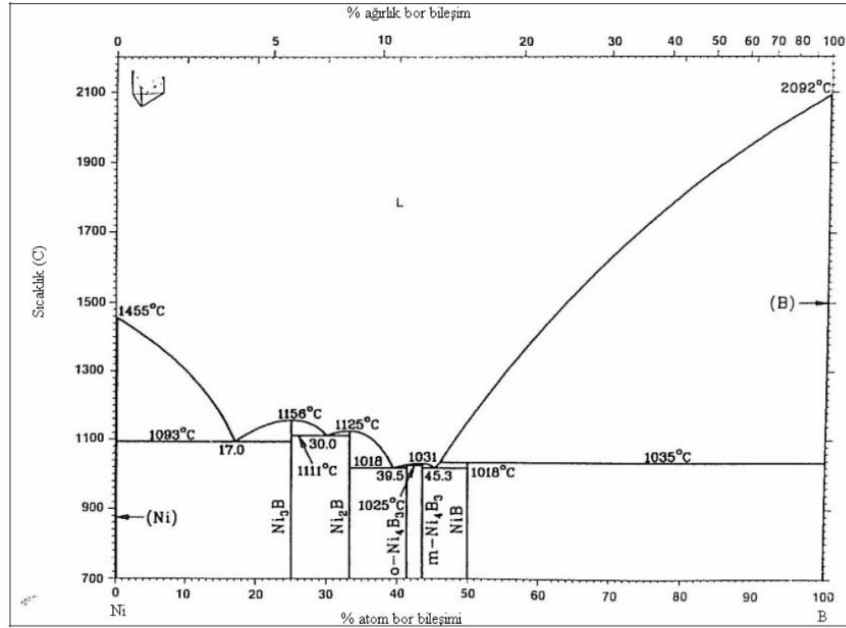
Akımsız nikel kaplama döküm işlenmesi, kalıp üretimi, besin işlenmesi, yalıtkan malzemeler üzerine kaplama ve baskı endüstrisi gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yüksek aşınma direnci ve yağlayıcılık özellikleri sayesinde tekstil uygulamaların akımsız nikel kaplamanın yeri önem arz etmektedir. Uzun kullanım ömrü sunan akımsız nikel bor nitrür gibi kompozit kaplamalar ise sektörde talep gören uygulama olarak yerini almaktadır [14].

3. AKIMSIZ NİKEL BOR KAPLAMA

Nikel bor alaşımları yüksek sertlik değerlerine sahiptir ve bunlara çok yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanabilmektedir. Nikel bor kaplamalar yüksek aşınma direncine sahiptir fakat tamamen amorf yapıda olmaması sebebiyle korozif ortama karşı dirençleri nispeten daha düşüktür. Diğer bir nikel kaplama yöntemi olan Ni-P kaplama ile karşılaştırıldığında ise daha pahalı bir yöntemdir.

3.1 Yapısı

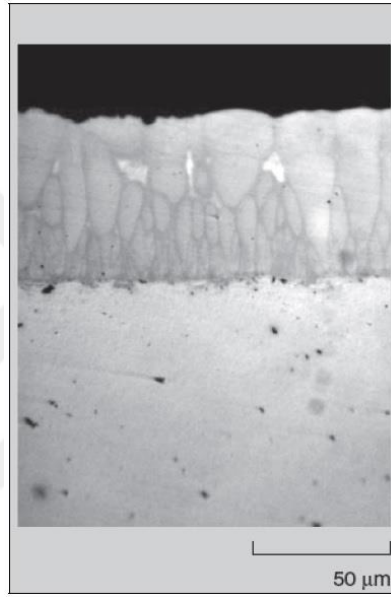
Nikel 12 komşuluk atomu olan yüzey merkezli kübik bir yapıya sahiptir. Bu yapı borun kafes sistemine girerek yayılmasını engellemektedir. YMK yapı sağlanamazsa yapı sıvı varsayılır ve amorf olduğu düşünülür [9]. Akımsız Ni-B alaşımları yarı dengeli ve aşırı doymuş yapıdadır. Şekil 3.1’deki Ni-B denge diyagramında görüleceği üzere oda sıcaklıklarında bor nikel içerisinde katı çözünürlük belirtisi yoktur. Denge koşullarında alaşım, nikel ve metaller arası bileşik Ni_3B içerir [8].



Şekil 3.1 : Nikel-Bor faz diyagramı [15].

Ötektik sıcaklığının altında gerçekleştirilen yaşlanma ile kristal yapıdaki nikel, kararlı Ni_3B ve yarı-kararlı Ni_2B bileşikleri meydana gelmektedir. Yeterli süre uygun sıcaklıklarda bekletilirse yarı-kararlı Ni_2B , kararlı nikel ve Ni_3B ye dönüşür [11].

Akımsız nikel bor kaplama kesiti optik mikroskop ile incelendiğinde sütunsal bir yapıya sahip olduğu görülür. Tane boyu ise numune yüzeyine dik olarak konumlanmıştır (Şekil 3.2). Az da olsa nikel ve bor atomları numune yüzeyine difüzyonu kaplamanın ana malzemeye yapışmasına mekanik açıdan katkıda bulunur [11].



Şekil 3.2 : Ni-B kaplama tane yapısı [11].

Kaplama bileşimi kalınlık boyunca değişir. Ana malzemeye yakın yerlerde bor birleşimi daha düşükse derinlikle birlikte bu oran artar. Çözeltiye ilave edilen dengeleyicilerin dağılımı ise bu durumun tam tersidir [5].

Akımsız nikel bor kaplanmış numune 200°C 'nin üzerindeki bir değere ısıtıldığında ayrık nikel borür ve Ni_3B oluşmaya başlar ve 370°C 'de kaplama kristalleşir. Sıcaklık 400°C 'den yüksek sıcaklıklarda ise Ni_7B_3 ve Ni_2B meydana gelir. Borür ile Ni_7B_3 kararsız yapıdadır ve 450°C seviyelerinin üzerinde Ni_2B , Ni_3B 'e dönüşür. Isıl işlem yapılmış bir Ni-B kaplanmış numunenin nihai yapısında Ni_3B ve % 10 oranında kristal nikel bulunur [16,17,18].

3.2 Fiziksel ve Mekanik Özellikler

Akımsız nikel bor kaplamanın mekanik ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

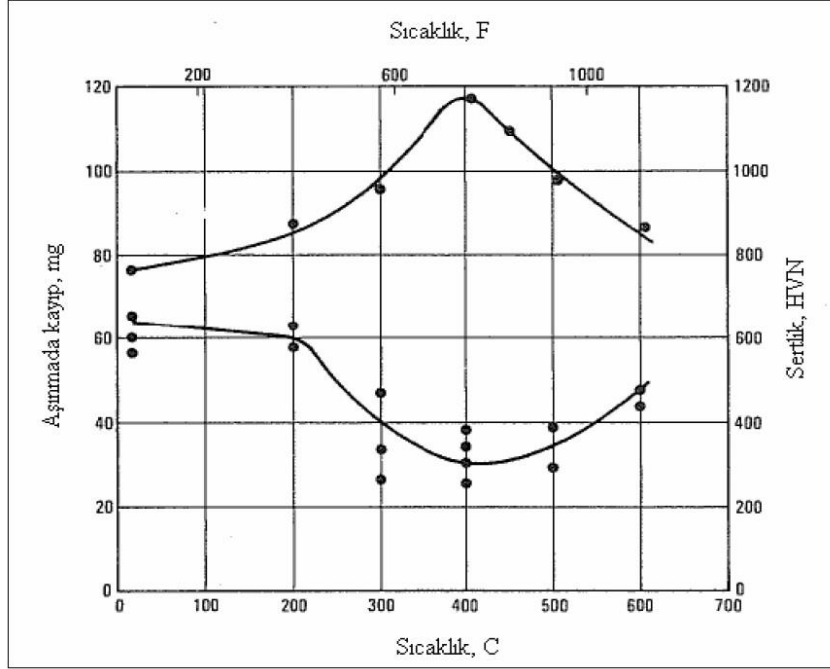
Çizelge 3.1 : Akımsız nikel bor kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri [11].

ÖZELLİK	Akımsız Nikel- Bor (ağırlıkça % 5 bor)
Çekme dayanımı [MPa]	110
Kalıntı gerilmeler [MPa]	110
Elastisite modülü [GPa]	120
Süneklik (% uzama)	0.2
Yoğunluk g/cm ³	8.25
Sertlik (Kaplama sonrası) [HV _{0.1}]	700
Sertlik (Isıl işlem sonrası) [HV _{0.1}]	1200
Sürtünme katsayısı (Çeliğe karşı)	0.42
Manyetiklik	Çok zayıf, ferromanyetik
Elektriksel direnç [$\mu\Omega$.cm]	89
Erime noktası [°C]	1080
Isıl uzama katsayısı 22 – 100°C arasında [$\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$]	12.6

3.2.1 Sertlik ve Aşınma

Akımsız Ni-B kaplamaların en önemli özelliklerinden biri sertliktir. Kaplama sonrası 650-750 HV_{0.1} seviyelerine ulaşan sertlik, ısıl işlem uygulamaları (300°C’ de 1 saat) sonrası 1200-1400 HV_{0.1} değerlere kadar çıkmaktadır. Fakat daha yüksek sıcaklıklardaki tavlama işlemleri sertlikte düşüşe sebep olmaktadır. Isıl işlem sonrası sertlikteki artış Ni-B fazlarının oluşmasıyla açıklanır [19]. Sertlik artışındaki bir diğer etken ise çözeltideki bor miktarıdır. Bor miktarı arttıkça sertlik artar. Belirli bir seviyeye ulaştıktan sonra sertlik sabit kalır [20].

Akımsız nikel kaplamalar aşınmaya karşı çok iyi direnç gösterirler ve ısıtım işlem uygulamaları sonucunda yüksek seviyelere ulaşır. Bununla birlikte AN-B kaplamalar yağlayıcılık özelliklere sahiptir [18].



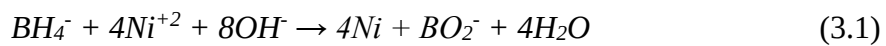
Şekil 3.3 : Sıcaklığın sertlik ve aşınma direncine etkisi.

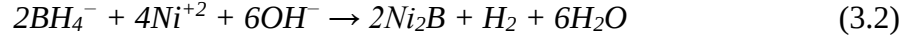
3.2.2 Korozyon

Akımsız nikel bor kaplamalar düşük poroziteye sahip olmaları sebebiyle yüksek korozyon direnci sağlar. Bununla birlikte oksitleyici ortamlarda uygun sürede (10 dk.) ve uygun sıcaklıkta (60°C) bekletilmesi alaşımların korozyon direncini artırıcı etkisi bulunmaktadır. Isıtım işlem uygulamaları sonucu ortaya çıkan tane sınırları ve dislokasyonlar korozyon direncini düşürmektedir [18].

3.3 Akımsız Ni-B Kaplamalarda Birikme Mekanizmaları

Borhidrit iyonlarının nötr ve asidik çözeltilerde hidrolizi oldukça hızlıdır ve ortamda nikel iyonları bulunuyorsa nikel borür kendiliğinden oluşmaktadır. Kaplama banyosunun pH değeri 12' den yukarıda sabit tutulduğunda, banyonun bozulması engellenir ve nikel ve borun alaşımı elde edilir. Bu indirgenme sırasında gerçekleşen reaksiyonlar:





Borhidritin indirgenmesi sırasında oluşan kompleks oksidasyon ile dehidrojenasyon reaksiyonları ve nikel birikmesi boyunca hidrojen yayılımı dikkate alınmaması sebebiyle denklemin tam olduğu söylenemez. Bununla birlikte kristal nikel borürün (Ni_2B) kaplamanın bir parçası olarak üretildiğini düşünmek ve çözeltiyi dengelemek için kullanılan talyum ve diğer metallerin çökecek olması önem arz etmektedir [2,16].

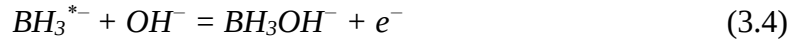
Katodik ve anodik reaksiyonlar aşağıda detaylı şekilde anlatılmıştır.

Akımsız indirgenmelerin tümü karmaşık-potansiyel kontrolü altında elektrokimyasal tepkimeler sonucu meydana gelmektedir. Bunun anlamı, birbiriyle yarışan katodik (indirgenme) ve anodik (oksidasyon) reaksiyonlar kaplama yüzeyinde aynı anda gerçekleşir [16].

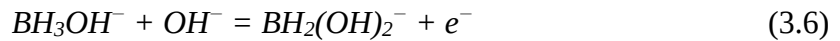
Anodik reaksiyonda; okside olan indirgen madde, $NaBH_4$, elektronlarını serbest bırakır ve bu elektronlar katodik reaksiyonda birikecek metalleri (Ni ve Tl) indirgemek için kullanılır. Aşağıda görüleceği üzere, borhidritli anodik reaksiyon bir dizi adımdan meydana gelir. İlk reaksiyon borhidritin katalitik yüzeyde dehidrojenasyondur (hidrojen giderme) [16].

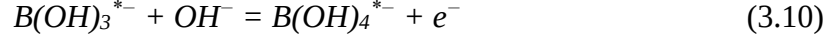
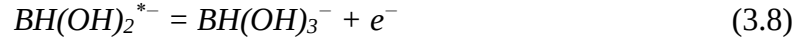


Bu reaksiyon yalnızca dehidrojenasyon katalizör olma özelliği taşıyan metallerde başlayabilmektedir. Eğer metal bu adımları gerçekleştiremezse akımsız kaplama için katalitik olmayacaktır. Nikelin indirgenmesi için gerekli elektronlar dehidrojenasyon olmuş borhidrit iyonunun oksidasyonundan oluşur.



Bor hidroksitler de dehidrojenasyon olabildiğinden, daha fazla hidrojen molekülü ve elektron meydana çıkarırken (son ürün borata ulaşana kadar) bu reaksiyon bir dizinin başlangıç reaksiyonunu oluşturur.

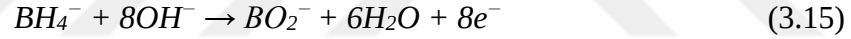
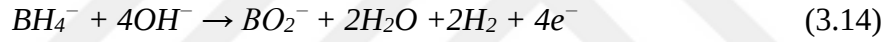




Hidrojen iyonlarının olduğu (dehidrojenasyon ile) iki reaksiyondan tekrardan birleştirmeye oksidasyonla su ve ilave elektronlar veya hidrojen gazı oluşturulabilir:



Buna göre, bütün anodik reaksiyonlar aşağıdaki iki reaksiyondan biri olabilmektedir.

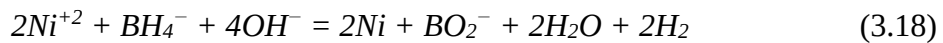


Bu reaksiyonlardan hangisinin gerçekleşeceği potansiyel, pH ve özellikle kaplanacak metalin cinsine bağlıdır. Nikel ve bakır ile yalnızca hidrojen birleşimi mümkündür, paladyum ve platinyum ile ise yalnızca oksidasyon olabilmektedir. Fakat talyum altın gibi metallerle her iki reaksiyon türü de gerçekleşebilmektedir. Talyumun (ve diğer metallerin) çözeltiye ilave edilmesinin sebebi, borhidritin indirgenme verimini yükselterek daha fazla nikel üretmektir .

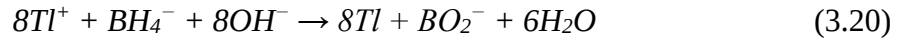
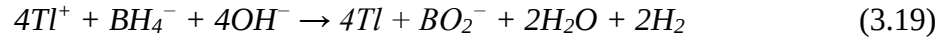
Borhidrit barındıran çözeltilerdeki katodik reaksiyon daha nettir. Talyum ve nikel gibi dengeleyiciler doğrudan indirgenme ile birikmektedir.



Böylelikle nikel biriktirmek için tüm reaksiyon:



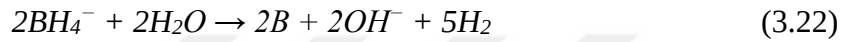
Talyumun birikmesi için reaksiyonlar:



Borun birikmesi de benzerdir. Amorf yapıdaki bor (ve nikel borür değil) boratın indirgenmesiyle elde edilmektedir:



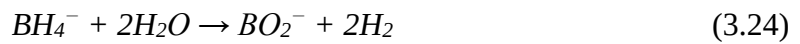
Tüm reaksiyonlar;



Üçüncü katodik reaksiyon bazik ortamda meydana gelmektedir; suyun metal yüzeyinde indirgenmesi



İlerideki reaksiyon akımsız birikmenin verimsizliğinden kaynaklanmaktadır çünkü indirgenme maddesinin tüketilmesine rağmen herhangi bir kaplama birikmesi gerçekleşmemektedir.



Bu reaksiyon borhidritin asidik çözeltilerdeki hidrolizine benzemektedir. Borhidrit bulunduran banyoların yüksek pH' değerlerinde çalışması sebebiyle, nikel hidroksit oluşumunu engellemek için güçlü kompleks oluşturmalar ilave edilmelidir. Bu çözeltilerle amin, amonyak, asetatlar, imino bileşikler, asit sitrikler gibi çok farklı kompleks oluşturmalar denenmiş fakat en etkili kompleks oluşturmaların etilendiamin olduğu ispatlanmıştır ve günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çözeltinin yüksek pH'ını ve bazikliğini sürdürebilmek için sürekli alkali (genellikle hidroksitli) eklenmesi gerekmektedir [5]. Banyoyu dengelemek için çoğunlukla sülfat veya talyum nitrat kullanılır. Talyum borhidritin indirgenme gücünün etkisini yükseltirken, bu sırada kompozit birikmesi sayesinde de kaplamanın kalitesini artırır.

Borhidritli banyoların, nikel, borhidrit, etilendi amin ve talyum konsantrasyonları, özellikle bazikliğinin seviyesi oldukça kırıktır. Bu değerler özenle takip edilip,

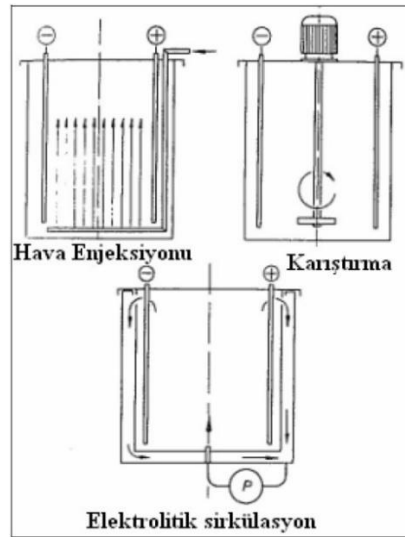
sürekliliğın sağlanması gerekmektedir. Kaplama işleminde banyoya uygun oranlarda düzenli olarak bu kimyasalların eklenmesi, tüm banyonun yeniden doldurulma (hazırlanma) ihtiyacını ortadan kaldıracaktır [5].



4. AKIMSIZ NİKEL BOR KOMPOZİT KAPLAMA

Parçacık ilaveli akımsız nikel kaplama prosesi Odekerken'in 1966 yılındaki çalışmasına dayanmaktadır [4]. Kompozit kaplamanın tek farkı parçacıklar banyoya süspansiyon olarak ilave edilir. Bu parçacıklar banyoyu kararsız kılmaya meyilli olsalar da banyoya eklenir ve dağıtılır. Dağıtılmış bu parçacıklar banyo yükünü yaklaşık 800 kat artırır. Bu durumun ortadan kaldırmak için parçacıklar surfactant yardımı ile ıslatılarak banyoya eklenir [8].

Kompozit kaplama ile mükemmel aşınma direnci ve yağlayıcılık özelliği kazandırılır. Parçacık olarak Cr, Si, W, Al, Ca gibi sert maddeler, metallerin oksitleri, nitrürleri, karbürler ya da elmas kullanılır. Çoğunlukla elmas, SiC, PTFE, Al₂O₃ veya TiC tercih edilmektedir. Bu parçacıkların dağılımı Şekil 4.1 'de gösterilen hava enjeksiyonu, karıştırma veya kimyasal yöntemleriyle sağlanır. Bunlara ek olarak parçacıklara katyonik ve anyonik ıslatma elemanları (surfactant) kullanılarak elektrik yükü verilerek süspansiyon sağlanabilir.



Şekil 4.1 : Parçacık süspansiyonu için üç yöntem [11].

Kaplamadaki parçacık yoğunluğu banyo türü, surfactant miktarı, parçacık özellikleri, proses koşulları gibi parametrelerden etkilendiği Çizelge 4.1’de görülmektedir [21].

Çizelge 4.1 : Akımsız nikel-fosfor kaplamaya ilave edilen parçacık özellikleri, banyo yüklemeleri [21].

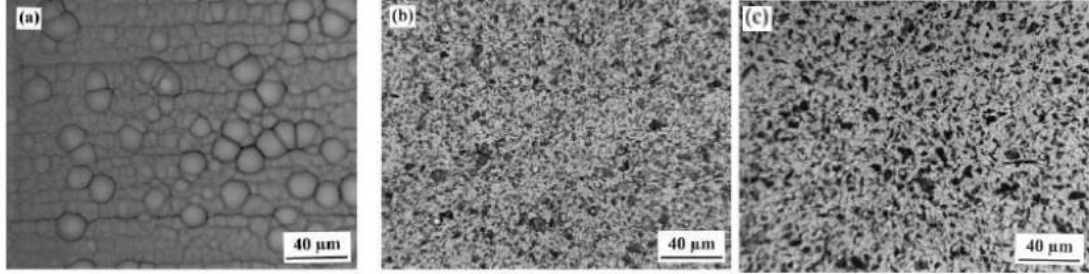
Parçacık Türü	Yoğunluk (g/cm ³)	Ort. Boyut (µm)	Max. Boyut (µm)	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	Banyo yükleme (g/l)
SiC	3.22	3.2	6.4	3.7	2.5
Al ₂ O ₃ -I	3.97	2.8	10.5	3.2	3.1
Al ₂ O ₃ -S	3.97	3.4	10.5	0.7	3.1
Al ₂ O ₃ -Fiber	3.97	7.2	34	18.1	3.1
B	2.34	1	5	11	1.8

Parçacık derişimi parçacık tipi ve şekline göre değişiklik gösterir. Eklenen parçacıklar kıyaslandığında B en küçük boyut ve en düşük yoğunlukla çok daha kararlı bir süspansiyon oluşturmakta, bundan dolayı kaplamada yüksek derişime sahip parçacıkla sonuçlanmaktadır (Çizelge 4.1, 4.2).

Çizelge 4.2 : Akımsız Akımsız Ni-fosfor kaplamaya ilave edilen derişimi ve kaplama hızı [21].

Kaplama Tipi	Parçacık derişimi (%)	Kaplama hızı (µm/saat)
Nikel-fosfor	-	15
Nikel-fosfor -SiC	19.6	14
Nikel-fosfor -Al ₂ O ₃ -I	9.7	12.5
Nikel-fosfor Al ₂ O ₃ -S	28.6	13.5
Nikel-fosfor -Al ₂ O ₃ -Fiber	10.7	12
Nikel-fosfor -Bor	27	11.5

Şekil 4.2.'de de görüleceği üzere kompozit kaplama uygulamalarına yapılan SEM incelemelerinde ilave edilen parçacıkların kaplama tabakası boyunca eşit bir dağılım göstermiştir [21].



Şekil 4.2 : Akımsız (a)Ni-P, (b) Ni-P-SiC, (c) Ni-P-Bor kaplama yüzey morfolojisi [21].

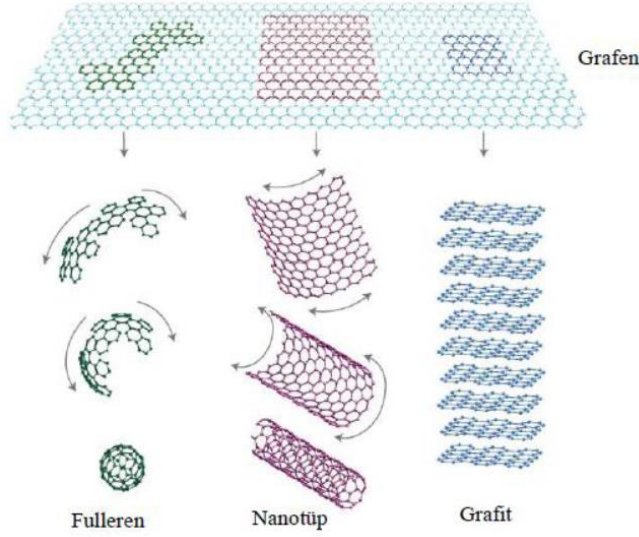
4.1 Grafen

Yeryüzünden oldukça yaygın bir şekilde bulunan karbon aynı zamanda 0 boyuttan 3 boyuta kadar izomerleri olan tek element olma özelliği taşımaktadır.

Atom sayısı 6 olan karbon elementi periyodik cetvelin 4A grubunda yer almaktadır. Elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir ve dört tane değerlik elektronuna sahiptir [22].

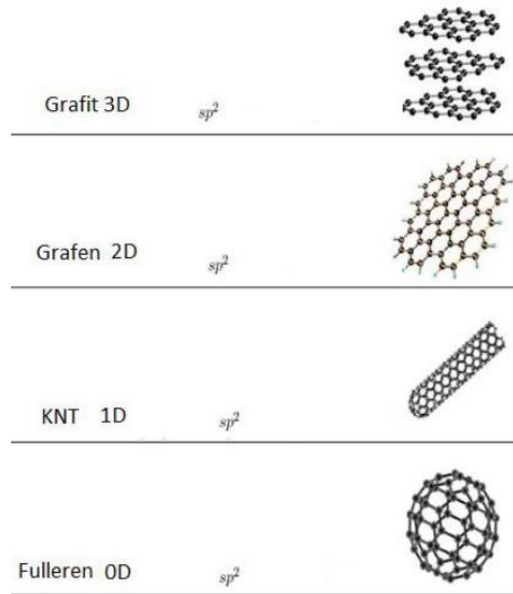
Karbon atomları birbirleriyle kovalent bağ ile bağlıdırlar ve elektron sayısına göre sp^1 , sp^2 ve sp^3 şeklinde üç farklı şekilde bağlanma gösterirler. Bu bağlanmalar irdelendiğinde sp^1 ile her atomda 2 adet bağ ve karbon atomları birbirleriyle doğrusal bir geometri, sp^2 ile her atomda 3 adet bağ ve karbon atomları birbirleriyle üçgen bir geometri sp^3 ile her atomda 4 adet bağ ve karbon atomları birbirleriyle piramit bir geometri oluştururlar [22].

Grafen ilk olarak 2004'te Manchester Üniversitesi'nde Prof. Dr. Andre Geim ve Prof. Dr. Konstantin Novoselov tarafından keşfedilmiş ve bu keşfiyle, bilinmeyen yeni bir malzeme sınıfının ortaya çıkmasına da olanak sağlamıştır [23].



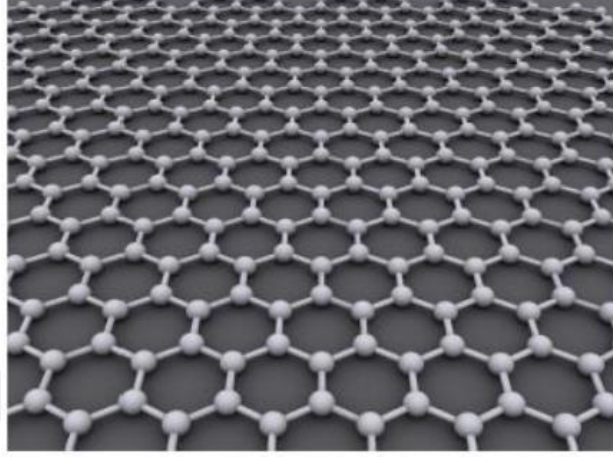
Şekil 4.3 : Karbon yapılarının görüntüsü [24].

Nanometre seviyelerindeki 0 boyutlu (0B) ve 1 boyutlu (1B) yapıları sayesinde karbon nano yapılar olarak adlandırılmaktadır. Grafen nano yapılar özelinde çok önemli bir yere sahiptir [22]. Grafen, bir atom kalınlığındaki karbon atomları tabakasıdır [24]. Bununla birlikte grafen, karbon atomlarının oluşturduğu altıgen yapıların bal peteği şeklinde düzenlenmiş iki boyutlu halidir [22]. Şekil 4.4'te de görülebileceği gibi, 0 boyutlu (0B) yapısıyla fullerenerler, karbon atomlarının küresel olarak düzenlenmesiyle meydana gelmişlerdir. 1 boyutlu (1B) yapısıyla karbon nanotüpler, grafenin silindirik biçimindeki rulo görünümüne hali olarak tanımlanabilir. Grafen tabakalarının üst üste gelerek meydana getirdiği yapılar ise grafitir [22].



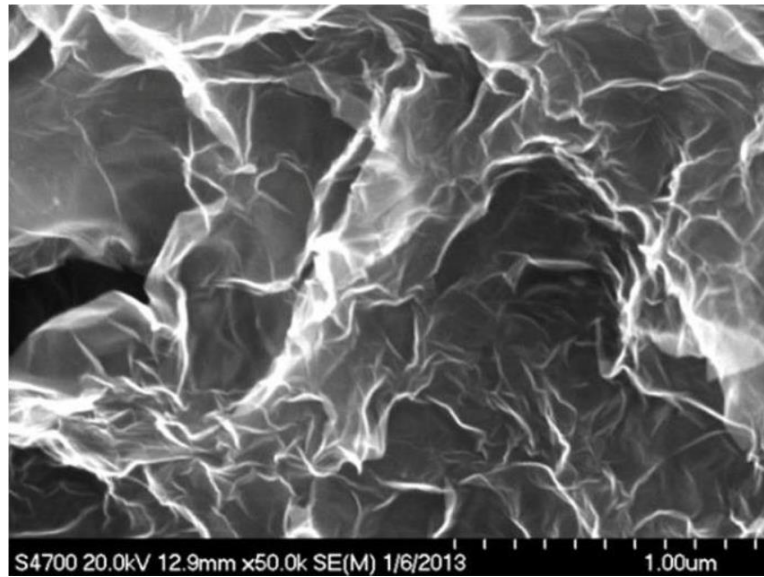
Şekil 4.4 : Boyutlarına göre karbon yapıları [22].

Grafen, karbon atomlarının meydana getirdiği altıgen yapıların bal peteği şeklinde düzenlenmiş halidir ve günümüzde sıkça kullandığımız kalem uçlarının grafen katmanlarından meydana gelmesi iyi bir örnektir. Grafen, bir atom genişliğine sahip saydam bir karbon tabakadan meydana gelmektedir. Bu sebeple ısıyı ve elektriği iyi oranda iletmektedir [23].



Şekil 4.5 : Grafenin bal peteği diziliş görüntüsü [23].

Grafen, piyasada bilinen en ince tabakaya sahip malzeme özelliği taşımaktadır. İyi ısı iletkenliği, içerisindeki elektronların yüksek hareket kabiliyeti, minimal atomların bile geçmesini engelleyen 2 boyutlu oldukça dar kafes yapısı, yüksek sıcaklıklarda bile yapısının değişmeden kalabilmesi gibi olağanüstü özelliklere sahiptir [25].



Şekil 4.6 : Grafen malzemeye ait SEM görüntüsü [26].

4.1.1 Grafene ait üstün özellikler

Grafenin sahip olduğu mekanik özellikler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Grafene ait mekanik özellikler [24].

ÖZELLİK	Akımsız Nikel- Bor (ağırlıkça % 5 bor)
Hibrit şekli	sp^2
Tabaka sayısı	Tek tabakalı
Kristal yapısı	Hegzagonal
Boyut	2
Saflık derecesi(%)	99
Elastisite modülü (TPa)	~1
Gerçek yoğunluk (g/cm ³)	2,25
Kalınlık (μm)	~1-2
Yüzey alanı (m ² /g)	2600
Yüksek sıcaklık direnci	-75 +200°C arasında özellikleri değişmemektedir
Termal iletkenliği (WK-1/m)	4840-5300
Elektron hareketliliği cm ² /(V.s)	~2.5x10 ⁵

Grafenin üstün özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir [23,24,25]:

- Elektronlar grafen içerisinde ağırlıkları yokmuş gibi dolaşırlar. Bu sayede elektronlar grafen içerisinde foton gibi davranabilmektedir ve hızları saniyede 800 km gibi bir yüksekliğe çıkabilmektedir. Silikon ile karşılaştırıldığında grafen içerisindeki hız 100 kat daha fazla sonucu çıkmaktadır.
- Grafen, piyasada keşfedilmiş en ince yapı olmasının yanında mekanik özellikleri de en üstün olan malzemedir. Günümüzde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmakta olan çelikten ortalama 100 kat daha güçlüdür.
- Grafen, yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip bir malzemedir. Elmas iyi kıyaslandığında grafen daha iyi bir iletkenidir.
- Oldukça sıkı bir dizilişe sahip olan grafenin içerisinde en küçük boyuttaki atom dahi geçemez. Bu özelliğine ek olarak grafen kolay şekil verebilme yeteneğine

sahiptir ve farklı formlardaki malzemelerin yüzeyleri grafen ile kolayca kaplanabilmektedir.

4.1.2 Grafen üretim yöntemleri

Grafen yaygın olarak aşağıdaki beş yöntem kullanılarak üretilmektedir [22].

- Kaydırma (katman ayırma/mechanical exfoliation) yöntemi,
- Epitaksiyel büyüme (UHV) yöntemi,
- Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi,
- Silisyum-karbon yöntemi ve
- Kimyasal ayrıştırma yöntemi

Kaydırma veya katman ayırma yöntemiyle grafit tabakası bir yüzey üzerinde kaydırılarak grafen katmanlarının ayrışması sağlanır. Grafenin ilk olarak ortaya çıkması bu teknik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Günümüzde ise iyi kalitede grafen meydana getirmek için kullanılan en yaygın yöntemdir [22, 23].

Epitaksiyel büyüme yöntemi grafenin metal bir alttaş üzerinde büyütülmesidir. Grafenin büyütüldüğü alttaş kullanılan metalin çeşidine göre grafen ile etkileşebilmektedir [22].

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi grafen üretimi için oldukça uygun bir yöntemdir. Bu teknikte en çok tercih edilen alttaş bakırdır [23].

Silisyum-karbon yönteminde 1100°C'ye kadar ısıtılan silisyum-karbon karışımındaki silisyum elementine ait atomların buharlaşmasından arta kalan karbon elementi atomları kendi aralarında grafeni oluştururlar. Meydana gelen grafen partiküllerinin boyutları diğer teknikler ile kıyaslandığında oldukça küçük kalmaktadır [22].

Kimyasal ayrıştırma yönteminde ise grafit tabakalarının arasına sitrik asit ($C_6H_8O_7$) gibi kimyasalların ilavesi ile grafitin oksitlenmesi sağlanarak grafen tabakalarının ayrıştırılması ve grafenin ortaya çıkarılmasıdır [22]. Yüksek oranlarda grafen üretilmesi için oldukça uygun bir tekniktir [23].

4.1.3 Grafenin kullanım alanları

Grafenin henüz çok yeni keşfedilmiş olmasına rağmen piyasada yerini almış ve birçok alanda kullanılmaya başlamıştır [23]. Tüm özelliklerinin ve üstünlüklerinin kesin

olarak belirlenmemiş olmasına rağmen grafenin gelecekte daha yaygınlaşacağı kaçınılmazdır [27].

Grafenin özellikle yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması oldukça dikkat çekicidir. Günümüzde silikon malzemeden imal edilmiş transistörlerin grafen sayesinde göre daha hızlı ve daha küçük boyutlu olacağı düşünülmektedir [27]. Bu gelişme ile birlikte yaygın olarak kullanmakta olduğumuz tüm elektronik eşyaların boyutlar ve performansları olumlu şekilde etkilenecektir.

Grafenin olağanüstü mukavemete ve kolay şekil alabilme özelliği sayesinde özellikle savunma sanayinde, kurşun geçirmez yeleklerde, otomotiv ve havacılık sanayi gibi alanlarda yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bununla birlikte vücut sıvılarında bozulmadan kalabilmesi akıllı ilaç teknolojileri alanında tıp ve biyoloji alanında kendisine yer edinmiştir [23].

Grafen iyi elektrik iletkenliği ve şeffaf yapıda oluşu lityum iyon pillerde, ışık panellerinde, cihazların dokunmatik ekranlarında anot ve elektrot malzemesi olarak kullanılabilmektedir [27].

4.2 Akımsız Kaplamalarda Nanopartikül Kullanımı

Yüksek sıcaklıklarda, geleneksel uygulamalarla kompozit kaplama sistemi hazırlanırken nano parçacıkların çözelti içerisinde dağıtmak zordur. Bu sorunu ortadan kaldırmak amacıyla nano parçacıklar surfactant yardımıyla kaplama banyosunda dağıtılır [28].



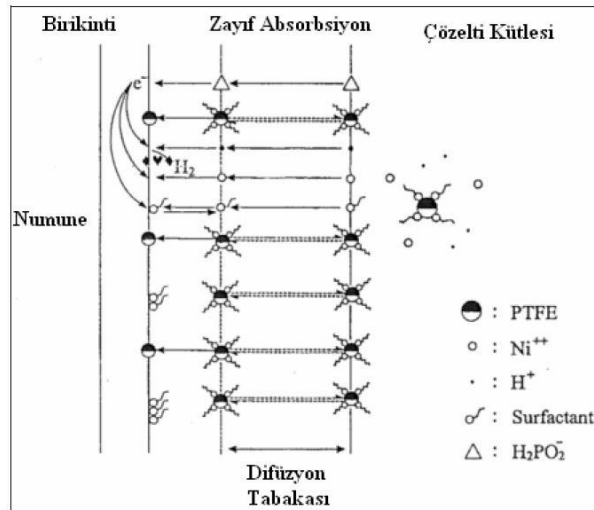
Şekil 4.7 : 3M marka surfactant - yüzey aktif madde.

Surfactant süspansiyondaki parçacıkların yüzey yükünü ve ıslanma kabiliyetini arttırarak dengeyi iyileştirir. Bununla birlikte süspansiyon içerisindeki parçacıkların net pozitif yükünü arttırır.

Akımsız nikel-nanopartikül sistemlerinde surfactantın rolü oldukça önemlidir. Süspansiyondaki parçacıkların yüzey yükünü (surface charge) ve ıslanma kabiliyetini artırarak süspansiyonun dengesini iyileştirir. Bununla birlikte süspansiyon içerisindeki parçacıkların net pozitif yükünü yükselterek katot yüzeyindeki elektrostatik adsorpsiyonunu yükseltir. Ayrıca nanoparçacığın yüzeyinde absorbe olan surfactant miktarı, parçacıkların zeta potansiyeli olarak bilinen pozitif yükünü etkileyebilir [28].

Kompozit kaplı yüzeydeki inört parçacıkların miktarı, hem inört parçacıkların hem surfactantın indirgenme reaksiyonu ile hem de zeta potansiyelleri ile ilişkilidir. İnört parçacıklarda surfactant absorbe edildiğinde, surfactantın kendisi katot yüzeyinde güçlü indirgenme reaksiyonu sağlayarak kompozit kaplanmış yüzeyde inört parçacıkların indirgenme ihtimalini artırır [11, 28].

Bir örnek üzerinden incelemek gerekirse, akımsız kompozit kaplamanın Ni-P/PTFE modeli Şekil 4.8’ de görülmektedir. Numune yüzeyine ulaşan H_2PO_2^- iyonları, diğer iyonları indirgemek için elektronlarını serbest bırakır. Banyo içerisinde bulunan Ni^{+2} iyonları difüzyon tabakasına doğru ilerler ve indirgenme reaksiyonunun sonucu yüzeyde birikir. Geriye kalan elektron, surfactantı indirgemek için harcanır ve H^+ iyonları difüzyon tabakasından çözelti kütlesine doğru difüz eder. Absorbe edilen iyonlar surfactantlardır ve absorbe edilmiş surfactantların reaktifliği PTFE parçacıklarının indirgenmesinde önemli bir rol oynar [11].



Şekil 4.8 : Akımsız kompozit indirgenme reaksiyon sırası [11].



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde deneyde kullanılmak için hazırlanmış olan numunenin malzemesi ve proses öncesi deney numunelerine uygulanan ön işlemler, nikel bor ve grafen nanopartikül nikel bor ilaveli banyoların kurulumu, deney düzeneği ve kaplama sonrası uygulanan deneysel işlemler anlatılmıştır.

5.1 Deney Numune Malzemesi

Çalışmada 316L paslanmaz çelik malzemesi kullanılmıştır. Şekil 5.1’de görüleceği üzere 50x10x10 mm ebatlarında numuneler hazırlanmıştır. Ni-B ve grafen nanopartikül ilaveli banyolarda kaplanan numunelerin sertlik ve aşınma deneyleri yapılarak, sonuçlar literatürdekilerle kıyaslanmış, prosesinin başarısı incelenmiştir.



Şekil 5.1 : 316 L paslanmaz çelik numuneleri.

5.2 Yüzey Hazırlık İşlemleri

Malzeme yüzeylerinde impurite olarak adlandırdığımız yağlar, oksitler, yabancı metaller, hidrokarbonlar bulunabileceği gibi yüzey hataları olarak adlandırabileceğimiz çatlaklar, inklüzyonlar, soğuk işleme sonrası yüzey çizgileri, cürufklar da bulunabilmektedir. Kaplamanın ana metale iyi yapışması ve istenilen özelliklere sahip olabilmesi için kaplama işlemi öncesi yüzeyin yeterince temiz olması gerekmektedir. Bu sebeple malzemeye uygun bir yüzey kazandırmak için ön işlemler.

Çalışmada kullanılacak numunelere sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanmıştır.

1. 320, 600, 1200'lük zımpara kağıtlarıyla zımparalama
2. Etil alkol ile temizleme
3. Saf suda durulama
4. Yağ alma
5. Kuru kumlama
6. Saf suda durulama

5.3 Kaplama Prosesi

Bu bölümde nikel bor ve grafen nanopartikül ilaveli nikel bor banyolarının kurulumundan ve gerekli olan ekipmanlardan bahsedilmiştir.

5.3.1 Akımsız nikel bor banyolarının kurulumu detayları

Bu kısımda akımsız nikel bor banyosunun kurulumu anlatılmıştır. Kaplanacak olan numuneler daha önceki bölümde anlatıldığı gibi yüzey hazırlık işlemleri yapılarak hazırlanır.

Akımsız nikel bor banyosunda indirgen madde olarak suda çözünürlüğü ve sulu çözeltilerde dengesi iyi olan sodyum borhidrit seçilmiştir. Borhidrit çalışma şartları göz önünde bulundurularak kaplama çözeltisinin pH değeri 12-14 aralığında olacak şekilde düzenlenir. Başarılı bir çökelme elde etmek için bu değer kaplama prosesi boyunca kontrol edilir. Optimum çalışma için pH değeri 13.5'tir [29]. Banyo pH'nın oluşmasını ve devamlılığını sağlamak için sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ve alkali metal hidroksitler gibi kimyasal ajanlar kullanılır.



Şekil 5.2 : Akımsız Ni-B-GNPs kaplama banyo düzeneği.

Kaplama çözeltisinin pH değerinin yüksek olması sebebiyle, nikel ve diğer metallerin hidroksitleri veya çözelti içerisindeki diğer tuzların metal iyonları çökelme eğilimindedir. Bu durumu ortadan kaldırmak için banyoya kompleks oluşturmalar ilave edilir. Kompleks oluşturmaların temel görevi banyolarının kendiliğinden çözülmesini engellemek ve çökelmenin yalnızca katalitik yüzeyde gerçekleşmesini sağlamaktır. Bu tuzların çözeltideki bromhidrik iyonları ile reaktivitesi ise oldukça düşüktür. Kompleks oluşturmalar olarak çoğunlukla organik asitler, sitrik asit, oksalik asit, etilen diamin tetraasetik asit, etilen diamin, dietilen triamin, trietilen tetramin ve suda çözünebilen tuzlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada etilen diamin asit (EDA) ve etilen diamin tetraasetik asit (EDTA) kullanılmıştır.

Borhidrit indirgen maddesi çok yüksek reaktiviteye sahiptir. Bu sebeple banyonun denge halinde kalması oldukça zordur. Bu durumu ortadan kaldırmak için homojen tepkimelerin oluşmasını engelleyen ve çözelti kararlılığı kontrolünün etkin bir şekilde yapılarak prosesin uygun hızda çalışmasını sağlayan dengeleyiciler ilave edilir. Bu çalışmada dengeleyici olarak kurşun tungstate kullanılmıştır. Fakat eklenecek miktar iyi belirlenmelidir. Çünkü yüksek oranlarda dengeleyici ilavesi süreç hızını düşürür ve

kompozit çökelmeye sebep olurken az oranlarda ilave ise proses hızını yükseltir ve çekirdeklenmelere sebep olur. Bu durum nikel birikimi numune üzerine değil de çözelti içinde olur gibi açıklanabilir.

5.3.2 Banyo kurulumu için gerekli malzeme ve ekipmanlar

Banyo kurulumu için gerekli malzeme konsantrasyonları Çizelge 5.1, Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Ana çözelti kimyasal bileşimi.

Malzeme	Konsantrasyon
Nikel klorür (NiCl_2)	24 gr/L
Etilen diamin (EDA)	60 gr/L
Potasyum hidroksit (KOH)	26.5 gr/L

Çizelge 5.2 : İndirgeyici çözelti kimyasal bileşimi.

Malzeme	Konsantrasyon
Sodyum borhidrit (NaBH_4)	100 gr/L
Sodyum hidroksit (NaOH)	200 gr/L

Çizelge 5.3 : Dengeleyeci çözelti kimyasal bileşimi.

Malzeme	Konsantrasyon
Sodyum hidroksit (NaOH)	13 g/L
Kurşun tungstat (PbWO_4)	2.6 g/L
Etilen diamin (EDA)	13 g/L
Etilen diamin tetraasetik asit (EDTA)	40 ml

5.4 Nikel-Bor Banyo Kurulumu

Kaplama prosesi için ana çözeltinin yanı sıra indirgenme dengeleyici çözeltileri de hazırlanacaktır. Kaplama işlemi hazırlanmış olan indirgenme ve dengeleyici çözeltilerinin belirli oranda ve belirli aralıkta ana çözeltiye eklenmesiyle gerçekleştirilmektedir.

5.4.1 Ana Çözeltinin hazırlanışı

1. 600 ml saf su 1 litrelik boş behere doldurulur.
2. 24 gr nikel kaynağı olarak kullanılacak olan nikel klorür, 600 ml'lik saf suya eklenir ve bir manyetik karıştırıcı kullanılarak iyice karıştırılır.
3. 60 gr etilendiamin (EDA), kompleks oluşturuçu olarak saf su ve nikel klorür içeren behere eklenir ve manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edilir.
4. 26.5 gr potasyum hidroksit, çözelti pH değerini 12.5-13 seviyelerine yükseltmek için saf su, etilendiamin (EDA) ve nikel klorür karışımına eklenir.
5. Çözelti seviyesi 1 litre olacak şekilde saf su eklenerek tamamlanır.

5.4.2 Dengeleyici çözeltisinin hazırlanışı

1. 750 ml saf su 1 litrelik boş behere doldurulur.
2. 13 gr sodyum hidroksit 600 ml' lik saf suya eklenir.
3. 2.6 gr kurşun tungstat ($PbWO_4$), dengeleyici olarak saf su ve sodyum hidroksit içeren behere eklenir. Çözelti 10 dakika boyunca karıştırılır.
4. 40 ml etilen diamin (EDA) ile 13 gr etilen diamin tetra asetat (EDTA), kompleks oluşturuçu olarak saf su, sodyum hidroksit ve kurşun tungstat içeren behere eklenir ve çözeltinin görünümü berrak oluncaya kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.
5. Çözelti seviyesi 1 litre olacak şekilde saf su eklenerek tamamlanır.

5.4.3 İndirgeme çözeltisinin hazırlanışı

1. 400 ml saf su 1 litrelik boş behere doldurulur.
2. 100 gr sodyum borhidrit, indirgen madde olarak 400 ml'lik saf suya eklenir ve manyetik karıştırıcı yardımıyla iyice karıştırılır. Karıştırma işlemine çözelti sıcaklığı oda sıcaklığına düşünceye kadar devam edilir.

3. 200 gr sodyum hidroksit, saf su ve sodyum borhidrit içeren behere eklenir ve yine karıştırma işlemine çözelti oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar devam edilir.
4. Çözelti seviyesi 834 ml olacak şekilde saf su eklenerek tamamlanır.



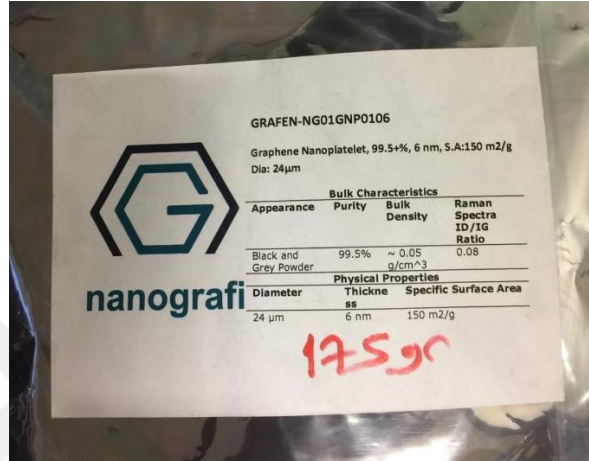
Şekil 5.3 : Nikel bor banyosu.

Ana çözelti manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirilir (Şekil 5.2) banyo sıcaklığı 88 ± 1 °C' oluncaya kadar kontrollü bir şekilde ısıtılır ve proses boyunca termokupl ve pH ölçer yardımıyla sıcaklığın ve pH'nı (12-14) sabit tutulması sağlanır. Hem banyonun ısıtılması hem de kaplama prosesi süresince banyo manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılır. Çözelti çalışma sıcaklığına ulaştığında 2.6 ml banyo dengeleyicisi çözeltisinden ve 2.6 ml indirgenme çözeltisinden oldukça yavaş bir şekilde ana çözeltiye eklenir. Bu işlem kaplama prosesinin verimli bir şekilde devam etmesi için her 30 dakikada bir tekrarlanır. Yüzey işlemleri yapılarak hazırlanmış olan numuneler çalışma sıcaklığındaki ana çözeltiye daldırılarak kaplama işlemi başlatılır. Kaplama işlemi, numunelerde istenilen kaplama kalınlığına ulaşana veya çözeltide içerisindeki metal iyon kaynağı bitene kadar devam eder. Kaplama hızı çalışma koşullarındaki pH ve metal iyonlarının konsantrasyonuna göre bağlı olarak 2.54 ile 38 $\mu\text{m/saat}$ arası değişiklik gösterir [29].

Kaplama işlemi numunelerde istenilen kaplama kalınlığına ulaşıldığında kaplama banyosundan çıkartılarak saf su ile durulanıp kurutulur. Banyonun tekrardan kullanılabilmesi için dipte biriken tortulardan arındırılmalıdır.

5.4.4 Grafen nano partikül ilaveli nikel bor banyo kurulumu

Ortalama yarıçapı 24 μm olan grafen nanopartiküller Yüksek Teknoloji Malzemeleri Araştırma ve Geliştirme A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Kaplama çözeltisine ilave edilmek istenen miktardaki nanaopartikül, 5 g/L surfactant ile iyice ıslatılır. Daha sonra saf su ilave edilerek parçacık süspansiyonu sağlanıncaya kadar, en az 1 saat boyunca, şekil 5.4’ teki mekanik karıştırıcı ile karıştırılır.

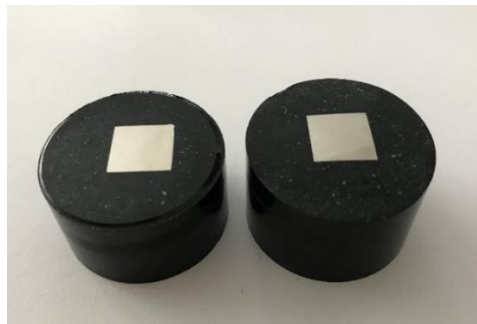


Şekil 5.4 : Kullanılan grafen nanopartikülün özellikleri.

5.5 Proses Sonrası Numunelere Uygulanan Deneysel İşlemler

5.5.1 Kaplama kalınlık ölçümleri

Proses sonrası kaplama kalınlığı ölçümleri kaplanmış numunelerden alınan kesitlerin incelenmesi ile gerçekleşir. Kesiti alınan numune bakalite gömülür ve yüzeyine zımparalama parlatma ve dağlama işlemleri yapıldıktan sonra optik mikroskop yardımıyla kalınlık ölçümleri alınmıştır. Kaplamanın kalınlığı ile kaplama süresi oranlanarak kaplama hızına ulaşılır. Şekil 5.5’de ölçüm için bakalite alınmış numune görülmektedir.



Şekil 5.5 : Bakalite alınmış numune.

5.5.2 Sertlik ölçümleri

Sertlik ölçümleri içi kaplanmış numunelerin yüzeyleri parlatılarak görüntü almaya uygun hale getirilmiştir. Kaplamanın sertliği Şekil 5.6’de görülen mikrosertlik test cihazında 100 gr ağırlık uygulanarak toplamda 5 ayrı ölçüm alınarak, ortalama değer üzerinden belirlenmiştir.



Şekil 5.6 : Sertlik ölçüm cihazı.

5.5.3 Aşınma deneyleri

Kaplanmış numunelerin aşınma ve sürtünme deneyleri Şekil 5.7’de görülen Oscillating Tribotester aşınma deneyi cihazında, plaka üzerindeki top yardımıyla yapılmıştır. Deney düzeneğinin çalışma prensibi birbirleri ile temas halindeki sürtünmeli eleman çiftlerinde oluşan aşınmayı incelemek ve aşınma miktarını hesaplayarak metalik malzemelerin aşınma özelliklerini belirlemektir. Deneyler oda sıcaklığındaki yağsız bir ortamda gerçekleştirilmiştir.

İlgili parametreler;

- Top malzemesi: Çelik
- Top çapı: 6 mm
- Yük: 5 N
- Kayma hızı: 15mm/s
- Çizik uzunluğu: 5 mm

- Toplam kayma mesafesi: 50 mm
- Toplam deney süresi: 45 dakika
- Sıcaklık: 22 ± 1 °C
- Nem: %35



Şekil 5.7 : Oscillating tribotester aşınma test cihazı.

Sürtünme katsayısı ve sürtünme kuvvetinin zaman ile değişimi deney esnasında bilgisayar yardımıyla devamlı olarak kayıt altına alınmıştır. Deney tamamlandıktan sonra sürtünmeli eleman çiftlerinden biri olan toptaki aşınmalar incelenerek iz alanları hesaplanmıştır. Deney numunesi kaplama yüzeyindeki aşınma izlerinin ölçüleri, bir yüzey profilometre cihazı kullanılarak belirlenmiş ve iz alanları hesaplanmıştır.



6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Nikel, bor ve grafen nanopartikül ilaveli nikel bor banyonlarında gerçekleştirilen kaplamaların başarı durumunu değerlendirmek için numunelere; kaplama kalınlığı, hızı, sertliği ve aşınma dayanımları ile ilgili ölçümler yapılmıştır. Bu bölümde deneyler sonucunda elde edilen değerler ile literatürdeki bilgiler karşılaştırılarak genel bir değerlendirme yapılmıştır.

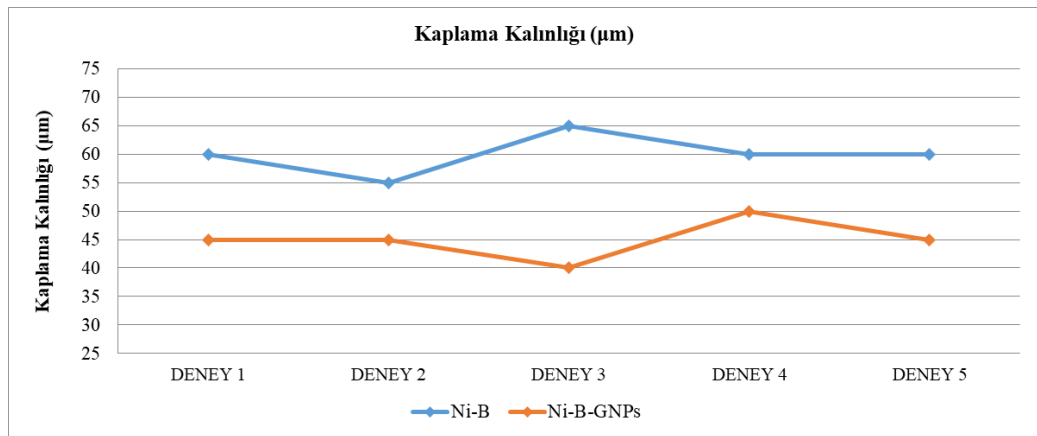
6.1 Kaplama Kalınlığı ve Hızı

Ttez çalışması kapsamında başarıyla kaplanmış akımsız Ni-B ve Ni-B-GNPs kaplı numunelerden kesitler alınarak kalınlık ölçümleri yapılmış, kaplama prosesinin toplam süresine oranlayarak kaplama hız değerlerine ulaşılmıştır.

Banyo tipine göre elde edilen kaplamanın kalınlığı, işlemin toplam süresi ve hesaplanan ortalama kaplama hız değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Kaplama türüne göre kaplama kalınlıkları ve hızları.

Kaplama Türü	Ort. Kaplama Kalınlığı (μm)	Ort. Kaplama Hızı ($\mu\text{m/saat}$)
Akımsız Nikel-Bor	60	10
Grafen Nanopartikül ilaveli Akımsız Nikel-Bor	45	7.5



Şekil 6.1 : Deney numunelerinin kaplama kalınlığı değerleri.

Çizelge 6.1 ve Şekil 6.1’de de görüldüğü üzere kaplama banyosuna ilave edilen grafen nanopartikülleri kaplama kalınlığını ve hızını düşürmektedir.

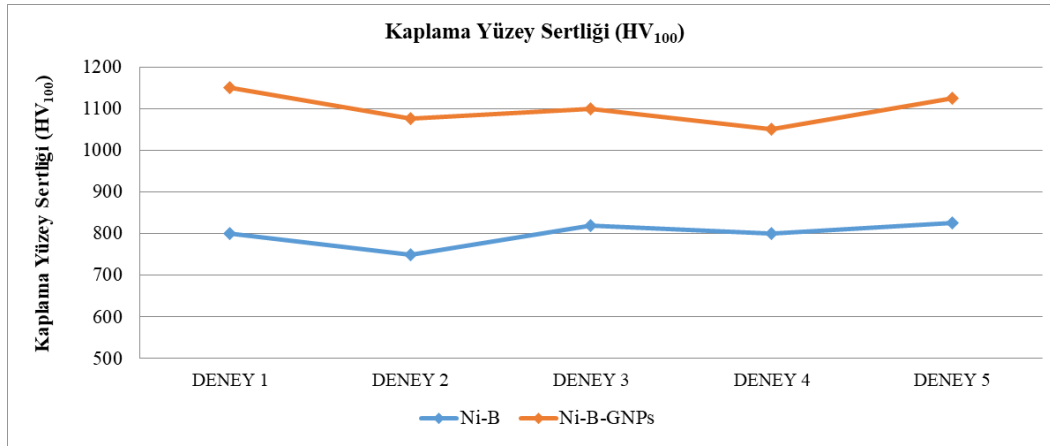
6.2 Kaplama Sertliği

Bu bölümde Ni-B ve Ni-B-GNPs kaplanmış numunelerden kesitler alınarak elde edilen sertlik sonuçları irdelenmiştir.

Yüzeyleri parlatılarak görüntü almaya uygun hale getirilmiş numunelere Mikro vickers test cihazında 100 gr ağırlık uygulayarak kaplamanın sertlik ölçümleri alınmıştır. Numunelerden toplam 5’er adet ölçüm alınmış ve ortalama değer üzerinden hesaplanmıştır (Çizelge 6.2).

Çizelge 6.2 : Kaplama türüne göre kaplama sonrası mikro sertlik değerleri.

Kaplama Türü	Kaplama Sonrası Ortalama Sertlik HV ₁₀₀
Akımsız Nikel-Bor	800
Grafen Nanopartikül ilaveli Akımsız Nikel-Bor	1100



Şekil 6.2 : Deney numunelerinin sertlik ölçüm değerleri.

Çizelge 6.2 ve Şekil 6.2’de görüldüğü üzere grafen nanopartikül ilavesi kaplama sertliğini oldukça arttırmıştır.

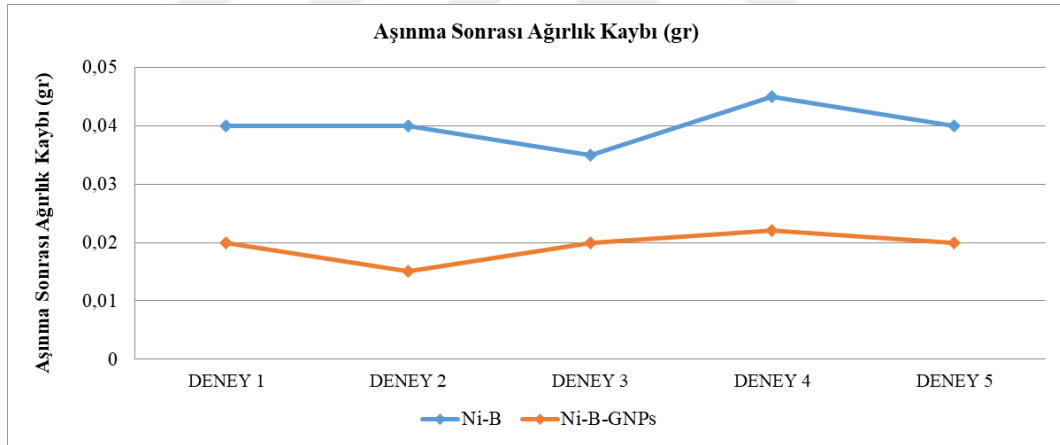
6.3 Sürtünme Katsayısı ve Ağırlık Kaybı

Elde edilen akımsız Ni-B ve Ni-B-GNPs kaplı numulere, birbirleri ile temas halindeki sürtünmeli eleman çiftlerinde gerçekleşen aşınma incelenerek elde edilen sonuçlar irdelenmiştir.

Aşınma testi sonucu numunelerin ağırlık kaybı ve sürtünme katsayısı değerleri Çizelge 6.3 ve Şekil 6.3'te verilmiştir.

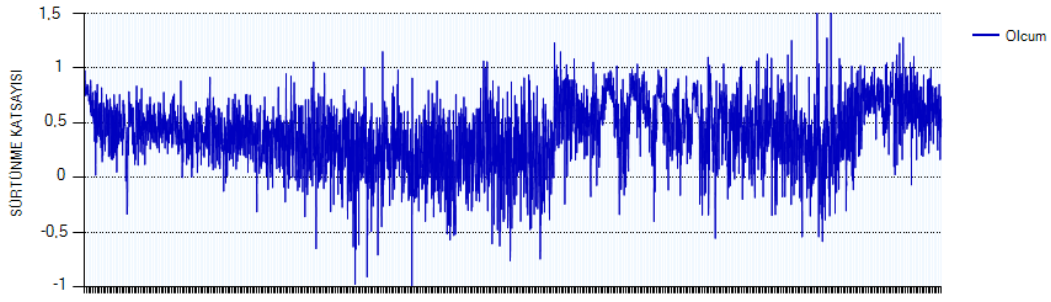
Çizelge 6.3 : Kaplama türüne göre kaplama sonrası ağırlık kaybı ve ortalama sürtünme katsayısı değerleri.

Kaplama Türü	Ağırlık Kaybı (gr)	Ort. Sürtünme Katsayısı
Akımsız Nikel-Bor	0.04	0.5
Grafen Nanopartikül ilaveli Akımsız Nikel-Bor	0.02	0.25

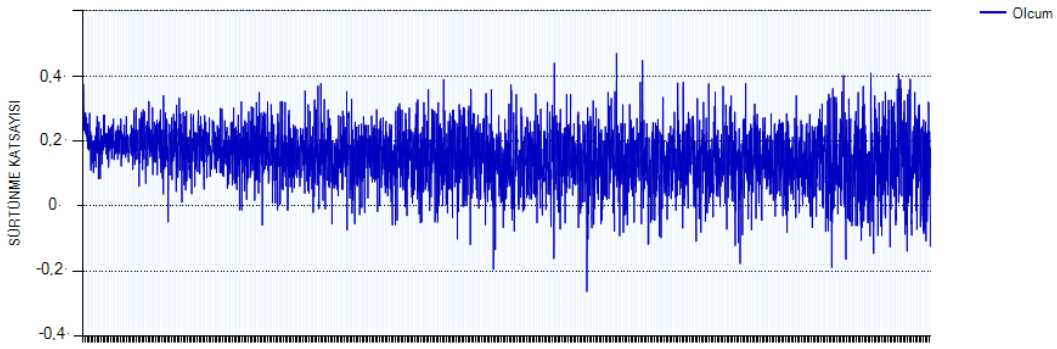


Şekil 6.3 : Deney numunelerinin aşınma testi sonrası ağırlık kaybı değerleri.

Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 incelendiğinde Nikel Bor kaplamalarının sürtünme katsayısının daha yüksek olması, grafen nanopartiküllerin yağlayıcı görevi üstlendiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 6.4 : Ni-B kaplanmış numunenin sürtünme katsayı değeri.



Şekil 6.5 : Ni-B-GNPs kaplanmış numunenin sürtünme katsayı değeri.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, akımsız kaplama gerçekleştirilebilecek yeni bir düzenek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu düzenek kullanılarak 316 L paslanmaz çelik numuneler üzerinde akımsız Ni-B ile grafen nanopartikül ilaveli Ni-B-GNPs kaplamaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen kaplamaların özellikleri literatürdeki diğer değerlerle karşılaştırılarak kaplama banyosu düzeneğinin çalışabilirliği ve güvenilirliği test edilmiştir.

Yapılan deneyler sonucu numunelerin tüm yüzeylerinde homojen kaplama tabakası elde edilmiştir. Akımsız Ni-B kaplamaların hızı 10 $\mu\text{m/saat}$, akımsız Ni-B-GNPs kaplamaların hızı ise 7.5 $\mu\text{m/saat}$ olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak grafen nanopartikül ilavesinin kaplama hızını düşürücü bir etkisi olduğunu söylemek doğru olacaktır.

Aynı şartlar altında elde edilen grafen nanopartikül ilaveli numunelerde kaplama kalınlıklarının Ni-B'lu kaplamaların kalınlıklarına oranla daha düşük olduğu gözlenirken sertlik değerlerinde grafen partikül ilavesi ile artış elde edilmiştir. Kaplama sonrası akımsız Ni-B kaplamalarda 800 HV₁₀₀, akımsız Ni-B-GNPs kaplamalarda ise 1100 HV₁₀₀ sertlik değerlerine ulaşılmıştır.

Kaplamaların tribolojik davranışları, aşınma testi yardımıyla disk üzeri çelik top deneyleri ve yüzeylerin incelemeleri şeklinde iki grup altında irdelenmiştir. Çelik top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda grafen nanopartikül ilavesi numunelerin sürtünme katsayısı değerlerinin Ni-B kaplamalara oranla daha düşük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte akımsız Ni-B kaplamalara grafen nanopartikül ilavesi aşınma özellikleri üzerindeki olumlu etkisi elde edilen tüm verilerde açıkça görülmektedir. Aynı koşullar altında elde edilen Ni-B ve Ni-B-GNPs kaplamanan numunelerin yüzey aşınma miktarları kıyaslandığında grafen nanopartikül ilaveli numunelerde bu değerlerin daha düşük olduğu , grafen nanopartikülün yağlayıcılık görevi üstelendiği görülmüştür. Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen aşınma deneylerinin verileri göz önünde bulundurulduğunda, grafen nanopartikül ilavesi kaplamanın aşınma davranışını önemli ölçüde iyileştirdiği ortaya konulmuştur.

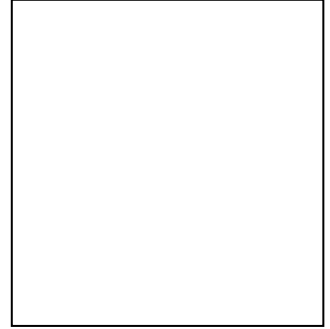


KAYNAKLAR

- [1] **Riedel, W.** (1989). Electroless Nickel Plating, Finishing Publications Ltd. England.
- [2] **Çakır, A. F.** (2001) Akımsız Nikel Kaplamalar ve Uygulamaları, Yüzey İşlemler, 98, pp. 76-83.
- [3] **Eraslan, S.** (2010). *Akımsız Ni-B Kaplama Sistemlerine W İlavesinin Kaplama Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Agarwala, R.C., Agarwala V.** (2003). Electroless Alloy/Composite Coatings: A Review, *Sadhana*, 28, 475-493.
- [5] **Dadvand, N.** (2002). *Investigation of the Corrosion Behaviour of Electroless Nickel-Boron and Nickel-Phosphorous Coatings in Basic Solutions*, PhD Thesis, Metallurgical Engineering at Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia.
- [6] **Fields, W.D., Duncan, R.N, Zickgraf, J.R.** (1984). Electroless Nickel Plating, ASTM Metals Handbook, Vol. 5, 219-243.
- [7] **Barnstead, M. and Morcos, B.** (2010). Electroless Nickel Plating, Products Finishing Directory, MacDermid, Inc. CT, USA.
- [8] **Mallory, G. O. and Hadju J. B.** (1990). Electroless plating: fundamentals and applications, American Electroplaters and Surface Finishers Society, New York, USA.
- [9] **Riedel, W.** (1991). Electroless Nickel Plating, ASM International.
- [10] **Yıldız, A.** (2012). *Akımsız Ni-B Kaplamaların 7075 Al Alaşımının Yorulma Davranışına Etkisinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Kaya, B.** (2007). *Nano Kompozit Kaplama*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] **Delaunois, F., Lienard, P.** (2002). Heat treatments for electroless nickel–boron plating on aluminium alloys, *Surface and Coatings Technology*, 160, 239-248.
- [13] **Halimoğlu, Ş.** (1998). *Sodyum borhidrür indirgeyicisiyle akımsız metal kaplamaların incelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Askeland, D.** (1998). Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- [15] **Massalski, T. B. and Okamoto, H.** (1990). Binary alloy phase diagrams, *ASM International*, 3, pp. 509, 2835.

- [16] **Zhang, H., Zhang, X.J., Zhang, Y.K.** (1993). Structure and Properties of Electroless Nickel-Boron Alloys, *Plating and Surface Finishing*, 80, 80-84.
- [17] **Talat, El-Mallah A., Abbas, M.H., Shafei, M.F., El-Sayed Aboul-Hassan, M., and Nagi, I.** (1989). Structure of Electroless Nickel Deposits from Bath Containing Sodium Hypophosphite and Potassium Borohydride, *Plating and Surface Finishing*, 76, 124-128.
- [18] **ASM Metals Handbook**, Vol.5. Surface Engineering, Materials Park, Ohio, ABD.
- [19] **Oraon, B., Majumdar G., ve Ghosh, B.** (2007). Improving hardness of electroless Ni-B coatings using optimized deposition conditions and annealing, *Materials and Design*, 29.
- [20] **Şen, E.** (2009). *Banyo Bileşenlerinin Akımsız Ni-B Kaplamanın Kaplanma Hızı, Bor Miktarı ve Sertlik Değerlerine Etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [21] **Apachitei, I., Duszczek, J., Katgerman L., Overkamp P.J.B.** (1998). Particles Co-Deposition by Electroless Nickel, *Scripta Materialia*, 38, no:9, 1383-1389.
- [22] **Yeğen, F. I.** (2011). *Grafen Şeritler*. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [23] **Altıntaş, A.** (2017). *Alümina ve Grafen Tozlarının Vakum Altında Yüksek Frekanslı İndüksiyon Sistemiyle Sinterlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Manisa.
- [24] **Şenel, M. C., Gürbüz, M., Koç, E.** (2015). Grafen takviyeli alüminyum matrisli yeni nesil kompozitler. *Mühendis ve Makina Dergisi*, 56 (669), 36 – 47.
- [25] **Baykal, M. A.** (2016). *Karbon Grafen Şeritlerdeki Kusurların Analizi*. (Yüksek Lisans Tezi). Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Gebze.
- [26] **Bedeloğlu, A., Taş, M.** (2016). Grafen ve grafen üretim yöntemleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16 (031203), 544 – 554.
- [27] **Kozal, B.** (2012). *Karbon Tabanlı Petek Örgülerin Elektronik Özellikleri*. (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara.
- [28] **Jiaqiang, G., Lei, L., Bin, S., Wenbin, H., Wenjiang D.** (2004). Surface Nanocomposites Prepared by Electroless Plating, *Plating and Surface Finishing*, 74-77.
- [29] **McComas, E.** (2001). Coating Compositions Containing Nickel and Boron and Particles, *United States Patent*, No: 6319308 dated 20.11.2001.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Çağdaş ÇAY
Doğum Tarihi ve Yeri : 06.05.1992 - Erzincan
E-posta : cagdas.cay@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Trakya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme ve İmalat Programı