



# Akımsız nikel kaplama süresinin yeni tür dentritik bakır-nikel alaşım tozlarının özellikleri üzerine etkisi

## Effect of electroless nickel plating time on the properties of novel dendritic copper-nickel alloy powders

Onur Güler<sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 61080, Trabzon Türkiye

### Öz

Bu çalışmada, elektroliz yöntemi ile hurda bakır plakadan elde edilen dentritik bakır tozları üzerine akımsız nikel kaplama işlemi uygulanmıştır. 30 dk, 60 dk ve 90 dk sürelerinde akımsız nikel kaplama işlemleri uygulanarak elde edilen dentritik bakır-nikel bimetallik tozların morfolojik ve oksidasyon incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Morfoloji incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılırken, oksidasyon direnci incelemeleri termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, akımsız nikel kaplama süresinin artması ile elektrolitik bakır parçacıklar üzerinde indirgenen nikel miktarı artmıştır. İndirgenen nikel tabaka nano boyutta parçacıklardan oluşmuştur. Akımsız nikel kaplama süresinin artışı ile parçacıkların oksidasyon direnci değerlerinde artış sağlanırken, oksitlenmeye başlama sıcaklıkları da artırılmıştır. Ayrıca, nano nikel parçacıkların parçacık yüzeylerinde oluşturduğu tabaka ve birikintiler, elektrolitik bakır parçacıklarının yüzey alanı değerlerini yaklaşık %20 oranında arttırmıştır. Parçacık boyutu analizi sonuçlarına göre, akımsız nikel kaplama tabakası sayesinde ortalama parçacık boyutu değerleri artarak 1 µ'ye kadar bir kaplama tabakasının elde edildiği tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Akımsız nikel kaplama, Dentritik bakır tozu, Oksidasyon direnci, Bakır-nikel alaşımı, Malzeme karakterizasyonu

### 1 Giriş

Dentritik bakır tozları, dikkat çekici özellikleri ve çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi gören benzersiz bir bakır tozu sınıfıdır. Bu tozlar, geniş bir uygulama yelpazesinde kullanım için ideal hale getiren yüksek yüzey alanı, yüksek saflık ve geliştirilmiş elektrik iletkenliği ile karakterize edilmektedir [1]. Dentritik bakır tozlarının önemli avantajlarından biri, çeşitli kimyasal reaksiyonlarda gelişmiş katalitik aktivite ve reaktivite sergilemelerini sağlayan yüksek yüzey alanıdır. Bu özellik onları katalizde, özellikle CO<sub>2</sub> emisyonlarının azaltılmasında mükemmel performans gösterdikleri elektro kataliz alanında kullanım için çekici bir malzeme haline getirmektedir [2, 3]. Ayrıca, dentritik bakır tozlarının yüksek saflığı, onları implante edilebilir tıbbi cihazlar ve sensörler gibi

### Abstract

In this study, electroless nickel plating process was applied on dendritic copper powders obtained from scrap copper plate by electrolysis method. Morphological and oxidation studies of dendritic copper-nickel bimetallic powders obtained by electroless nickel plating processes for 30 min, 60 min and 90 min were carried out. While morphology studies were performed with scanning electron microscopy (SEM), oxidation resistance studies were performed with thermogravimetric analysis (TGA). According to the results obtained, the amount of reduced nickel on electrolytic copper particles increased with the increase of electroless nickel plating time. The reduced nickel layer is composed of nano-sized particles. With the increase of the electroless nickel plating time, the oxidation resistance values of the particles increased, while the oxidation starting temperatures were also increased. In addition, the layers and deposits formed by the nano nickel particles on the particle surfaces increased the surface area values of the electrolytic copper particles by about 20%. According to the results of the particle size analysis, it was determined that a coating layer up to 1 µ was obtained by increasing the average particle size values thanks to the electroless nickel plating layer.

**Keywords:** Electroless nickel plating, Dendritic copper powder, Oxidation resistance, copper-nickel alloy, Material characterization

biyomedikal uygulamalarda kullanıma uygun hale getirir [4]. Yüksek saflıkta dentritik bakır tozlarının kullanılması, saf olmayan bakır tozları kullanıldığında meydana gelebilecek korozyon ve diğer olumsuz reaksiyon riskini azaltmaktadır [5]. Ek olarak, dentritik bakır tozları, diğer morfolojilere sahip bakır tozlarına kıyasla daha iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu özellik, onları, elektrik sinyallerini doğru ve güvenilir bir şekilde iletme yeteneğinin çok önemli olduğu baskılı devre kartları, sensörler ve antenler gibi elektronik cihazlarda kullanım için ideal hale getirmektedir. Elektrolitik bakır tozunun dentritik morfolojisi, iletken bir tabaka içinde çoklu temas noktaları sağladığından, küresel veya düzensiz tozlar üzerinde başka bir avantaj sağlamaktadır [6]. Ayrıca dentritik şeklin, akıllı telefonlarda ve tablet bilgisayarlarda giderek artan şekilde kullanılan esnek baskılı devre

\* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: onurguler@ktu.edu.tr (O. Güler)

Geliş / Received: 01.03.2023 Kabul / Accepted: 23.05.2023 Yayımlanma / Published: 15.07.2023

doi: 10.28948/ngumuh.1258122

kartlarında iletken tabakanın esnekliğini sağlaması da büyük önem taşımaktadır [7].

Son çalışmalar, dentritik bakır tozlarının kataliz, enerji depolama ve biyomedikal uygulamalar dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda potansiyelini göstermektedir. Örneğin, dentritik bakır tozları, yüksek yüzey alanları ve iyileştirilmiş iletkenliklerinin yüksek katalitik aktivite sergilemelerini sağladığı CO<sub>2</sub> azaltımı için verimli elektro katalizörler olarak kullanılmaktadır. Buradan anlaşılmaktadır ki dentritik bakır tozları, benzersiz özelliklere ve çeşitli alanlarda potansiyel uygulamalara sahip umut verici bir bakır tozu sınıfıdır. Dentritik bakır tozlarının yüksek yüzey alanı, yüksek saflığı ve geliştirilmiş elektrik iletkenliği, onları kataliz, elektronik, enerji depolama ve biyomedikal uygulamalarda kullanım için ideal hale getirmektedir. Bu tozlarla ilgili araştırmalar devam ettikçe, muhtemelen daha da fazla uygulama bulunacağı ve çeşitli teknolojilerin ilerlemesinde önemli bir rol oynayacakları düşünülebilir.

Böylelikle, dentritik morfolojinin önemini yanında farklı özelliklerin de arandığı düşünüldüğünde dentritik bakır tozlarının bazı özelliklerinin geliştirilebilirliği düşünülmektedir. Örneğin, bakırın yüksek sıcaklıklarda gösterdiği düşük oksidasyon, korozyon ve aşınma direnci, düşük mukavemeti ve termal iletkenliği özelliği göz önüne alınarak nikel metali ile alaşımlandırılması, literatürde sıklıkla vurgulanmaktadır [8-10]. Toz metalurjisi yöntemi ile nihai malzeme üretiminde, toz morfolojisi dikkate alındığında, dentritik morfolojinin oluşturduğu dentrit kollarının daha yüksek nispi yoğunluklarla daha yüksek arayüzey kuvveti sağladığı bilinmektedir [11]. Ayrıca, presleme altında dentrit kollarının diğer toz morfolojilerine nispeten oluşabilecek gözenekleri doldurarak tane sınırlarının belirsiz hale gelmesini sağladığı ve yüksek yoğunluklu ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip malzemelerin elde edilebildiği bulunmuştur [12]. Bakır metaline nikel, krom gibi alaşım elementlerinin eklenmesi ile hem mukavemet açısından hem de oksidasyon direnci açısından gelişme sağlandığı bilinmektedir. Ancak, bu alaşım elementleri ile sağlanan alaşımlandırma işlemleri sonucu elde edilen alaşımlarda alaşımlama etkisi ile (elementlerin birbiri içerisinde çözünmesi ile) elektriksel iletkenlik değerlerinde düşüşler saptandığı bildirilmiştir [13]. Bu bakımdan, akımsız kaplama tekniği ile bakır tozları üzerine uygulanan kaplamalar sayesinde kabuk-çekirdek mekanizması ile her toz tanesi etrafında kaplama tabakası oluşturularak tek bir toz tanesi yapısında fonksiyonel özelliklere sahip tozların eldesi mümkün kılınmaktadır [14].

Diğer yandan, bakır [15] ve nikel [16] metal tozlarının polimer matrisli kompozitlerin yapısına eklenerek, sırasıyla elektriksel/ısı iletkenlik ve mekanik özelliklerde artışı sağlama üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu bağlamda, dentritik bakır tozlarının kullanımı ile hem dentrit kollarının devasa yüzey alanı sağlaması ile yapısına eklenebilecek matrisler içerisinde de yüksek tutunma sağlayarak arayüzeyi gelişmiş kompozit eldesinin sağlanabileceği, hem de yüksek mekanik özellik sunan nikel katmanın dentritik bakır tozları üzerinde biriktirilmesi ile yüksek mekanik özellik gösteren fonksiyonel bimetalik tozların eldesinin sağlanabileceği açıktır [8].

Yukarıda verilen literatür bilgilerine dayanarak, bu çalışmada, bakır tozlarının dentritik morfolojisinin yüksek yüzey alanı sağlamasından dolayı bu tür morfolojinin en yüksek elektriksel ve termal özellik değerini sunması ve nikel elementinin yüksek mekanik özellik değeri sunması nedeniyle tek bir toz yapısında hem yüksek elektriksel ve termal iletkenlik hem de yüksek mekanik özellik gösteren bakır-nikel tozlarının akımsız nikel kaplama yöntemi ile üretilebilirliği araştırılmıştır. Literatür incelendiğinde, bakır tozları üzerine akımsız nikel kaplama tabakasının uygulanarak fonksiyonel özellikli yeni tür alaşım tozlarının üretilmesi üzerine bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca, akımsız nikel kaplama süresinin, elde edilen kabuk nikel tabakasının özellikleri ve altlık olarak kullanılan dentritik bakır tozlarının oksidasyon direnci üzerine etkisi araştırılmamıştır. Bu bağlamda, bu çalışmada bir geri dönüşüm yöntemi olan elektroliz yöntemi ile hurda bakır plakalardan elde edilen yüksek saflık değerine sahip dentritik bakır tozlarının akımsız kaplama yöntemi ile farklı sürelerde kaplama işlemi uygulanarak nikel kaplanması sağlanmış ve elde edilen bimetalik tozların morfolojik, mikroyapı ve oksidasyon direnci özellikleri incelenmiştir.

## 2 Materyal ve metod

### 2.1 Kullanılan malzemeler

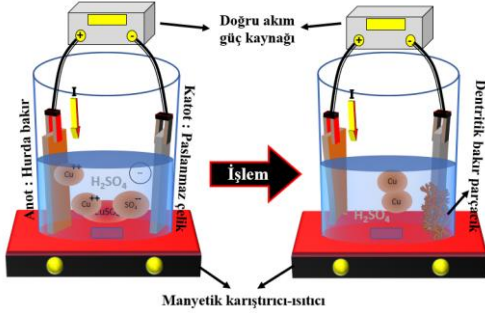
Çalışmanın ilk aşamasında %99 saflığa sahip hurda bakır plakadan elektroliz yöntemi ile dentritik bakır tozları elde edilmiştir. Kullanılan hurda bakır plaka 80mm×100mm×5mm ölçülerinde olup, elektroliz hücresinde anot plaka olarak kullanılmıştır. Dentritik bakır tozların üzerine indirgenmesi için katot plaka olarak ise anot plaka ile aynı ölçülerde paslanmaz çelik plaka kullanılmıştır. Elektroliz hücresi olarak 2 litre hacimli cam beher kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisinin oluşturulmasında, sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), bakır sülfat (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) ve saf su çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen dentritik bakır tozlarının elektrolit çözeltisinden alınmasından sonra kimyasal kalıntılardan arındırmak için etil alkol kullanılmıştır.

Dentritik bakır tozlarının üretilmesinden sonra akımsız nikel kaplama işlemleri için nikel kaynağı olarak nikel klorür (NiCl<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O), indirgeyici ajan olarak ise hidrazin hidrat (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) kullanılmıştır. pH ayarlayıcı olarak sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen dentritik bakır tozu-nikel bimetalik tozların akımsız nikel kaplama çözeltisinden çıkarılmasından sonra kimyasal kalıntılardan arındırmak için etil alkol kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, Merck Şirketi'nden temin edilmiştir.

### 2.2 Dentritik bakır tozlarının üretilmesi ve akımsız nikel kaplanması

Dentritik bakır tozlarının üretilmesi için, elektroliz hücresi içerisine anot olarak hurda bakır, katot olarak ise paslanmaz çelik plaka, aralarında 5 cm aralık olacak şekilde yerleştirilmiştir. 2 litrelik elektroliz hücresi içerisine bakır iyonu kaynağı olarak 3 g/L CuSO<sub>4</sub>, elektriksel iletkenlik kaybının minimize edilmesi için 80 ml/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve çözelti tamamlayıcı olarak saf su eklenerek elektrolit çözeltisi oluşturulmuştur. Katot akım yoğunluğu olarak 0.15

A/cm<sup>2</sup>'lik akım yoğunluğu kullanılarak işlem süresi 2 saat olarak uygulanmıştır. 35-40 °C sıcaklık sıcaklığında gerçekleştirilen elektroliz işlemi sırasında, elektrolit çözeltisinin 300 dev/dk hızında manyetik karıştırıcı-ısıtıcıda karıştırılması ve ısıtılması sağlanmıştır. Dentritik bakır tozlarının üretilmesinde kullanılan sistem şematik olarak Şekil 1'de verilmiştir.

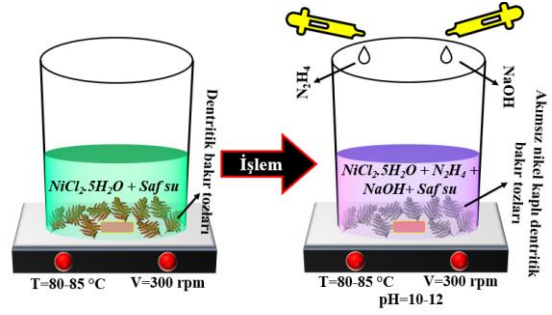


Şekil 1. Dentritik bakır tozlarının elektroliz yöntemi ile üretilmesi

Elektroliz işlemi sonrasında paslanmaz çelik katot plaka üzerinde biriken dentritik bakır tozları bir laboratuvar sıyırma bıçağı yardımıyla plaka üzerinden sıyrılarak alınmıştır. Alınan dentritik bakır tozları etil alkol ile en az 3 defa yıkanarak elektrolit çözeltisinden gelebilecek kimyasal kalıntılardan arındırılması sağlanmıştır. Yıkanan dentritik bakır tozları vakumlu etüv içerisinde 70 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca bekletilerek kurutulmuş ve akımsız nikel kaplama işlemleri gerçekleştirilene kadar herhangi bir oksit oluşumunu engellemek adına vakumlu desikatör içerisinde saklanmıştır.

Akımsız nikel kaplama işlemleri için 150 ml hacimli beherler kullanılmıştır. Akımsız kaplama çözeltisi, 150 ml'lik beher içerisinde 30 g/L oranında NiCl<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O ve 80 ml/L oranında N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ve 100 ml saf su ile elde edilmiştir. Akımsız nikel kaplama işlemleri için, öncelikle NiCl<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O ve saf sudan oluşan çözelti 300 dev/dk karıştırma hızında karıştırılarak çözelti sıcaklığının 80-85 °C'ye gelmesi beklenmiştir. Çözelti sıcaklığının ayarlanmasının akabinde 5 g/L oranında dentritik bakır tozu çözelti içerisine eklenmiştir. Daha sonra beklemeden, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> damla damla bu çözelti içerisine ilave edilmiştir. Sonrasında pH ayarlayıcı olan NaOH çözeltisi vakit geçmeden çözeltiye eklenerek akımsız nikel kaplama çözeltisinin pH değerinin 8-10 aralığında olması sağlanmıştır. Bütün bu işlemler tamamlandıktan sonra akımsız nikel kaplama işlem süresi işletilmiştir.

Akımsız nikel kaplama işlemleri şematik olarak Şekil 2'de gösterilmiştir. Dentritik bakır tozları üzerinde elde edilen kaplama tabakasına etkisini incelemek adına ayrı ayrı kaplama işlemleri 30 dk, 60 dk ve 90 dk olacak şekilde aynı kaplama parametreleri kullanılarak uygulanmıştır. Çalışmada yer alan ve elektroliz yöntemi ile üretilen dentritik bakır tozları, E-Cu; bu tozların 30 dk, 60 dk ve 90 dk boyunca akımsız nikel kaplanması ile elde edilen bakır-nikel tozları, sırasıyla; E-Cu-Ni-30; E-Cu-Ni-60 ve E-Cu-Ni-90 olarak kodlanmıştır.



Şekil 2. Dentritik bakır tozlarına akımsız nikel kaplama işlemlerinin uygulanması

### 2.3 Karakterizasyon işlemleri

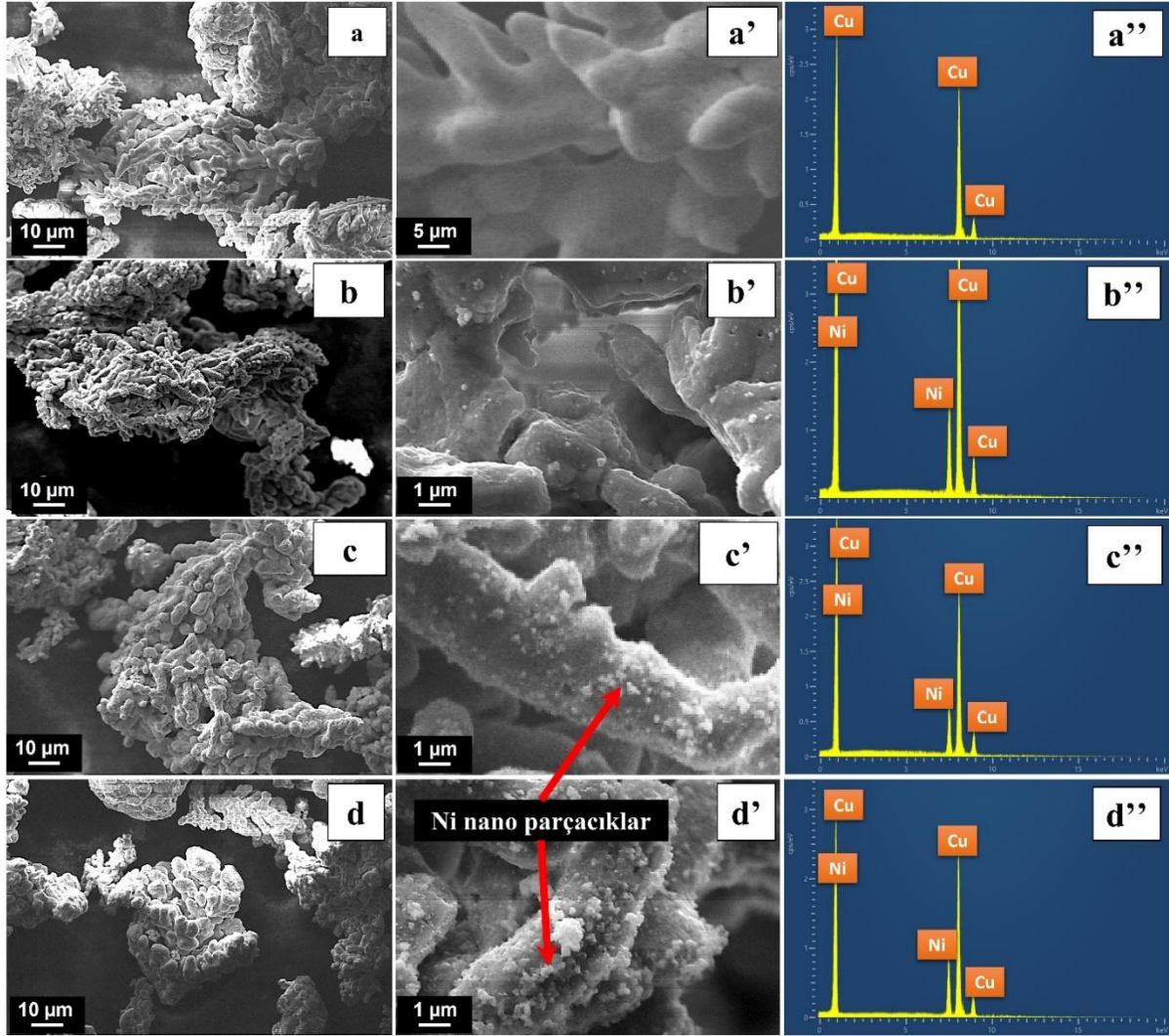
Çalışmada, hurda bakır plakalardan elektroliz yöntemiyle üretilen dentritik bakır tozların ve daha sonra bu tozların akımsız nikel kaplama işlemleri ile kaplanması sonucu elde edilen dentritik bakır-nikel tozların morfolojik incelemeleri, kaplama tabakası ve kesit incelemeleri SEM (Carl Zeiss Evo10) ve EDS (Enerji dağılımlı spektrometri, Apex™ Octane Elite) kullanılarak gerçekleştirilirken, yine bu tozların faz incelemeleri X-ray difraksiyon (XRD, PANalytical X'Pert3 Pro) yöntemi ile yürütülmüştür. Diğer yandan, akımsız nikel kaplanmamış ve kaplanmış dentritik bakır tozlarının toz boyut analizi ve yüzey alanı analizi MasterSizer (Malvern, e2000) ile yapılmıştır. Son olarak, çalışmada üretilen bütün tozların oksidasyon dirençleri TGA ile kontrol edilmiştir. Bu analiz için, ısıtma hızı 20 °C/dk olacak şekilde oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar ısıtma gerçekleştirilerek artan sıcaklık altında toz ağırlıklarında gerçekleşen artışa göre analizler yapılmıştır.

## 3 Bulgular ve tartışma

### 3.1 Toz morfolojisi

Elektroliz yöntemi ile üretilen E-Cu tozlarının ve farklı sürelerde akımsız nikel kaplama işlemi uygulanan E-Cu tozlarının morfolojik incelemeleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri ve EDS spektrum analiz sonuçları Şekil 3'te sunulmuştur. Elektroliz yöntemi ile elde edilen dentritik E-Cu tozlarının mat kahverengimsi renge sahip gözenekli parçacıklar halinde elde edildiği belirlenmiştir. Şekil 3a'da görüldüğü gibi, bu çalışmada üretilen E-Cu tozları, tipik dentrit kollarından oluşan ve gövde üzerinde bakır iyonlarının birikmesi ile meydana gelen kalın sekonder yapıdan meydana gelmiştir. Bu yapı araştırmacılar tarafından daha önce incelenmiş ve morfolojisi belirlenmiştir [17, 18]. Ayrıca, elde edilen E-Cu tozlarının büyütülmüş SEM görüntüsü (Şekil 3a') incelendiğinde, parçacık yüzeylerinin oldukça pürüzsüz olduğu dikkat çekmektedir. Ek olarak, bu parçacıkların EDS spektrum analizi sonuçlarına göre, oksit gibi süresizliklerin bulunmadığı, sadece bakır elementine ait pik gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 3a''). E-Cu tozlarına 30 dk boyunca akımsız nikel kaplama işlemi uygulanması sonucu elde edilen E-Cu-Ni-30 numunelerin morfolojisine ait SEM görüntüleri Şekil 3b'de verilmiştir. Bu parçacıkların yakınlştırılmış SEM görüntüsüne göre, parçacık yüzeylerinin pürüzlüğünün E-Cu parçacıklarınıninkine göre arttığı açıkça görülmektedir (Şekil 3b').





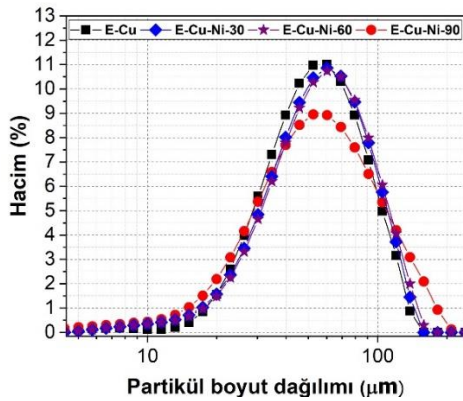
**Şekil 3.** Çalışmada üretilen parçacıkların SEM görüntüleri ve EDS spektrum pikleri; E-Cu (a-a'-a''), E-Cu-Ni-30 (b-b'-b''), E-Cu-Ni-60 (c-c'-c'') ve E-Cu-Ni-90 (d-d'-d'')

Pürüzlülüğü meydana getiren etkinin E-Cu parçacıklar üzerinde indirgenen ve nano parçacıkların oluşturduğu nikel tabakadan kaynaklandığı söylenebilir. Bunun yanında açık gri renkteki nokta halinde meydana gelen nano parçacıkların akımsız kaplama sonucu oluşan nikel elementine ait olduğu belirlenmiştir. E-Cu-Ni-30 numunelerin EDS spektrum analiz sonucunda yer alan nikel elementine ait pikler bu durumu desteklemektedir (Şekil 3b''). Şekil 3c'de görüldüğü gibi akımsız nikel kaplama işleminin 60 dk olması durumunda morfolojik olarak herhangi bir değişiklik görülmemekle birlikte, dentritik morfoloji eldesi sağlanmış ancak büyütülmüş SEM görüntüsüne göre nikel nano parçacıkların miktarının arttığı net bir şekilde görülmüştür. Parçacık yüzeylerine bakıldığında, yüzey pürüzlülüğünün yine nano nikel parçacıkların indirgenerek meydana getirdiği nikel tabakasına ek olarak yüzeylere tutunmuş boşta kalan nikel nano parçacıklar nedeniyle arttığı görülmüştür (Şekil 3c'). Bu bağlamda, E-Cu-Ni-60 numunelerden elde edilen EDS spektrum piklerine göre, kaplama çözeltisinden veya havadan absorbe edilen oksit gibi süresizliğe ait bir pike

rastlanmayarak yalnızca bakır ve nikel elementine ait pikler elde edilmiştir (Şekil 3c''). Akımsız nikel kaplama süresinin 90 dk'ya çıkarılmasıyla elde edilen E-Cu-Ni-90 parçacıklarının SEM görüntüsü Şekil 3d'de gösterilmiştir. Tipik dentritik morfoloji görüntüsü korunurken parçacıkların yüzeylerinde biriken nikel nano parçacıkların miktarında büyük oranda artış saptandığı açıkça görülmektedir (Şekil 3d'). Parçacık yüzeylerinin pürüzlülüğünü büyük miktarda arttıran nano nikel parçacık birikintilerinin mevcudiyeti tespit edilmiştir. Buna göre, akımsız nikel kaplama süresinin artması, yüzeylerde zorlukla tutunan nano nikel parçacıkların birikinti şeklinde üst üste bindiğini göstermektedir. Açık gri renkte görülen nano parçacıkların bir araya gelerek topaklanma oluşturduğu açıkça görülmüştür. Bu parçacıkların EDS spektrum analizine göre ise, diğer nikel kaplı parçacıklarda olduğu gibi bakır elementi ve nikel kaplama tabakasından gelen nikel elementine ait pikler dışında herhangi bir pike rastlanmamıştır (Şekil 3d'').

### 3.2 Parçacık boyutu ve yüzey alanı

Şekil 4, E-Cu tozlarının ve bu tozlara farklı sürelerde uygulanan akımsız nikel kaplama sonrası elde edilen bimetalik tozların partikül boyut dağılımı eğrilerini göstermektedir. Bu bağlamda, elektroliz yöntemiyle hurda bakırdan üretilen E-Cu tozlarının ortalama boyutu ( $d_{50}$ ) yaklaşık 49.9  $\mu\text{m}$  olarak belirlenirken; 30, 60 ve 90 dk boyunca akımsız nikel kaplama uygulanan tozların ortalama boyutlarının yaklaşık olarak, sırasıyla 51.3  $\mu\text{m}$ , 51.7  $\mu\text{m}$  ve 52.1  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Akımsız nikel kaplama işlemi ile E-Cu tozları etrafında kabuk şeklinde oluşturulan nikel tabakası sayesinde ortalama parçacık boyutunun arttığı boyut dağılımı eğrilerinin sağa doğru kaymasından anlaşılmaktadır. Ayrıca, partikül boyut dağılımı eğrileri göz önüne alındığında, E-Cu tozlarının akımsız nikel kaplanmış tozlara göre daha dar aralığa sahip olduğu gözlenmektedir. 30 dk'lık akımsız kaplama işleminden sonra ortalama boyutun yaklaşık 49.9  $\mu\text{m}$ 'den, yaklaşık 51.3  $\mu\text{m}$ 'ye çıkması ortalama nikel kaplama tabakası boyutunun yaklaşık 0.7  $\mu\text{m}$  olduğunu ortaya koymaktadır. Yukarıda verilen boyut değerlerine göre kaplama süresinin 60 ve 90 dk olması durumunda ise, elde edilen nikel kabuk boyutunun sırasıyla yaklaşık 0.9  $\mu\text{m}$  ve 1.15  $\mu\text{m}$  olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, kaplama tabakası kalınlığının kaplama süresinin artması ile doğru orantılı olarak artmadığını göstermektedir. Bu durum, akımsız nikel kaplama işlemleri sırasında, E-Cu tozları üzerinde oluşan bir nikel katman üzerinde, işlem süresinin devam etmesi ile katmanların üst üste birikerek devam etmediğinin göstergesidir. Buradan anlaşılmaktadır ki, E-Cu tozları üzerinde akımsız nikel kaplama işlemi ile tek bir katman olarak nikel tabakası oluşmaktadır. Bu tabakanın oluşmasından sonra kaplama işlemi devam etse bile, kaplanacak olan altlığın temasının kesilmesinden dolayı, birikme işlemi E-Cu tozları üzerinde olmayıp boşta kalan nikel birikintileri olarak devam etmektedir. Şekil 4'te verilen partikül boyut dağılımı eğrilerine bakıldığında, pik noktasının sol bölümü dikkat çekmektedir.

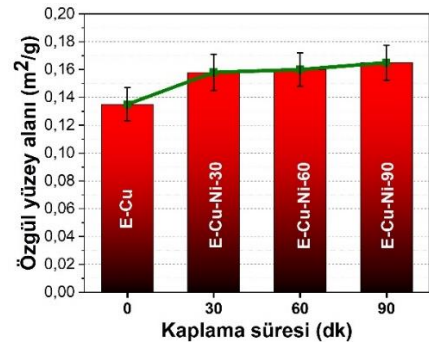


Şekil 4. Çalışmada üretilen tozların partikül boyutu analiz eğrileri

E-Cu tozlarına ait eğri yaklaşık 10  $\mu\text{m}$  mertebesine kadar bir toz bütünlüğü bulunmadığını ancak akımsız nikel kaplama uygulanan tozlarda bu bölümde bir toz bütünlüğü varlığının olduğu göze çarpmaktadır. Özellikle, akımsız nikel kaplama işleminin 90 dk'ya çıkması ile boyut dağılımı

eğrisinin yukarı yönde harekete geçtiği açıkça görülmektedir. Bu durum, akımsız nikel kaplama süresinin artması ile E-Cu tozları üzerinde tutunamayan nikel birikintilerinin boşta kalarak ortalama toz boyutu eğrisinde daha küçük boyutlu tozların varlığı olarak algılanmıştır. Akımsız nikel kaplama süresinin artırılması ile indirgenen nikel parçacıklarının birikintilere yol açarak bölgeye kaplanması yerine boşta kaldığı Yim ve arkadaşlarının [19] yaptıkları çalışmada da bulunmuştur.

E-Cu tozları üzerine uygulanan akımsız nikel kaplama süresinin artması ile tozların özgül yüzey alanı değerlerinde meydana gelen değişiklikler Şekil 5'te görülmektedir. Kaplama uygulanmayan E-Cu tozların özgül yüzey alanı değerinin yaklaşık 0.135  $\text{m}^2/\text{g}$  olduğu bulunmuştur. 30 dk akımsız nikel kaplama işlemi uygulanması ile elde edilen E-Cu-Ni-30 tozların özgül yüzey alanı ise yaklaşık 0.160  $\text{m}^2/\text{g}$  olarak belirlenirken, akımsız kaplama süresinin artması ile E-Cu-Ni-60 ve E-Cu-Ni-90 tozları için bu değerlerin yaklaşık; sırasıyla, 0.162  $\text{m}^2/\text{g}$  ve 0.165  $\text{m}^2/\text{g}$  olduğu tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi, özgül yüzey alanı değeri akımsız nikel kaplama süresinin 30 dk olması ile kaplamasız E-Cu tozlarına göre yaklaşık %20 oranında artış gösterdikten sonra akımsız nikel kaplama süresi daha da artsa bile özgül yüzey alanı değerlerinde büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Özgül yüzey alanı değerlerinin toz boyutuna göre değişiklik gösterdiği bilinmektedir. Bu bağlamda, ortalama toz boyutunun artması ile özgül yüzey alanı değerlerinin azalacağı beklenmektedir. Ancak, bu çalışmadaki gibi, akımsız kaplama teknikleri ile tozlar üzerinde elde edilen kabuk şeklindeki katmanlar, parçacık indirgenmesi işlemi ile ve indirgenen her parçacığın (bu çalışmada nikel) ayrı ayrı, üst üste ve/veya yan yana binmesi ile elde edilmektedir. İndirgenen bu parçacıkların her birinin ayrı taneler şeklinde altlık tozlar üzerinde yer alması daha fazla parçacık sınırı oluşturmakta ve bu durum özgül yüzey alanı değerlerinde artış meydana getirmektedir. Bu duruma benzer bir durum, tozların akımsız kaplama işlemleri ile elde edildikten sonra karakterize edilerek özgül yüzey alanı değerlendirmesi yapılan önceki çalışmalarda da açıklığa kavuşturulmuştur [20]. Diğer yandan, akımsız nikel kaplama süresinin artması ile E-Cu tozları üzerinde kabuk oluşturma yerine kaplanmadan boşta kalan mikron ve mikron altı nikel parçacıkların oluşturduğu birikintiler nedeni ile de özgül yüzey alanı değerlerinde artış meydana geldiği de düşünülmelidir.



Şekil 5. Çalışmada üretilen tozların partikül boyutu analiz eğrileri



### 3.3 Oksidasyon direnci

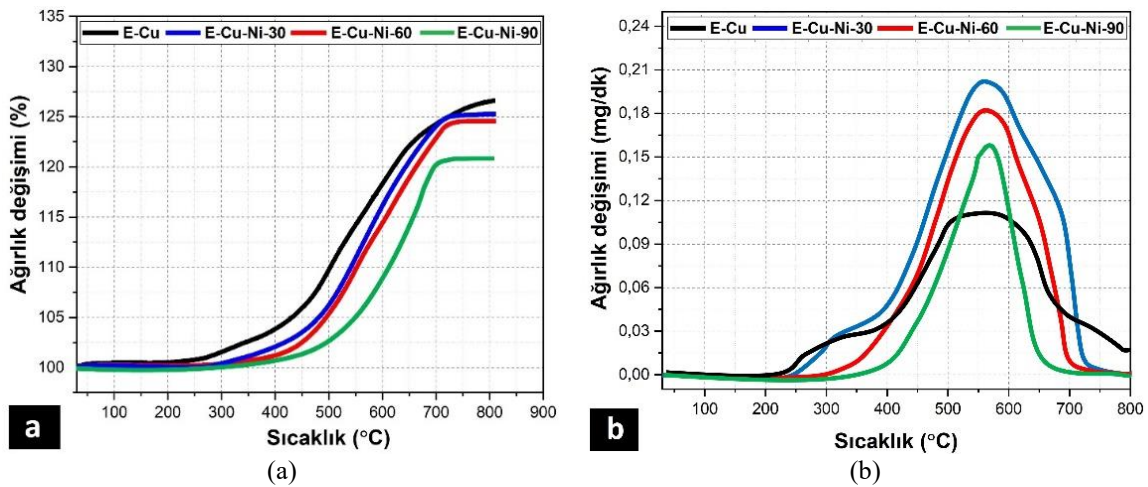
Şekil 6'da üretilen elektroliti-dentritik bakır tozlarının ve bu tozlara farklı sürelerde uygulanan akımsız nikel kaplama sonrası elde edilen dentritik bakır tozlarının TGA sonuçlarını gösteren ağırlık değişimi-sıcaklık eğrileri verilmiştir. Şekil 6a'dan görüldüğü gibi, sıcaklık artışı ile oksit oluşumundan kaynaklanan %ağırlık artışının ilk olarak başladığı ve sıcaklığın 800 °C'ye ulaşması ile elde edilen toplam %ağırlık değişim miktarının en yüksek olduğu numuneler E-Cu tozlar olarak belirlenmiştir. Diğer yandan, meydana gelen sıcaklık artışı ile oksitlenmeden kaynaklı %ağırlık artışı en son E-Cu-Ni-60 numunelerde başlamakla birlikte, test sonunda en düşük toplam %ağırlık artışı da yine bu numunelerde görülmüştür. Bu bağlamda, E-Cu tozlar yaklaşık 225 °C'de oksit oluşumu başlarken, artan sürelerde uygulanan akımsız nikel kaplama işlemleri ile elde edilen E-Cu-Ni-30, E-Cu-Ni-60 ve E-Cu-Ni-90 tozlarda bu sıcaklık değerleri, sırasıyla yaklaşık 300 °C, 350 °C ve 400 °C olarak belirlenmiştir. Benzer olarak, E-Cu numunelerde analiz sonucu belirlenen toplam %ağırlık artışı yaklaşık %27 olarak hesaplanırken, Cu-Ni-30, E-Cu-Ni-60 ve E-Cu-Ni-90 tozlar için bu değerlerin, sırasıyla %25, %24 ve %21 olduğu saptanmıştır. Ek olarak, E-Cu tozların 800 °C'de bile oksitlenmeye devam ederek %ağırlık artışının devam ettiği görülürken, akımsız nikel kaplı Cu-Ni-30, E-Cu-Ni-60 ve E-Cu-Ni-90 tozlarda görülen %ağırlık artışı 800 °C sıcaklığa ulaşmadan sabitlenmiştir. Bu bağlamda, %ağırlık değişimi Cu-Ni-30 ve E-Cu-Ni-60 tozlarda yaklaşık 720 °C sıcaklıkta durağan hale gelirken E-Cu-Ni-90 tozlarda bu sıcaklık değeri yaklaşık 700 °C olarak belirlenmiştir.

Buna göre, %ağırlık değişimi eğrilerine göre, sıcaklık artışına göre E-Cu tozlarında meydana gelen oksitlenmenin akımsız nikel kaplama tabakası sayesinde azaldığı ve bu kaplama tabakalarının oksitlenmeye başlama sıcaklıklarında düşüş sağladığı açıkça görülmüştür. Ayrıca, akımsız kaplama işlem süresinin artması ile elde edilen kaplama tabakasının, nikel oranında artış sağlayarak bakır tozlarının oksitlenmeye karşı direncini arttırdığı belirlenmiştir.

Şekil 6b, çalışmada üretilen bütün tozlarda, sıcaklığın artırılması ile dakikada meydana gelen ağırlık artışı (mg) eğrilerini tarif etmektedir.

Eğrilerden, hangi sıcaklık değerinde dakikada kaç mg'lık ağırlık artışının gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu bağlamda, E-Cu tozlarının dakikada gerçekleşen oksitlenmeden kaynaklı ağırlık artışı geniş sıcaklık aralıklarında kendini göstermektedir. Buna göre, bu tozlarda gerçekleşen ağırlık artışları 250 °C-800 °C aralığında sürekli olarak devam etmiştir. Diğer yandan, akımsız nikel kaplı tozlarda ağırlık artışı yaklaşık 550 °C sıcaklıkta pik noktasına ulaştıktan sonra ağırlık artışı giderek azalmaya başlamıştır. Daha sonra ise ağırlık artışı değerleri sabitlenme eğilimine girmiştir. Buradan anlaşılmaktadır ki, E-Cu tozları oksitlenmeye 800 °C boyunca sürekli olarak devam etmekte ve dakikada meydana gelen ağırlık artışı miktarı azalsa bile 0'dan yüksek olarak ortaya çıkmıştır. Halbuki, Cu-Ni-30, E-Cu-Ni-60 ve E-Cu-Ni-90 tozlarda oksitlenme test sonuna varılmadan sonlanmakta ve oksitlenme durma noktasına gelmektedir.

Literatür incelendiğinde, bakır tozları üzerine akımsız nikel kaplama işlemi uygulanarak elde edilen bimetalik tozların oksidasyon direnci ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamasına karşın, akımsız nikel kaplama yöntemi bütünleşik malzeme yüzeyleri üzerine uygulanmıştır [21-23]. Diğer yandan, nikel metalinin oksitlenme eğiliminin bakır metaline göre daha yüksek sıcaklıklarda başladığı ve kaplama kalınlığına göre oksitlenmeden kaynaklanan ağırlık artışı değerinin 20 kata kadar azaltıldığı bildirilmiştir [24]. Ancak, bütünleşik malzemelerin sunduğu yüzey alanı büyüklüğünün parçacık halindeki tozlarınkinden kat be kat düşük olacağı aşikardır. Bu yüzden, akımsız nikel tabakasının tozlar üzerinde elde edilmesi halinde, toz halindeki parçacıkların devasa yüzey alanı oluşturmamasından dolayı ısıya maruz kalan alanın artışı, bütünleşik malzemelerde sağlanan oksidasyon direnci artışına eş değer olamayacağı, daha düşük olacağı açıktır. Yüzey alanı ile ilişkili olarak gerçekleştirilen oksidasyon direnci çalışmalarında elde edilen sonuçlar bu durumu desteklemektedir [25].



Şekil. 6. Çalışmada üretilen tozların TGA analiz sonuçları; sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşen (a) % ve (b) spesifik (mg/dk) ağırlık değişimi eğrileri

#### 4 Sonuçlar

Bu çalışmada, geri dönüşüm ile metal tozu üretim yöntemlerinden biri olan elektroliz yöntemi ile elektrolitik bakır tozlarının üretimini takiben, elde edilen elektrolitik bakır tozları üzerine farklı işlem süreleri uygulanarak akımsız nikel kaplama işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanarak;

-Dentritik morfolojiye sahip bakır parçacıklar başarıyla üretilerek farklı kaplama sürelerinde akımsız nikel kaplama işlemleri uygulanmış ve dentritik bakır tozları üzerinde nikel kaplama tabakası elde edilmiştir.

-Elde edilen nikel kaplama tabakası nano nikel parçacıkların indirgenmesi ile elde edilmiş, artan kaplama sürelerinde yüzeylere yalnızca tutunarak birikmiş nano nikel parçacıkların varlığı tespit edilmiştir.

-Nano nikel parçacıkların topaklanarak birikinti oluşturması ile yüzey pürüzlüğünün artması sonucu kaplama süresinin artışı ile özgül yüzey alanı değerleri dentritik bakır tozlarına göre %20 artış göstermiştir.

-Akımsız nikel kaplama tabakası sayesinde nikel nano parçacıkların oksidasyon direncinin bakıra göre yüksek olması sayesinde, oksidasyon ile meydana gelen kütle artışı değerleri yaklaşık %27'den %20'ye düşürülmüştür.

-Akımsız nikel kaplama tabakası, dentritik bakır tozlarının ortalama boyutunu yaklaşık 1 µm mertebesinde yükseltmiştir.

#### Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

#### Benzerlik oranı (iThenticate): %5

#### Kaynaklar

- [1] P. Angelo, R. Subramanian and B. Ravisankar, Powder metallurgy: science, technology and applications, PHI Learning Pvt. Ltd., New Delhi, 2022.
- [2] F. Chang, M. Xiao, R. Miao, Y. Liu, M. Ren, Z. Jia, D. Han, Y. Yuan, Z. Bai and L. Yang, Copper-based catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction to multicarbon products, *Electrochemical Energy Reviews*, 5 (3), 1-35, 2022. <https://doi.org/10.1007/s41918-022-00139-5>.
- [3] J. Choi, M.J. Kim, S.H. Ahn, I. Choi, J.H. Jang, Y.S. Ham, J.J. Kim and S.-K. Kim, Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to CO on dendritic Ag–Cu electrocatalysts prepared by electrodeposition, *Chemical Engineering Journal*, 299, 37-44, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.037>.
- [4] S. Vorotilo, P.A. Loginov, A.Y. Churyumov, A.S. Prosviryakov, M.Y. Bychkova, S.I. Rupasov, A.S. Orekhov, P.V. Kiryukhantsev-Korneev and E.A. Levashov, Manufacturing of conductive, wear-resistant nanoreinforced Cu-Ti alloys using partially oxidized electrolytic copper powder, *Nanomaterials*, 10 (7), 1261, 2020. <https://doi.org/10.3390/nano10071261>.
- [5] M. Winnicki, A. Baszczuk, M. Jasiorski and A. Małachowska, Corrosion resistance of copper coatings deposited by cold spraying, *Journal of Thermal Spray*

- Technology, 26, 1935-1946, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0646-2>.
- [6] M. Pavlović, M. Gligorić, V. Čosović, V. Bojanić, M. Tomić and M. Pavlović, Electrical Conductivity of the electrodeposited copper powder filled lignocellulosic composites, *Contemporary Materials*, 5 (2), 203-211, 2014. <https://doi.org/10.7251/COMEN1402203P>.
- [7] Y. Zhou, Y. Li, Y. Chen and M. Zhu, Life model of the electrochemical migration failure of printed circuit boards under NaCl solution, *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 19 (4), 622-629, 2019. <https://doi.org/10.1109/TDMR.2019.2938010>.
- [8] C.R. Thurber, Y.H. Ahmad, M.C. Calhoun, A. Al-Shenawa, N. D'Souza, A. Mohamed and T.D. Golden, Metal matrix composite coatings of cupronickel embedded with nanoplatelets for improved corrosion resistant properties, *International Journal of Corrosion*, 5250713, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/5250713>.
- [9] A.D. Pingale, S.U. Belgamwar and J.S. Rathore, Synthesis and characterization of Cu–Ni/Gr nanocomposite coatings by electro-co-deposition method: effect of current density, *Bulletin of Materials Science*, 43, 1-9, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-2031-x>.
- [10] A.D. Pingale, A. Owhal, S.U. Belgamwar and J.S. Rathore, Electro-codeposition and properties of Cu–Ni-MWCNTs composite coatings, *Transactions of the IMF*, 99 (3), 126-132, 2021. <https://doi.org/10.1080/00202967.2021.1861848>.
- [11] S.M. Uddin, T. Mahmud, C. Wolf, C. Glanz, I. Kolaric, C. Volkmer, H. Höller, U. Wienecke, S. Roth and H.-J. Fecht, Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites, *Composites Science and Technology*, 70 (16), 2253-2257, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.07.012>.
- [12] C. Vincent, J.-F. Silvain, J.-M. Heintz and N. Chandra, Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73 (3), 499-504, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.11.033>.
- [13] T. Varol, O. Güler, S.B. Akçay and O. Çuvalcı, Enhancement of electrical and thermal conductivity of low-cost novel Cu–Ag alloys prepared by hot-pressing and electroless plating from recycled electrolytic copper powders, *Materials Chemistry and Physics*, 281, 125892, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125892>.
- [14] T. Varol, O. Güler, S.B. Akçay and H.C. Aksa, The effect of silver coated copper particle content on the properties of novel Cu-Ag alloys prepared by hot pressing method, *Powder Technology*, 384, 236-246, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.02.020>.
- [15] H.S. Tekce, D. Kumlutas and I.H. Tavman, Effect of particle shape on thermal conductivity of copper reinforced polymer composites, *Journal of Reinforced*

- Plastics and Composites, 26 (1), 113-121, 2007.  
<https://doi.org/10.1177/0731684407072522>.
- [16] A.K. Yadav, S. Banerjee, R. Kumar, K.K. Kar, J. Ramkumar, K. Dasgupta, Mechanical analysis of nickel particle-coated carbon fiber-reinforced epoxy composites for advanced structural applications, ACS Applied Nano Materials, 1 (8), 4332-4339, 2018.  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01193>.
- [17] M. Pavlović, L.J. Pavlovic, V.M. Maksimović, N.D. Nikolić, K.I. Popov, Characterization and morphology of copper powder particles as a function of different electrolytic regimes, International Journal of Electrochemical Science 5 (12), 1862-1878, 2010.
- [18] Q. Bao, Y. Yang, X. Wen, L. Guo, Z. Guo, The preparation of spherical metal powders using the high-temperature remelting spheroidization technology, Materials & Design, 199, 109382, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109382>.
- [19] Y.-J. Yim, K.Y. Rhee, S.-J. Park, Influence of electroless nickel-plating on fracture toughness of pitch-based carbon fibre reinforced composites, Composites Part B: Engineering, 76, 286-291, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.01.052>.
- [20] O. Güler, T. Varol, Ü. Alver, A. Çanakçı, The effect of flake-like morphology on the coating properties of silver coated copper particles fabricated by electroless plating, Journal of Alloys and Compounds, 782, 679-688, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.229>.
- [21] S. Yae, K. Ito, T. Hamada, N. Fukumuro, H. Matsuda, Electroless deposition of pure nickel films from a simple solution consisting of nickel acetate and hydrazine, Plating & Surface Finishing, 92 (4), 58-61, 2005.
- [22] Z. Liu, W. Gao, The effect of substrate on the electroless nickel plating of Mg and Mg alloys, Surface and Coatings Technology, 200 (11), 3553-3560, 2006.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.001>.
- [23] S. Haag, M. Burgard, B. Ernst, Pure nickel coating on a mesoporous alumina membrane: preparation by electroless plating and characterization, Surface and Coatings Technology, 201 (6), 2166-2173, 2006.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.03.023>.
- [24] U. Aniekwe, T. Utigard, High-temperature oxidation of nickel-plated copper vs pure copper, Canadian Metallurgical Quarterly, 38 (4), 277-281, 1999.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-4433\(99\)00021-X](https://doi.org/10.1016/S0008-4433(99)00021-X).
- [25] D. Serafin, W.J. Nowak, B. Wierzba, The effect of surface preparation on high temperature oxidation of Ni, Cu and Ni-Cu alloy, Applied Surface Science, 476, 442-451, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.122>.

