



Farklı İş Çevrimlerinde Akımlı Yöntemle Üretilen Ni-P-GO Kaplamaların Özelliklerinin İncelenmesi

Gizem Cihangir^{1*}, Kubilay Kılıççı², Sezer Tan³, Hasan Algül⁴, Mehmet Uysal⁵, Ahmet Alp⁶

^{1*} Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, gizmocihangir@hotmail.com

² Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, kfurkankilic@gmail.com

³ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, sezertan@sakarya.edu.tr

⁴ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, halgul@sakarya.edu.tr

⁵ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, mehmetu@sakarya.edu.tr

⁶ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, alp@sakarya.edu.tr

(1st International Conference on Engineering, Natural and Social Sciences ICENSOS 2022, December 20 - 23, 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1222987)

ATIF/REFERENCE: Cihangir, G., Kılıççı, K., Tan, S., Algül, H., Uysal, M. & Alp, A. (2022). Farklı İş Çevrimlerinde Akımlı Yöntemle Üretilen Ni-P-GO Kaplamaların Özelliklerinin İncelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (45), 135-139.

Öz

Gelişen teknoloji günümüz şartlarında farklı malzeme yapıları kullanma gereksiniminde beraberinde getirmiştir. Malzeme üzerinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar malzemelerde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Farklı mühendislik disiplinleri bu konular üzerinde çalışmaktadır. Malzemede bozulmalar yüzeyde başlar. Yüzeyi iyi olan bir malzemede gerek korozyon gerekse aşınma direnci oldukça yüksek olur. Yüzey özelliklerini geliştirmenin en makul yollarından birisi de kaplama uygulamasıdır. Kaplanan yüzey, kaplandığı metalden çok daha iyi özelliklere sahip olabilir. Uzun yıllar boyunca bu amaç için krom (Cr) kaplamalar tercih edilmiştir. Ancak çevreci yaklaşımların ön plana çıkması ile krom kaplamalara alternatif olarak elektrolitik kaplamalar oldukça başarılı bir şekilde geliştirilmiş ve uygulanmaya başlanmıştır. Bu çalışmada oksidasyon direnci düşük olan çeliğin yüzeyi akımlı yöntemle Ni-P-GO kaplanmış ve elektrokimyasal özelliği başta olmak üzere inceleme yapılmıştır. GO son yıllarda oldukça popüler olan katı yağlayıcıların başında gelmektedir. Bu çalışmada Ni-P alaşım matrisine ilave edilerek oldukça iyi bir şekilde korozyon oranı değeri (yaklaşık 10 mpy'e kadar) elde edilmiştir. Farklı iş çevrimlerinde uygulama yapılmıştır ve Ton süresinin artmasıyla birlikte tane boyutu yaklaşık olarak 28 nm'e kadar düşmüştür.

Anahtar Kelimeler: Akımlı Kaplama, Nikel Kaplama, Kompozit, Korozyon Oranı, Yüzey Morfolojisi

Investigation of the Properties of Ni-P-GO Coatings Produced by Electrodeposition Method in Different Duty Cycles

Abstract

Developing technology has brought with it the need to use different material structures in today's conditions. Electrochemical reactions occurring on the material create negative effects on the materials. Different engineering disciplines are working on these issues. Deterioration in the material starts on the surface. In a material with a good surface, both corrosion and wear resistance will be quite high. One of the most reasonable ways to improve surface properties is coating application. The coated surface can have much better properties than the metal it is coated on. For many years, chrome (Cr) coatings have been preferred for this purpose. However, with the prominence of environmentalist approaches, electrolytic coatings have been successfully developed and started to be applied as an alternative to chrome coatings. In this study, the steel surface with low oxidation resistance was coated with Ni-P-GO using the current method and the electrochemical properties were examined. GO is one of the most popular solid lubricants in recent years. In this study, a very good corrosion rate value (up to about 10 mpy) was obtained by adding Ni-P to the alloy matrix. It was applied in different work cycles and the grain size decreased to approximately 28 nm with the increase of Ton time.

Keywords: Electrodeposition Coating, Nickel Coating, Composite, Corrosion Rate, Surface Morphology

1. Giriş

Günümüzde korozyon, aşınma ve kopma nedeniyle çok fazla malzeme kaybı olup bunun bir sonucu olarak malzeme bozulması ekonomik açıdan büyük kayıplar ortaya çıkarmaktadır. Bu kayıpları önlemek günümüz mühendislerinin en büyük araştırma alanlarından. Farklı disiplinler bir araya gelerek farklı düşünceler ortaya çıkarmaktadır. Yeni bir malzeme üretmeden var olan malzemeye farklı özellikler katmak oldukça makul bir çözüm yöntemidir. Malzemede korozyon ve çatlaklar yüzeyde başlar ve malzeme kaybına varacak şekilde sonuçlar ortaya çıkarabilir. Yüzey mühendisliği bu alanda oldukça farklı çalışmalar ortaya koymaktadır. Uzunca bir süre yüzey özelliklerini geliştirmek amacı ile krom (Cr) kaplamalar oldukça verimli bir şekilde kullanılmıştır. Ancak çevresel faktörler ve insan sağlığı açısından üretim süreci oldukça tehlikelidir ve kullanımı kısıtlanmıştır (Ratnal & Dhakate, 2021).

“Akımsız kaplama elektrik enerjisi kullanmadan bir indirgeme maddesi içeren sulu bir çözeltiden metalik iyonun katalitik olarak indirgenip metalin yüzeyde biriktirilmesine dayanan kimyasal indirgeme işlemidir.” (Venkatakrishnan et al., 2014). Daha homojen kaplama kalınlığı elde etmek için kullanılır. Akımlı kaplama ise akımsız kaplamaya göre daha yaygın kullanılmaktadır. Yaklaşık 50-60°C gibi düşük sıcaklıklarda, düşük maliyetle ve daha kısa sürede daha kalın kaplama tabakası elde edilir. Bir diğer avantajı ise akımın yoğunluğu ve verilen kesikli akım ilave bir parametre olarak kullanılabilir (Tan et al., 2023). Hem anodik hem katodik olmak üzere birçok malzeme akımlı kaplama ile kompozit kaplanabilir (Walsh et al., 2020) “ Ana matris bir metal, alaşım, seramik veya polimer olup parçacıklar küresel, köşeli, plaka benzeri, tabakalı veya çekirdek kabuğu gibi olabilmektedir. Ayrıca boyutları milimetreden birkaç nm'ye kadar değişiklik gösterebilir” (Walsh, 2019).

Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olup, yüksek oksidasyon direnci sergilediğinden ayrıca diğer metallerle alaşımlandırılabilme kabiliyeti yüksek olduğundan nikel, kompozit kaplamalarda matris olarak yaygınca kullanılmaktadır. Aynı zamanda nikel (Ni) tane büyümesini ve tanelerin elektro kristalizasyonunu azaltıp önemli ölçüde bir yapışma sağlamaktadır (Lanzutti et al., 2019; Tan et al., 2023). Nikel bazlı kaplamalardan nikel-fosfor (Ni-P) alaşımının sergilediği karakteristik özellikleri; olgun imalat süreci ve kontrol edilebilir kaplama performansı ve nedeniyle kaplama sektöründe sıkça olarak uygulanmaktadır (Lee & Wu, 2017; ZHOU et al., 2018). Ni-P alaşım kaplamalarında yüksek sertlik iyi korozyon direnci ve aşınma direnci sergiler (Pillai et al., 2012)..

Grafen hegzagonal kafes yapısına sahip olup, kafes içerisinde tek karbon atomu katmanları olması sebebiyle iyi bir katı yağlayıcıdır. Ortam sıcaklığında yüksek elektron hareketi dolayısıyla çok yüksek ısı ve elektrik iletkenliği vardır (Szeptycka et al., 2016). Bu avantajlarından ötürü grafen kompozit takviye olarak kaplamalara ilave edilir. Metal matris içerisine takviye edilen grafen mükemmel bir aşınma ve korozyon davranışı sergileyebilir. Bu özelliklerin sergilenebilmesi grafenin çözelti içerisinde etkili bir biçimde homojen olarak dağıtılması ile doğru orantılıdır. Uysal ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Ni-W-TiO₂ kaplama çözeltisinin içerisine grafen oksit (GO) takviye etmiş ve sürtünme katsayısında önemli ölçüde düşüş meydana geldiğini iddia etmişlerdir (0,6'dan 0,2'ye) (Uysal et al., 2021).

Kesikli akım (PC) kaplama teknolojilerinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Verilen akımın yoğunluğu düşük olduğunda daha büyük taneler gözlenmektedir. Yüksek akımda ise iyon derişiminin hızlı bir şekilde düşmesi pürüzlü yüzey oluşumuna neden olur. Kristalin tane boyutu alaşımın kimyası, yüzeydeki parçacıkların dağılımı, kontrolü, gelişmiş toz morfolojisi, iyi sertlik ve iyi aşınma direnci avantajlarına sahip kesikli akım kullanmak kontrol edilebilir bir üretim süreci sunduğundan oldukça kullanışlıdır (Singh et al., 2018).

Bu çalışmada, kesikli akım ile farklı çevrim döngülerinde Ni-P-GO kaplama elde edilecek olup, düşük korozyon direncine sahip çeliği en uygun koşullarda korozyon direncini geliştirmek hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada 1040 çeliği üzerine Ni-P-GO kompozit kaplama akımlı yöntemle uygulanmıştır. Akımlı kaplamada 3 farklı yöntem mevcuttur. Kesikli akım, ters-kesikli akım ve doğrudan akım bu yöntemin farklı alternatifleridir. Bu çalışmada tercih edilen yöntem kesikli akım yöntemidir. Kaplama süreci başlıca 3 temel aşamadan oluşmaktadır. İlk işlem kaplama öncesi yüzey hazırlama işlemidir. Kaplanacak malzeme (altlık) yüzeyi ilk olarak oksit tabakasından giderilmesi amacı ile sırasıyla 120-240-400-600-800-1000-1200'lük SiC zımpara kağıtları ile zımparalandı. Sonrasında hava ile temas eden yüzeylerin oksit tabakasının giderilmesi amacı ile 1M'lık hidroklorik asit (HCl) ile dağıldı. İkinci aşamada ise bileşimi tablo 1'de verilen akımlı kaplama banyosuna daldırılarak yaklaşık olarak 40 dakika boyunca kaplama işlemi gerçekleştirildi. Üçüncü aşamada ise kaplama işlemi sonrasında elde edilen numunenin mekanik ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi için karakterizasyon aşamasına geçildi.

Tablo 1. Akımlı Ni-P-GO kompozit kaplama banyosu

Kimyasal	Miktar
NiSO ₄	0,65M
NiCl ₂	0,75M
H ₃ PO ₃	0,1M
H ₃ BO ₃	0,15M
NaCl	2M
Çalışma Şartları	
Süre	40 dakika
Sıcaklık	60
pH	5
Akım yoğunluğu	1,2 A/dm ²
İş çevrimi	Ton:50, Toff:50

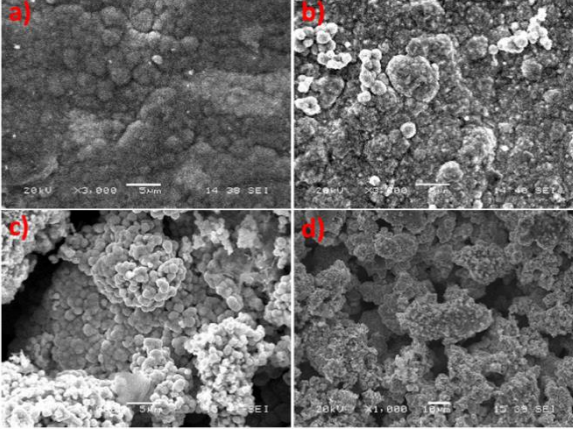
Tablo 2. Akımlı Ni-P-GO kompozit kaplamaların üretim parametreleri.

Numune	İş Çevrimi (Ton-Toff)
G1	20-80
G2	50-50
G3	60-40
G4	80-20

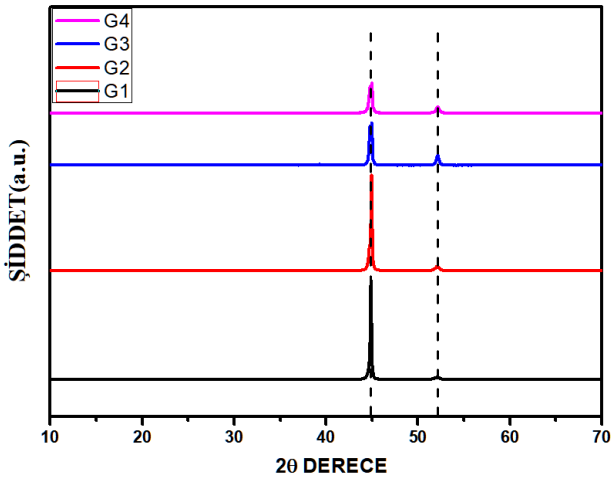
Üretilen kaplamaların yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Oluşan faz yapılarını incelemek için X-Işımları Kırınımı (XRD) analizi yapıldı. Bu analizden çıkan sonuçlar ile Scherrer Formülü kullanılarak tane boyut analizi yapıldı. Kaplama tabakasında ki elementleri belirlemek için enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizi yapıldı. Kaplamaların

elektrokimyasal özelliklerini belirlemek amacı ile %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde tafel polarizasyon analizi yapıldı. Karşıt elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE), çalışma elektrotu olarak ise kaplanan numune kullanılmıştır.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma



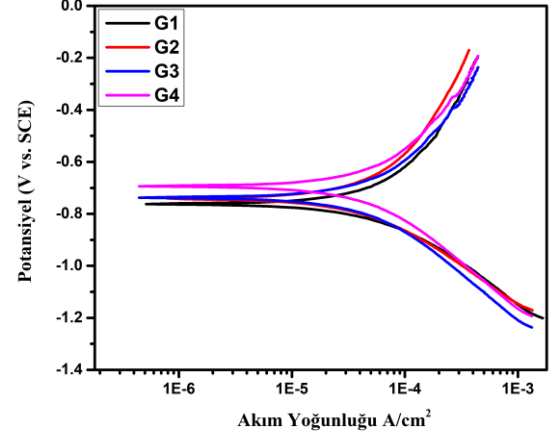
Şekil 1. Farklı iş çevrimlerinde a)20-80, b)50-50, c)60-40, d)80-20 üretilen Ni-P-GO kaplamalara ait yüzey görüntüleri.



Şekil 2. Farklı iş çevrimlerinde akımlı yöntemle üretilen Ni-P-GO kaplamaların XRD analizleri.

Tablo 3. Akımlı yöntemle üretilen Ni-P-GO kompozit kaplamalara ait farklı iş çevrimlerinde üretilen kaplamaların tane boyutu.

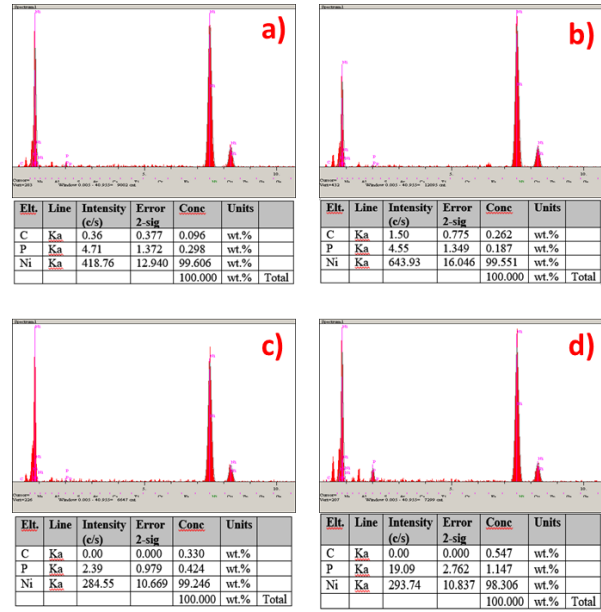
Numune	Tane Boyutu
G1	49.04nm
G2	42.95nm
G3	30.53nm
G4	28.20nm



Şekil 3. Farklı iş çevrimlerinde akımlı yöntemle üretilen Ni-P-GO kompozit kaplamalara ait tafel polarizasyon eğrileri.

Tablo 4. Akımlı yöntemle üretilen Ni-P-GO kompozit kaplamalara ait farklı iş çevrimlerinde üretilen kaplamaların mpy(inç/yıl) cinsinden korozyon oranları tablosu.

Numune	Korozyon Oranı(mpy)
G1	19.63
G2	16.41
G3	15.94
G4	10.23



Şekil 4. Farklı iş çevrimlerinde a)20-80, b)50-50, c)60-40, d)80-20 üretilen Ni-P-GO kaplamalara ait EDS analizleri

3.2. Tartışma

Şekil 1. Akımlı yöntemle üretilen Ni-P-GO kaplamalara ait yüzey görüntülerini göstermektedir. Düşük iş çevriminde GO partiküllerinin sisteme az miktarda girmesi sebebiyle alt tabaka oldukça düz bir Ni-P yapısı içermektedir. Ni-P alaşımı literatürle

uyumlu bir biçimde nodüler yapıya sahiptir ve açık bir biçimde SEM görüntülerinde görülmektedir. Artan GO oranı daha fazla nodüler yapının oluşumunu sağlamıştır. Kısmi öbeklenmelerin sebebi GO ilavesidir. Bulunduğu noktada çok fazla çekirdekleyici alan oluşturmasından ötürü nikel taneleri GO partiküllerinin etrafında birikmiştir. GO, Ni-P alaşım matrisi ile birleştiğinde kaplamanın küresel morfoloji sergilediği görülmektedir.

Şekil 2. Akımlı Ni-P-GO kompozit kaplamalara ait farklı iş çevrimlerinde üretilen X-ışınları difraktometresi (XRD) grafiğini göstermektedir. İş çevrimi oranının artmasıyla birlikte $2\theta=44^\circ$ 'deki pik şiddetinde gözle görülür biçimde azalma görülmektedir. Bunun sebebi yapısal olarak grafenin kaplama tabakasına daha fazla girmesidir. Hacimce artan GO oranı yapının kristalin halden dönüşüme başladığını göstermektedir. Aynı zamanda P oranı $2\theta=44^\circ$ 'deki pikin şiddetinin azalmasının ana sebeplerinden biridir. Artan iş çevrimiyle birlikte artan fosfor (P) oranı yapının kristal halden amorf hale gelmesine neden olmaktadır.

Tablo 3. Akımlı Ni-P-GO kaplamalara ait tane boyut analizini göstermektedir. Tane boyutu değerleri Scherrer formülasyonu kullanılarak elde edilmiştir. Artan iş çevrimi ile tane boyutu küçülme eğilimindedir. Bunun sebebi ise daha fazla çekirdekleyici alanın artan iş çevrimiyle birlikte meydana gelmesidir. Bu durumlarda tane oluşum hızı tane büyüme hızından büyüktür.

Şekil 3. Akımlı yöntemle üretilen Ni-P-GO kaplamalara ait potansiyodinamik polarizasyon(tafel) eğrilerini göstermektedir. Numuneler %3,5 NaCl tuzu içeren çözeltiye daldırılmış ve şekil x.'deki sonuçlar elde edilmiştir. G4 numunesi en düşük akım ve en yüksek potansiyel değerlerine sahiptir. Bu durumun bir sonucu olarak en iyi korozyon direncine sahip olan numune yine G4 numunesidir. Korozyon oranları tablo 4'te gösterildiği gibi G1,G2,G3,G4 numuneleri için sırasıyla 19,63, 16,41, 15,94, 10,23 mpy olarak hesaplanmıştır. GO miktarı artan çevrim döngüsü ile kaplama tabakasına hacimce daha fazla oranda girmiştir. Kaplama tabakasında meydana gelen çatlaklar 2 şekilde doldurulur. Birincisi korozif anyon olan klor (Cl-) iyonu diğeri ise GO levhalarıdır. Daha fazla miktarda kaplama tabakasına giren GO klor iyonları aktive olmadan önce boşlukları doldurur ve Cl- iyonlarının atak yapabileceği boşluk sayısını önemli ölçüde azaltır. Bu durum korozyon direncinin artmasına yol açmaktadır (Aal et al., 2009). Liu ve arkadaşları yaptıkları Ni-Co-P/GO çalışmasında Ni-Co-P matrisine GO ilave etmiş ve korozyon direncinin önemli ölçüde arttığını göstermişlerdir(Liu et al., 2019).

Şekil 4. Farklı iş çevrimlerinde akımlı yöntemle üretilen Ni-P-GO kompozit kaplamalara ait EDS analizlerini göstermektedir. Artan iş çevrimlerinde kaplama tabakasına giren GO oranı artmıştır. EDS analizlerinde çıkan karbon (C) oranı bunu ispatlamaktadır.

4.Sonuç

Artan Ton süresi ile yüzey morfolojisinden ve tane boyut analizinden anlaşılacağı üzere tane boyutunda küçülme meydana gelmiştir.

Ton süresinin artması ile XRD analizi sonucuna göre yapısal dönüşüm meydana gelmektedir ve kristalin-amorf dönüşümü gerçekleşmektedir.

Korozyon oranları artan Ton süresi düşmektedir. Bunun sebebi yapıya giren GO miktarının artan Ton süresi ile birlikte artmasıdır. GO ilavesi kaplama tabakasında meydana gelen

çatlakları doldurur ve Cl⁻ iyon atağını durdurucu yönde malzemeyi korur.

KAYNAKÇA

- Aal, A. A., El-Sheikh, S. M., & Ahmed, Y. M. Z. (2009). Electrodeposited composite coating of Ni-W-P with nano-sized rod- and spherical-shaped SiC particles. *Materials Research Bulletin*, 44(1), 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.03.008>
- Lanzutti, A., Lekka, M., de Leitenburg, C., & Fedrizzi, L. (2019). Effect of pulse current on wear behavior of Ni matrix micro- and nano-SiC composite coatings at room and elevated temperature. *Tribology International*, 132(June 2018), 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.12.011>
- Lee, H. Bin, & Wu, M. Y. (2017). Electrodeposited nickel-phosphorous (Ni-P) alloy coating: An in-depth study of its preparation. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 48(10), 4667–4680. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4201-z>
- Liu, C., Wei, D., Huang, X., Mai, Y., Zhang, L., & Jie, X. (2019). Electrodeposition of Co-Ni-P/graphene oxide composite coating with enhanced wear and corrosion resistance. *Journal of Materials Research*, 34(10), 1726–1733. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.15>
- Pillai, A. M., Rajendra, A., & Sharma, A. K. (2012). Electrodeposited nickel-phosphorous (Ni-P) alloy coating: An in-depth study of its preparation. *Journal of Coatings Technology and Research*, 9(6), 785–797. <https://doi.org/10.1007/s11998-012-9411-0>
- Ratnalu, G. V., & Dhakate, R. (2021). Human health hazard evaluation with reference to chromium (Cr+3 and Cr+6) in groundwater of Bengaluru Metropolitan City, South India. *Arabian Journal of Geosciences*, 14(23). <https://doi.org/10.1007/s12517-021-08671-2>
- Singh, S., Samanta, S., Das, A. K., & Sahoo, R. R. (2018). Tribological investigation of Ni-graphene oxide composite coating produced by pulsed electrodeposition. *Surfaces and Interfaces*, 12(May), 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2018.05.001>
- Szeptycka, B., Gajewska-Midzialek, A., & Babul, T. (2016). Electrodeposition and Corrosion Resistance of Ni-Graphene Composite Coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25(8), 3134–3138. <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2009-4>
- Tan, S., Algül, H., Kiliçaslan, E., Alp, A., Akbulut, H., & Uysal, M. (2023). Effect of pulse current on wear behavior of Ni matrix micro- and nano-SiC composite coatings at room and elevated temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 656(PA), 130345. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130345>
- Uysal, M., Algül, H., Duru, E., Kahraman, Y., Alp, A., & Akbulut, H. (2021). Tribological properties of Ni-W-TiO₂-GO composites produced by ultrasonically-assisted pulse electroco-deposition. *Surface and Coatings Technology*, 410(November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126942>
- Venkatakrishnan, P. G., Nazirudeen, S. S. M., & Narayanan, T. S. N. S. (2014). Human health hazard evaluation with reference to chromium (Cr+3 and Cr+6) in groundwater of Bengaluru Metropolitan c, South India. *Applied Mechanics and Materials*, 592–594, 385–390. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.592-594.385>

- Walsh, F. C. (2019). Modern developments in electrodes for electrochemical technology and the role of surface finishing. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 97(1), 28–42. <https://doi.org/10.1080/00202967.2019.1551277>
- Walsh, F. C., Wang, S., & Zhou, N. (2020). The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges. *Current Opinion in Electrochemistry*, 20(February), 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.01.011>
- ZHOU, H. hui, LIAO, Z. wei, FANG, C. xu, LI, H. xin, FENG, B., XU, S., CAO, G. fei, & KUANG, Y. fei. (2018). Pulse electroplating of Ni-W-P coating and its anti-corrosion performance. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 28(1), 88–95. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64641-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64641-2)