



Akımsız Kaplama Yöntemi ile Üretilmiş Grafen Takviyeli Gümüş Matrisli Nanokompozitlerin Yapısal Özelliklerine Banyo Bileşiminin Etkisi

Effect of Bath Composition on Structural Properties of Graphene Reinforcement Silver Matrix produced by Electroless Deposition

Ramazan Karshoğlu*¹

Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, 06010, Ankara, TURKEY

Başvuru/Received: 13/03/2019

Kabul/Accepted: 18/05/2019

Son Versiyon/Final Version: 30/06/2019

Öz

Bu çalışmada akımsız kaplama yöntemi ile bakır altlıklar üzerine Gümüş (Ag) ve Grafen (Gr) takviyeli Ag matrisli nanokompozit kaplanmıştır. Ag kaplama banyoları içerisine farklı oranlarda Gr ilave edilerek Gr oranının mikro yapı ve mekanik özelliklere etkileri incelenmiştir. Ag ve Ag-Gr nanokompozit kaplamaların yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), Elektron dağılımlı X-ışınları spektrometresi (EDS), Raman ve X ışınları dağılım spektrometresi (XRD) yardımı ile mekanik özellikleri ise mikrosertlik yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Kaplama banyosuna Gr ilavesi belirgin bir şekilde matris mikroyapısını değiştirmiş ve yüzey sertliğini artırmıştır. En yüksek sertlik değeri banyo bileşimine 0.5 g/l Gr ilavesi ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler

“Akımsız Kaplamama, Gümüş, Grafen, Nanokompozit”

Abstract

In this study, Silver (Ag) and Graphene (Gr) reinforcement Ag matrix nanocomposite coated on copper substrate by electroless coating method. Different amount of Gr was added to Ag electroless coating electrolyte and effect of Gr amount on microstructure and mechanical properties were investigated. Ag and Ag-Gr nanocomposites structural properties characterized with Scanning Electron Microscope (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman and X-ray Diffractions (XRD). Mechanical properties were measured with microhardness method. Gr addition to electrolyte was strongly affected matrix microstructure and increased hardness value. Highest hardness value was achieved with 0.5 g/l Gr addition to electrolyte.

Key Words

“Electroless Coatings, Silver, Graphene, Nanocomposites”

1. Giriş

Gümüş oda sıcaklığında en düşük elektriksel direnç ve en yüksek iletkenliğe sahip metal olması nedeni ile elektrik ve elektronik uygulamaları için büyük bir potansiyele sahiptir (Chen vd., 2010). Ancak düşük korozyon direnci nedeni ile elektrik ve elektronik sanayinde kullanımını kısıtlamaktadır (Manepalli, Stepniak, Bidstrup-Allen, & Kohl, 1999). Ayrıca Ag, Cu gibi elektrik ve elektronik uygulamalarda kullanılan metallerin sertlik ve akma dayanımları düşüktür. Bu nedenle yapının korozyon direnci, mukavemet ve setlik gibi özelliklerini artırmak için oksit, borür, karbür, karbon allotropları (karbon nanotüp, Grafen vb.) gibi fazlar ilave edilmektedir (Kwon vd., 2007).

Bu fazlar arasında üstün özellikleri ile Grafen (Gr) öne çıkmaktadır. Gr bal peteği şeklindeki kristal yapıda sp^2 karbon bağ yapısına sahip iki boyutlu malzemedir (Whitby, 2014). İki boyutlu yapıya sahip olan Gr gümümüzde nanokompozitler, elektriksel ve optik uygulamalar, kimyasal ve biyolojik sensor gibi bir çok alanda kullanım potansiyelinden dolayı dikkatleri üzerine çekmektedir (Krishnamoorthy, Kim, & Kim, 2013). Özellikle nanokompozit alanında iyi elektriksel, çok yüksek termal iletkenlik, yüksek korozyon direnci, yüksek elastik mukavemet gibi özelliklere sahip olması nedeniyle yüksek bir kullanım potansiyeline sahiptir (Sheng vd., 2015).

Nanokompozit kaplamaların üretimi için birçok üretim yöntemi kullanılmaktadır (Hwang, Toriyama, Sekino, & Niihara, 1998). Bu yöntemler arasında akımsız nanokompozit kaplamalar kolay uygulanabilir olması, homojen kalınlık ve mikroyapı sağlaması nedeni ile büyük bir avantaja sahiptir (Mallory & Hajdu, 1990; Wang, Ye, Ma, & Wang, 2008). Akımsız kaplama metalik tuz komplekslerinin otokatalitik reaksiyonları sonucunda kaplama malzemesinin altlık yüzeyinde birikmesi şeklinde gerçekleşmektedir (He vd., 2014). Nanokompozit kaplamak için kaplama banyosuna nano boyutta ikinci faz partikülleri ilave edilerek birikme esnasında ikinci faz partiküllerinin metal matris içerisine gömülmesi ile oluşur (Daoush, Lim, Mo, Nam, & Hong, 2009).

Bu çalışmada Ag matris içerisine üstün mekanik ve termal özelliklere sahip Gr ile takviye edilerek akımsız kaplama yöntemi ile bakır altlıklar üzerinde nanokompozit olarak biriktirilmiştir. Banyo bileşimine ilave edilen Gr miktarının mikro yapı ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir.

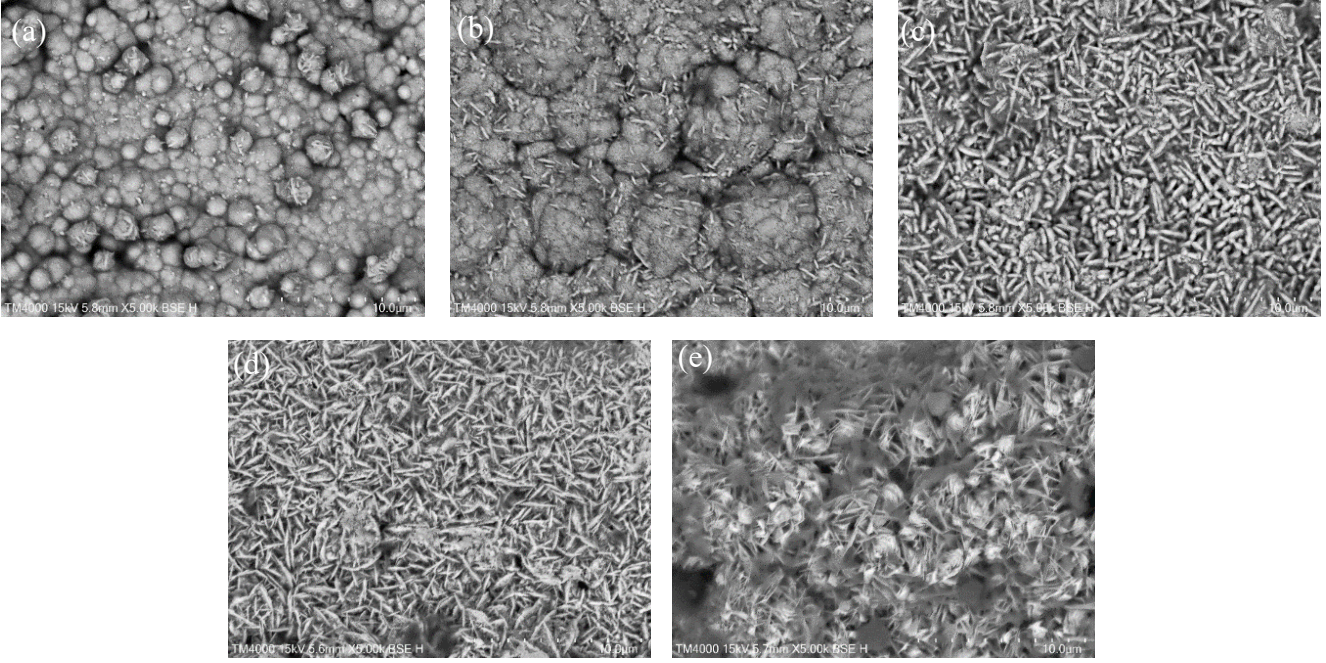
2. Materyal ve Metot

Grafen (Gr) takviyeli Gümüş (Ag) matrisli nanokompozitler akımsız kaplama yöntemi kullanılarak bakır (Cu) altlıklar üzerinde biriktirilmiştir. Kullanılan Cu altlıklar kaplama öncesi sırası ile 180, 320, 600, ve 1200 mesh zımpara ile yüzeyleri mekanik olarak temizlenmiş ve yüzey pürüzlülükleri düşürülmüştür. Mekanik işlem sonrasında Cu altlıklar Aseton ve metanol kullanılarak kimyasal temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyleri mekanik ve kimyasal olarak hazırlanan altlıklar Ag kaplama banyosu içerisine daldırılmıştır. Ag kaplama banyosu 80 g/l gümüş nitrat ($AgNO_3$), 63.6ml/l amonyak çözeltisi (NH_4OH), 445 g/l Rochelle tuzu ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) ve 30 g/l Epsom tuzundan ($MgSO_4$) oluşturulmuştur. Kaplama banyosunda $AgNO_3$ gümüş kaynağı, NH_4OH pH stabilizer, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ redükleyici olarak davranmıştır. Daha sonra banyo bileşimine farklı oranlarda (0.5, 1.0, 2.0 ve 4.0 gr/l) ikinci faz malzemesi olarak Gr ilave edilmiştir. Takviye malzemesi olarak kullanılan Gr 1.5 μm çapındaki ve 3 nm kalınlığında 750 m^2/g yüzey alanına sahiptir. Ayrıca Gr ilave edilen kaplama banyoları kaplama öncesi 45 dakika ultrasonik homojenizatör kullanılarak Gr in banyo içerisine homojen dağılması sağlanmıştır. Kaplama oda sıcaklığında 9-11 pH ta 60 dakika süre ile yapılmıştır. İlave edilen Gr miktarının mikroyapı ve mekanik özelliklere etkileri incelenmiştir.

Üretilen kaplamaların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak yüzey yapıları incelenmiştir. Elektron Dispersive Spektrometresi (EDS) kullanılarak elementel dağılımları belirlenmiştir. EDS analizinde edilen karbon elementinin allotropunu belirlemek ve Gr yapı içerisine yerleştiğini göstermek için kaplama Raman spektrometresi ile 532 nm boyutunda yeşil lazer kullanılmıştır. X-Işınları Difraktometresi (XRD) ile 1.54059 \AA dalga boyunda $Cu_{K\alpha}$ ışını kullanılarak kristal yapısı incelenmiştir. XRD incelemeleri $1^\circ/\text{dakika}$ tarama hızında $20-110^\circ$ (2θ) arasında yapılmıştır. Üretilen kaplamaların mekanik özelliklerini belirlemek amacı ile mikrosertlik yöntemi kullanılmıştır. Mikro sertlik ölçümleri 10 g yük altında 5 saniye süre ile tatbik edilmiştir. Her bir numuneden en az 5 er ölçüm alınıp ortalamaları sertlik değeri olarak alınmıştır. Kaplama kalınlıkları kaplama kalınlığı ölçüm probu kullanılarak yapılmıştır.

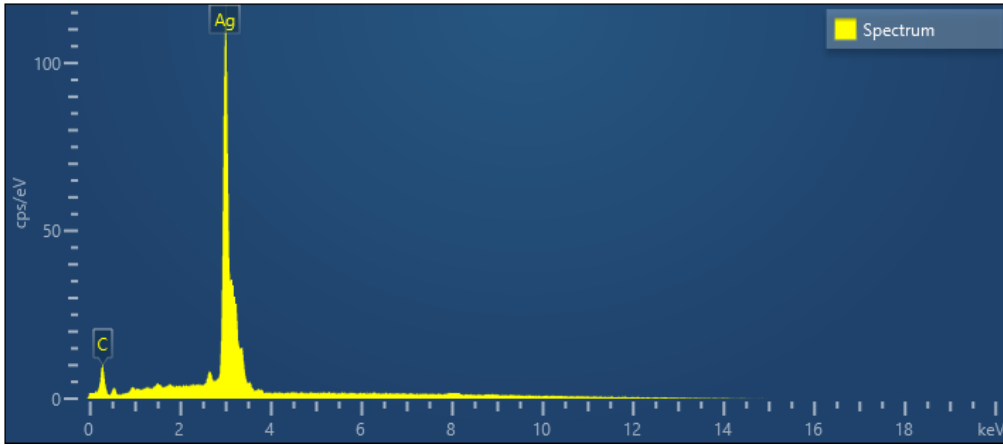
3. Sonuçlar ve Tartışma

Üretilen nanokompozit kaplamaların yüzey yapıları SEM kullanılarak incelenmiştir. Nanokompozit kaplamaların yüzey yapıları Şekil 1 de verilmektedir. Saf Ag kaplama tabakasındaki tanelerin ağırlıklı olarak küresel formda olduğu Şekil 1'a dan açıkça görülmektedir. Banyo bileşimine 0.5 g/l Gr ilavesi ile birlikte küresel tanelerin yanı sıra iğne yapılı tanelerin oluşumları başladığı gözlenmiştir (Şekil 1-b). Banyo bileşimine ilave edilen Gr miktarının 1.0 g/l çıkması ile birlikte yapının tamamen iğnemsiz yapıya dönüştüğü görülmüştür. Bu iğnemsiz yapıların banyo bileşimine 0.5 g/l Gr ilave edilerek üretilen nanokompozit yapılar ile karşılaştırıldığında boy ve çaplarında belirgin artış tespit edilmiştir (Şekil 1-c). Banyo bileşimine ilave edilen Gr miktarının 2.0 g/l çıkması ile birlikte yapı iğnemsiden fleyk (yapraksı) yapıya dönüştüğü Şekil 1-d den açıkça görülmektedir. Banyo bileşimine 4.0 g/l Gr ilavesi nanokompozit tabasında ilave edilen Gr'lerin aglomere olduğu (topaklandığı) görülmüştür (Şekil 1-e).



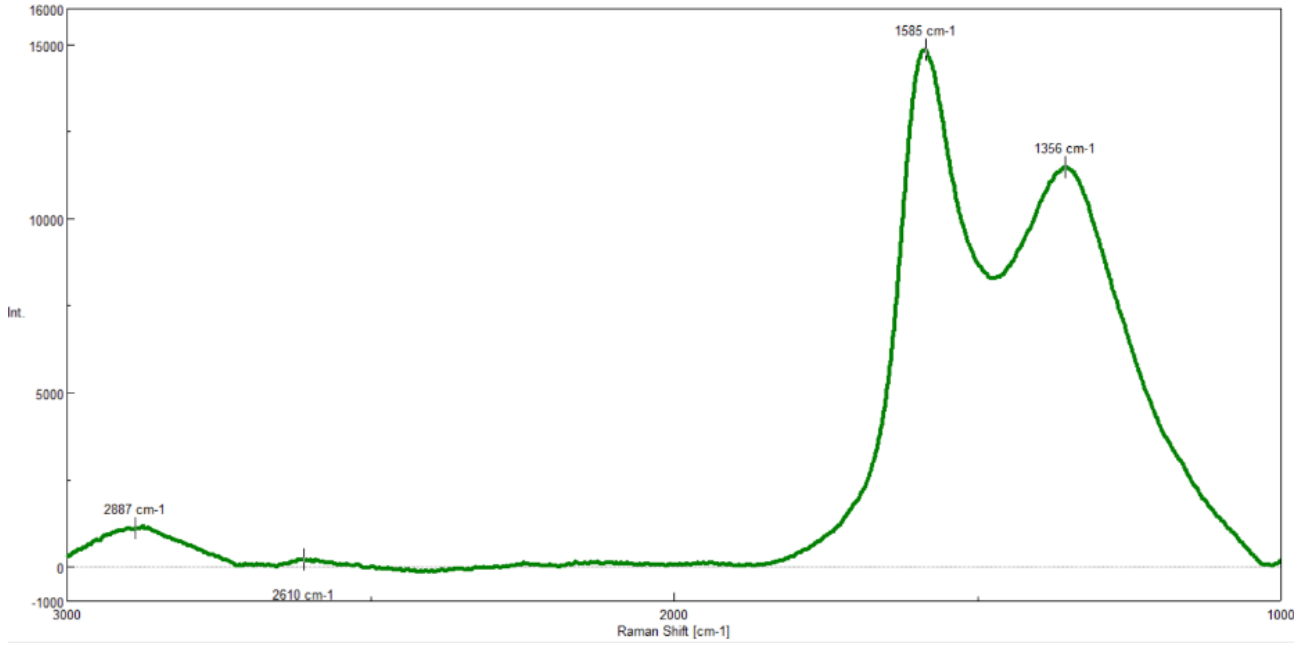
Şekil 1. (a) Saf Ag (b) 0.5 g/l , (c) 1.0 g/l , (d) 2.0 g/l, (e) 4.0 g/l Gr banyo bileşimine eklenerek üretilmiş nanokompozit kaplamaların Yüzey SEM görüntüsü.

Üretilen nanokompozit kaplamaların kimyasal bileşimini (elementel olarak) incelemek için EDS detektörü kullanılmıştır. EDS analizi sonucunda yapıda Ag ve Gr'ten gelen C pikleri görülmüştür. Banyo Bileşimine 1.0 g/l Gr ilave edilerek üretilen kaplama tabakasının EDS analizi Şekil 2'de verilmiştir. Banyo bileşimine ilave edilen Gr miktarının 0.5 g/l den 4.0 g/l artması ile birlikte nanokompozit kaplama tabakasındaki C oranı(%at.) 0.625 ten 5.82 ye çıktığı tespit edilmiştir.



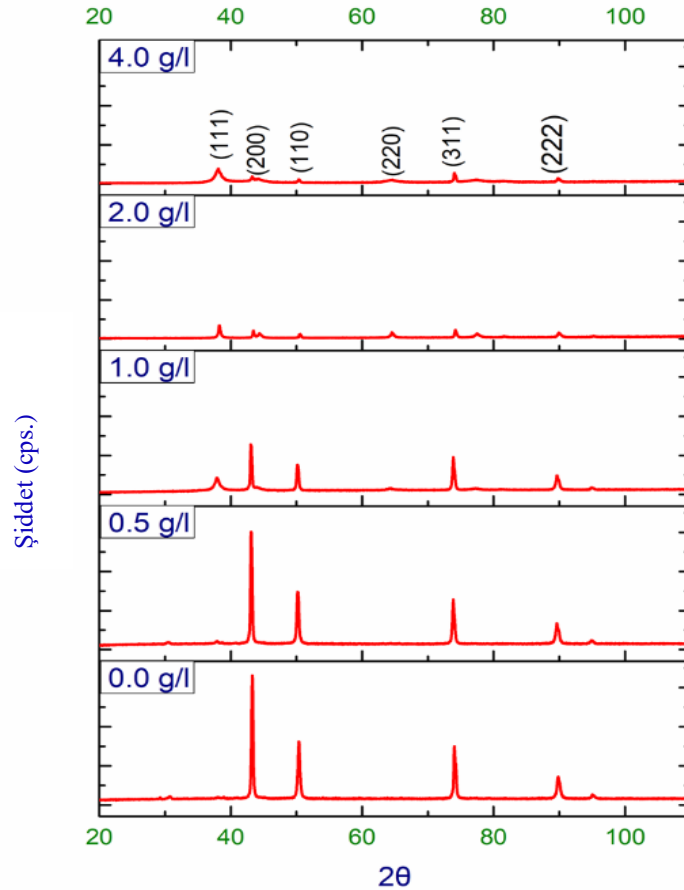
Şekil 2. Banyo Bileşimine 1.0 g/l Gr ilave edilerek üretilen kaplama tabakasının EDS analizi.

Nanokompozit kaplama yüzeyinden elde edilen EDS sonuçlarındaki C elementlerinin Grafen yapısında olup olmadığını tespit edebilmek için Raman analizi yapılmıştır. Şekil 3'te Banyo Bileşimine 2.0 g/l Gr ilave edilerek üretilen nanokompozit kaplama tabakasının Raman analiz sonucu verilmektedir. Diğer banyo bileşimlerinde elde edilen nanokompozit kaplamaların Raman spektrometresi analiz sonuçları benzer olması nedeni ile sadece banyo bileşimine 2.0 g/l Gr ilave edilmiş nanokompozit kaplamaların sonucu verilmiştir. Elde edilen Raman analizi sonucunda 1585 ve 1356 cm^{-1} de iki temel pik elde edilmiştir. Gr yapısına uygun olarak sırasıyla 1356 cm^{-1} elde edilen pik sp^3 (D bandını) 1585 cm^{-1} elde edilen pik ise sp^2 (G bandını) temsil etmektedir(Papageorgiou, Kinloch, & Young, 2017). Raman analizi sonuçları Ag matris içeresine Gr'nin yerleştiğini doğrulamaktadır.



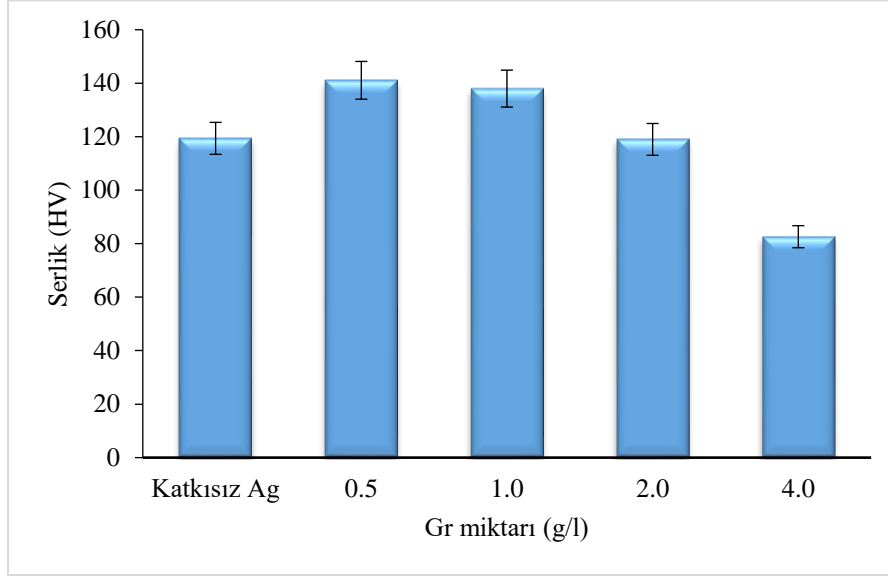
Şekil 3. Banyo Bileşimine 2.0 g/l Gr ilave edilerek üretilen kaplama tabakasının Raman analizi.

Nanokompozit kaplamaların kristalografik yönlenmesini ve banyo birleşimine ilave edilen Gr miktarının kristal yapısına etkilerini incelemek için nanokompozit tabakalar XRD ile incelenmiştir. Şekil 4’te katkısız Ag ve banyo bileşimine farklı oranlarda Gr ilave edilmiş Ag kaplamaların XRD sonuçları verilmektedir. XRD piklerinin çözümü JCPDS kart No. 04-0783’e göre yapılmıştır. XRD analizi sonuçlarında genel olarak Ag pikleri elde edilmiş Gr ait pik gözlemlenmemiştir. Bu durum yapı içerisinde Gr miktarının az olmasından kaynaklanmaktadır. XRD sonuçlarından görüleceği üzere Gr ilavesi pik şiddetlerinde düşüşe ve pik genişliklerinin artmasına neden olmuştur. Literatür incelendiğinde kaplama içerisine giren ikinci faz partiküllerinin sürekli büyüme önünde fiziksel bir engel olduğu ve kaplama esnasında yeni çekirdeklenme bölgeleri oluşturduğu belirtilmektedir (Karşioğlu & Akbulut, 2015).



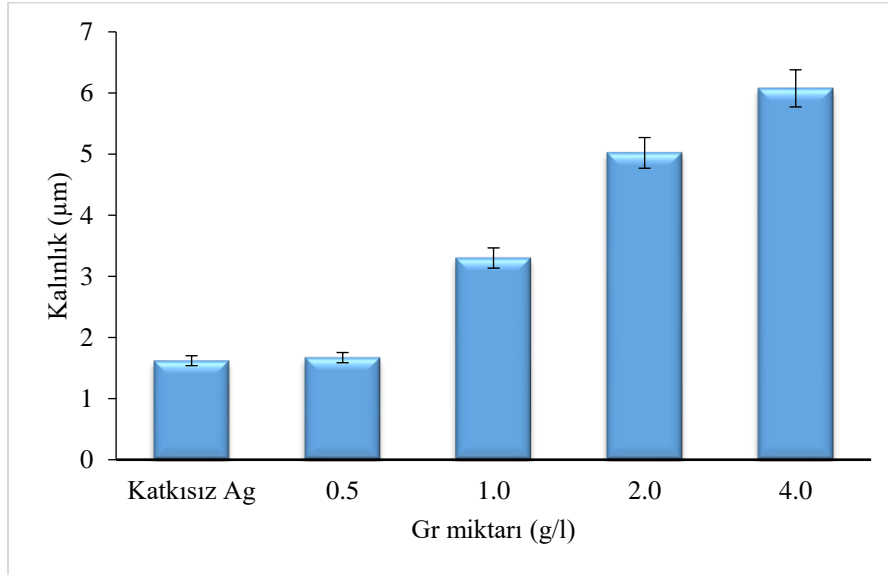
Şekil 4. Banyo bileşimine Gr ilavesinin Ag büyüme düzlemlerine etkileri.

Banyo bileşimine Gr ilavesinin nanokompozit kaplama sertliğinin etkisi şekil 5'te görölmektedir. Şekil 5 incelendiğinde 0.5 g/l kadar Gr ilavesi sertliği % 15 oranında artırmıştır. Ancak banyo bileşimine 0.5 g/l üzerindeki Gr ilavesi sertlikte düşüğe neden olmuştur. Bu düşüş banyo bileşimine ilave edilen Gr miktarının artışı ile birlikte devam etmiştir.



Şekil 5. Banyo bileşimine Gr ilavesinin nanokompozit tabasının sertliği üzerine etkileri.

Banyo bileşimine ilave edilen Gr miktarı ile birlikte üretilen kaplamaların kalınlıklarında bir artış meydana gelmiştir. Bu durumun başlıca nedeni banyo bileşimine ağırlıkça ilave edilen Gr artması dolayısı ile yapı içerisinde giren Gr'in hacim artışına neden olmasıdır. Banyo bileşimine ilave edilen Gr miktarının kaplama kalınlıklar üzerine etkileri Şekil 6'da verilmektedir.



Şekil 6. Banyo bileşimine Gr ilavesinin nanokompozit kaplamanın kalınlığına etkileri.

4. Sonuç

Gr takviyeli Ag matrisli nanokompozit kaplamalar akımsız kaplama yöntemi kullanılarak Cu altlıklar üzerinde başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Bu çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Banyo bileşimine ilave edilen Gr Ag kaplama tane yapısı üzerinde belirgin bir değime neden olmuştur. Gr ilavesiz kaplama Ag matris tabakasının tane yapısı küresel iken banyo bileşimine 0.5 g/l Gr ilavesi iğnemsı yapıya, 2.0 g/l çıkması ile birlikte fleyk (yapraksı) yapıya dönüştüğü görölmüştür.

- Banyo bileşimine 4.0 g/l Gr ilavesi yapı içerisinde Gr parçacıklarının topaklanmaya (aglomerasyona) neden olduğu açıkça SEM fotoğraflarında görülmüştür.
- İlave edilen Gr miktarının artması ile birlikte nanokompozit yapı içerisindeki C elementi oranının arattığı EDS sonuçlarından gözlemlenmiştir. Yapı içerisindeki bu C elementinin Gr yapısında olduğu Raman analizi ile kesinleştirilmiştir.
- Gr ilavesinin Ag kaplamanın büyüme yönleri, XRD pik şiddetlerini düşürdüğü genişliklerini artırdığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla tane küçülmesine neden olduğu tespit edilmiştir.
- En yüksek Sertlik değeri banyo bileşimine 0.5 g/l Gr ilavesi ile elde edilmiştir.
- Banyo bileşimine ilave edilen Gr miktarının artması ile birlikte kaplama kalınlığı artmıştır.

Kaynaklar

Chen, D., Qiao, X., Qiu, X., Tan, F., Chen, J., & Jiang, R. (2010). Effect of silver nanostructures on the resistivity of electrically conductive adhesives composed of silver flakes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21(5), 486-490. <https://doi.org/10.1007/s10854-009-9943-y>

Daoush, W. M., Lim, B. K., Mo, C. B., Nam, D. H., & Hong, S. H. (2009). Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process. *Materials Science and Engineering: A*, 513-514, 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.073>

He, P., Huang, S., Wang, H., Huang, Z., Hu, J., Cheng, X., & Pan, C. (2014). Electroless nickel–phosphorus plating on silicon carbide particles for metal matrix composites. *Ceramics International*, 40(10, Part B), 16653-16664. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.027>

Hwang, H. J., Toriyama, M., Sekino, T., & Niihara, K. (1998). In-situ fabrication of ceramic/Metal nanocomposites by reduction reaction in barium titanate–Metal oxide systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(14), 2193-2199. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00154-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00154-X)

Karshioğlu, R., & Akbulut, H. (2015). Comparison microstructure and sliding wear properties of nickel–cobalt/CNT composite coatings by DC, PC and PRC current electrodeposition. *Applied Surface Science*, 353, 615-627. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.161>

Krishnamoorthy, K., Kim, G.-S., & Kim, S. J. (2013). Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(2), 644-649. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.09.007>

Kwon, D. H., Nguyen, T. D., Dudina, D. V., Kim, J. S., Yum, Y. J., & Kwon, Y. S. (2007). Properties of Dispersion Strengthened Cu-TiB₂ Nanocomposites Prepared by Spark Plasma Sintering. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.119.63>

Mallory, G. O., & Hajdu, J. B. (1990). *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. William Andrew.

Manepalli, R., Stepniak, F., Bidstrup-Allen, S. A., & Kohl, P. A. (1999). Silver metallization for advanced interconnects. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 22(1), 4-8. <https://doi.org/10.1109/6040.746536>

Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 90, 75-127. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>

Sheng, X., Xie, D., Cai, W., Zhang, X., Zhong, L., & Zhang, H. (2015). In Situ Thermal Reduction of Graphene Nanosheets Based Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites with Effective Reinforcements. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(2), 649-658. <https://doi.org/10.1021/ie5035978>

Wang, R., Ye, W., Ma, C., & Wang, C. (2008). Preparation and characterization of nanodiamond cores coated with a thin Ni–Zn–P alloy film. *Materials Characterization*, 59(2), 108-111. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.11.001>

Whitby, R. L. D. (2014). Chemical Control of Graphene Architecture: Tailoring Shape and Properties. *ACS Nano*, 8(10), 9733-9754. <https://doi.org/10.1021/nn504544h>