

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KESİKLİ ELEKTROLİTİK KAPLAMA YÖNTEMİYLE
ÜRETİLEN Ni-B-TİN MMK'LERİN AŞINMA VE
KOROZYON DAVRANIŞLARI**

DOKTORA TEZİ

Fatih DOĞAN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Serdar ASLAN

Aralık 2020

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Fatih DOĞAN

22.12.2020

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında katkılarını, desteğini ve tecrübesini esirgemeyen tez danışmanım Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkan Yardımcısı Sayın Dr. Öğr. Üyesi Serdar ASLAN’a şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda laboratuvar imkanlarını sağlayan ve tezimin hazırlamasında yardımcı olan Rektör Yardımcısı Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT’a tezime olan katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmamın yönlendirilmesine katkı sunan Fen Bilimleri Enstitü Müdürü Sayın Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN’a teşekkür ederim.

Tez çalışmamda bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Uysal’a, laboratuvar ve analiz çalışmamda yardımcı olan değerli kardeşim Arş. Gör. Erhan DURU’ya katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Zor günlerimde bana destek olan eşim Havva Gülçin DOĞAN’a ayrıca teşekkür ederim.

Ayrıca, bu tez çalışmalarını maddi açıdan 2016-50-02-007 numaralı proje kapsamında destek veren Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne ve 2017-31-07-25-001 numaralı proje kapsamında destekleyen Ulusal Bor Araştırma Enstitüsüne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	xii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KOMPOZİT MALZEMELER	7
2.1. Metal Matrisli Kompozit (MMK) Malzemeler	8
2.2. MMK Malzemelerin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	10
2.3. MMK Malzemelerde Güçlendirme Metotları	11
2.4. MMK Malzemelerin Üretim Yöntemleri	13
2.5. MMK Malzemelerin Uygulama Alanları	14
BÖLÜM 3.	
METALİK KAPLAMA	16
3.1. Akımlı Kaplama Prosesi	17
3.1.1. Metallerin elektrokimyasal birikimi	17
3.1.2. Katot yüzeyindeki kristal büyüme	24
3.1.3. Kristal büyümenin termodinamikleri	25

3.1.4. Akımlı metal biriktirme prosesleri	29
3.1.4.1. DC (Doğru Akım) akımlı biriktirme	30
3.1.4.2. PC (Kesikli/Darbeli Akım) akımlı biriktirme	31
3.1.4.3. PRC (Ters Kesikli/Darbeli Akım) akımlı biriktirme...	35
3.1.5. PC kaplamaya etki eden faktörler	36
3.1.6. PC kaplamanın kompozit kaplamalar üzerine etkisi.....	37
3.2. Akımlı Kaplama Mekanizma Modelleri.....	39
3.3. Akımlı Kaplama Prosesindeki Koloidal Sistem	43

BÖLÜM 4.

Ni-ALAŞIMLARININ VE KOMPOZİTLERİN AKIMLI KAPLANMASI	47
4.1. Nikel Kaplama	47
4.2. Nikel Banyo Bileşimleri	50
4.2.1. Nikel sülfat banyosu	51
4.2.2. Nikel sülfamat banyosu	52
4.2.3. Nikel klorür banyosu	52
4.3. Nikel Kaplama Banyosu Parametreleri	53
4.4. Ni-B Kaplama Banyosu	56
4.4.1. Banyo bileşenleri	56
4.4.2. Banyonun hazırlanması	56
4.4.3. Katot ve anot malzemeler	57
4.4.4. Elektrokimyasal analiz	57
4.5. Ni-B Kaplamaların Özellikleri	58
4.5.1. Ni-B faz diyagramı	58
4.5.2. Ni-B kaplamaların fiziksel özellikleri	61
4.5.3. Ni-B kaplamaların mekanik özellikleri	62
4.5.3.1. Sertlik	62
4.5.3.2. Aşınma	70
4.5.4. Ni-B kaplamaların elektrokimyasal özellikleri	73
4.6. Nikel Matrisli Alaşım Kaplama Çalışmaları	79
4.7. Nikel Matrisli Kompozit Kaplama Çalışmaları	82

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	86
5.1. Giriş	86
5.2. Altlık Malzemesinin Hazırlanması	86
5.3. PC Kaplama ile Ni-B-TiN Kompozit Kaplamaların Üretilmesi	87
5.4. Zeta Potansiyel Testleri	91
5.5. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalar Uygulanan Isıl İşlem	91
5.6. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamaların Karakterizasyonları	92
5.6.1. X-ışını kırınım (XRD) analizleri	92
5.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri	93
5.6.3. Yüzey pürüzlülüğü analizleri	93
5.7. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamaların Mekanik Testleri	94
5.7.1. Nano-mekanik testler	94
5.7.2. Triboloji testleri	94
5.8. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamaların Elektrokimyasal Testleri	95

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	96
6.1. Ni-B Kompozit Kaplamadaki TiN Partikül Konsantrasyonunun Zeta Potansiyel Analizleri	96
6.2. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalara TiN Partikül Konsantrasyonunun Etkisi	99
6.2.1. XRD analizleri	99
6.2.2. Yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve kesit analizleri	103
6.2.3. Nano-mekanik analizler	107
6.2.4. Triboloji analizleri	109
6.2.5. Elektrokimyasal analizler	115
6.3. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalara Akım Yoğunluğunun Etkisi	121
6.3.1. XRD analizleri	121
6.3.2. Yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve kesit analizleri	123
6.3.3. Nano-mekanik analizler	128
6.3.4. Triboloji analizleri	130

6.3.5. Elektrokimyasal analizler	135
6.4. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalara İş Çevriminin Etkisi	140
6.4.1. XRD analizleri	140
6.4.2. Yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve kesit analizleri	142
6.4.3. Nano-mekanik analizler	147
6.4.4. Triboloji analizleri	150
6.4.5. Elektrokimyasal analizler	155
 BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	161
7.1. Sonuçlar	161
7.1.1. TiN partikül konsantrasyon etkisi	161
7.1.2. Akım yoğunluğu etkisi	162
7.1.3. İş çevrimi etkisi	163
7.2. Öneriler	165
 KAYNAKLAR	 166
ÖZGEÇMİŞ	196

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CPE _{dl}	: Elektriksel çift katman kapasitesi
DC	: Doğru akım
d	: Ortalama kristal boyut
E _{corr}	: Korozyon potansiyeli
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EDS	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
HV	: Vickers sertlik
i	: Uygulanan akım
i _{corr}	: Korozyon akım yoğunluğu
ICP	: İndüktif olarak eşleşmiş plazma
MMK	: Metal matrisli kompozit
µm	: Mikrometre
mN	: Milinewton
nm	: Nanometre
PC	: Darbeli akım
R _a	: Yüzey pürüzlülüğü
r _{corr}	: Korozyon oranı
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T _{ON}	: Belirli bir sürede uygulanan akım
T _{OFF}	: Darbe akımın kapalı kalma süresi
TMAB	: Trimetilamin boran
XRD	: X-ışın kırınımı
θ	: İş çevrimi
ζ	: Zeta potansiyeli

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Akımlı kaplama sisteminin görünüşü	18
Şekil 3.2. Tipik polarizasyon eğrisi	23
Şekil 3.3. Metallerin katot yüzeyindeki birikiminin şematik gösterimi	25
Şekil 3.4. Yarıçapın fonksiyonu olarak çekirdeğin serbest enerji değimi	27
Şekil 3.5. Kristalleşme sürecinin şematik gösterimi	29
Şekil 3.6. DC akım yoğunluğu dalga biçimi	30
Şekil 3.7. PC akım dalga boyunun şematik gösterimi	32
Şekil 3.8. PRC dalga şekli. TAA anodik süreç, TA katodik süreç, IAA anodik akım yoğunluğu, IC katodik akım yoğunluğu, -IA ortalama akım yoğunluğu, T döngü süresi	35
Şekil 3.9. Guglielmi tarafından önerilen iki aşamalı akımlı kaplama prosesinin şematik çizimi	40
Şekil 3.10. Celis ve arkadaşları tarafından önerilen partikül birikme mekanizmasının şematik gösterimi	42
Şekil 3.11. Çift katman boyunca gerçekleşen potansiyel değişim	45
Şekil 4.1. Nikel akımlı kaplama düzeneğinin şematik gösterimi	48
Şekil 4.2. Katot yüzeyinde biriken metal iyonlarının Nernst difüzyon katman modeli ile konsantrasyon profili	49
Şekil 4.3. Ni-B ikili faz diyagramı	58
Şekil 4.4. Isıl işlem ile Ni-B kaplamaların yapısal değişimleri	60
Şekil 4.5. Kristal malzemedeki atomların (siyah daireler kristaldeki atomları, açık renkteki daireler tane sınırlarındaki atomları göstermektedir) şematik resmi	61
Şekil 4.6. Brinelli sertlik testinin şematik konfigürasyonu	63
Şekil 4.7. Rockwell sertlik ölçümünün şematik gösterimi	64
Şekil 4.8. Vickers sertlik ölçüm konfigürasyonu	65

Şekil 4.9. Mikro-sertlik şematik çizimi	66
Şekil 4.10. Berkovich ucunun şematik gösterimi	67
Şekil 4.11. Ni-B kaplamanın sertliği üzerine ısı işlem sıcaklığının etkisi	70
Şekil 4.12. Yapışkan aşınma mekanizmasının şematik gösterimi	72
Şekil 4.13. Aşındırıcı aşınma mekanizmasının şematik gösterimi	72
Şekil 4.14. Tafel ekstrapolasyon grafikleri	74
Şekil 4.15. Randless eşdeğer devresi ve Nyquist diyagramı	75
Şekil 4.16. Nyquist ve Bode diyagramları	76
Şekil 4.17. Yüzey pas oluşumunu gösteren kimyasal reaksiyonun şematik çizimi	76
Şekil 5.1. SDS yüzey aktif madde ve TiN partikül içeren çözeltinin ultrasonik karıştırıcı ile homojen dağıtılması	87
Şekil 5.2. Ni-B-TiN kompozit kaplama banyo düzeneği	88
Şekil 5.3. (a) akımlı kaplama prosesinin şematik çizimi, (b) Ni-B-TiN kompozit kaplamanın Guglielmi modeli ile açıklanması	89
Şekil 6.1. Akımlı biriktirme esnasında kaplama çözeltisindeki SDS, partikül ve iyonların iletkenliği arasındaki mekanizmayı gösteren şematik çizim	97
Şekil 6.2. Farklı SDS konsantrasyonlarına karşı elektrolitteki TiN partikül içeriğinin Zeta potansiyel ölçümleri	99
Şekil 6.3. Farklı TiN partikül konsantrasyonu içeren elektrolit banyosunda biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların X ışını kırınım modelleri	100
Şekil 6.4. Farklı TiN konsantrasyonlarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların SEM görüntüleri: (a) 5 g/L; (b) 10 g/L; (c) 15 g/L ve (d) 20 g/L	104
Şekil 6.5. Elektrolit çözeltisindeki TiN konsantrasyonunun Ni-B alaşımlı kompozit kaplamaların yüzey pürüzlülüğüne etkisi	105
Şekil 6.6. Farklı konsantrasyonlarda biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamadaki TiN partiküllerinin kesitsel SEM görüntüleri: (a) 5 g/L; (b) 10 g/L; (c) 15 g/L, (d) 20 g/L	106
Şekil 6.7. Ni-B alaşım matrisindeki TiN partikül içeriğinin değişimi	107
Şekil 6.8. Farklı TiN konsantrasyonlarında biriktirilen kompozit kaplamaların Vickers sertlikleri	108

Şekil 6.9. Elektrolit banyosunda TiN partikül içerikli Ni-B kompozit kaplamaların elastik modül ve yük-derinlik değişimleri	109
Şekil 6.10. (a) Farklı TiN konsantrasyonlarında üretilen kompozit kaplamaların aşınma oranı, (b) sürtünme katsayısı üzerindeki etkisi ve (c) 15 g/L TiN partikül konsantrasyonunda üretilen kaplamanın raman analizi.....	112
Şekil 6.11. Farklı TiN konsantrasyonlarına sahip kompozit kaplamaların düşük büyütme SEM mikro-grafilerindeki aşınma izlerinin görüntüleri: (a) 5 g/L, (b) 10 g/L, (c) 15 g/L ve (d) 20 g/L	113
Şekil 6.12. Sırasıyla (a) 5 g/L, (b) 10 g/L, (c) 15 g/L ve (d) 20 g/L TiN konsantrasyonları ile üretilen kompozit kaplamaların yüksek büyütme SEM mikro-graflarının aşınma izleri	114
Şekil 6.13. Akımlı biriktirme yöntemiyle üretilen Ni-B-TiN kaplamaların 3 boyutlu profilometre aşınmış yüzey morfolojileri: (a) 5 g/L, (b) 10 g/L, (c) 15 g/L ve (d) 20 g/L	115
Şekil 6.14. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların ağırlıkça % 3,5 NaCl sulu çözeltisine daldırıldıktan sonra farklı TiN konsantrasyonlarında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	117
Şekil 6.15. Ağırlıkça % 3,5 NaCl sulu çözeltisine daldırıldıktan sonra farklı TiN konsantrasyonlarında Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) Nyquist grafikleri, (b) Bode grafikleri ve (c) kompozit kaplamanın eşdeğer devre diyagramı	119
Şekil 6.16. Farklı akım yoğunluklarında üretilen elektro birikimli Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) XRD modelleri ve (b) (111) düzleminden difraksiyon tepe genişlemesi	122
Şekil 6.17. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yüzey morfolojileri: (a) 1,5 A/dm ² , (b) 3,0 A/dm ² , (c) 4,5 A/dm ² ve (d) 6,0 A/dm ²	124
Şekil 6.18. TiN takviyeli Ni-B kompozit kaplamaların farklı akım yoğunluklarındaki yüzey pürüzlülük değerleri	125
Şekil 6.19. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların kesitsel SEM mikro-grafları: (a) 1,5 A/dm ² , (b) 3,0 A/dm ² , (c) 4,5 A/dm ² ve (d) 6,0 A/dm ²	126

Şekil 6.20. Akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplamadaki TiN ve B miktarının değişimi	128
Şekil 6.21. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların sertlik değerleri	129
Şekil 6.22. Farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) elastik modül ve (b) yük-derinlik eğrileri	130
Şekil 6.23. Farklı akım yoğunluğu ile kaplanan kompozit kaplamaların (a) sürtünme katsayısı, (b) aşınma oranı üzerindeki etkisi ve (c) 4,5 A/dm ² akım yoğunluğunda üretilen kaplamanın raman analizi.....	132
Şekil 6.24. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamalar için düşük ve yüksek büyütmeli SEM aşınma izleri: (a-b) 1,5 A/dm ² , (c-d) 3,0 A/dm ² , (e-f) 4,5 A/dm ² , (g-h) 6,0 A/dm ²	134
Şekil 6.25. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların 3D profilometre sonuçları: (a) 1,5 A/dm ² , (b) 3,0 A/dm ² , (c) 4,5 A/dm ² , (d) 6,0 A/dm ²	135
Şekil 6.26. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların farklı akım yoğunluklarındaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	137
Şekil 6.27. Ağırlıkça % 3,5 NaCl sulu çözeltide elektrikleştirilmiş farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) Nyquist grafikleri, (b) Bode grafikleri ve (c) eşdeğer elektrik devresi modeli	138
Şekil 6.28. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların korozyon testlerinden sonraki yüzey morfolojileri	140
Şekil 6.29. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-B-TiN kaplamaların (a) XRD modelleri ve (b) (111) düzlemindeki kırınım piklerinin genişlemesi	141
Şekil 6.30. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yüzey görüntüleri: (a) % 20, (b) % 40, (c) % 60 ve (d) % 80	144
Şekil 6.31. İş çevriminin Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yüzey pürüzlülüğüne etkisi	145
Şekil 6.32. İş çevriminin Ni-B alaşım kaplamasına dahil olan TiN partikül içeriğine etkisi	146
Şekil 6.33. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların kesitsel SEM görüntüleri: (a) % 20, (b) % 40, (c) % 60 ve (d) % 80	147
Şekil 6.34. İş çevriminin Ni-B-TiN kompozit kaplamaların sertliklerine etkisi	149

Şekil 6.35. Farklı iş çevrimlerinde biriken Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) yük-derinlik eğrileri ve (b) elastik modül değerleri	150
Şekil 6.36. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) sürtünme katsayıları, (b) aşınma oranları üzerine iş çevriminin etkisi ve (c) %40 iş çevrimi ile üretilen kaplamanın raman analizi.....	152
Şekil 6.37. Farklı iş çevrimlerinde biriktirilen kaplamaların aşınma izlerinin sırasıyla düşük büyütme (a, d, g, j), yüksek büyütme aşınma görüntüleri (b, e, h, k) ve 3D profilometre görüntüleri (c, f, i, l): % 20, % 40, % 60 ve % 80	154
Şekil 6.38. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-B-TiN kaplamaların ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisindeki polarizasyon eğrileri	156
Şekil 6.39. Farklı iş çevrimlerinde ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisinde biriktirilen Ni-B-TiN kaplamaların (a) nyquist grafikleri ve (b) kompozit kaplamanın eşdeğer devre şeması	158
Şekil 6.40. TiN ile güçlendirilmiş Ni-B kompozit kaplamanın korozyon mekanizmasının şematik gösterimi	159
Şekil 6.41. % 40 iş çevrimi ile kaplanan kompozit kaplamanın (a) korozyon testinden önce ve (b) korozyon testinden sonraki SEM görüntüleri	160

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Malzeme yüzeyini korumak için kullanılan kaplama prosesleri	16
Tablo 4.1. Nikel sülfat banyo bileşimi	52
Tablo 4.2. Nikel sülfamat banyo bileşimi	52
Tablo 4.3. Nikel klorür banyo bileşimi	53
Tablo 4.4. Mohs mineral bileşimleri ve kristal yapıları	62
Tablo 5.1. Farklı TiN konsantrasyonlarda biriktirilen kaplamaların banyo bileşimi ve çalışma parametreleri	90
Tablo 5.2. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen kaplamaların banyo bileşimi ve çalışma parametreleri	90
Tablo 5.3. Farklı iş çevriminde biriktirilen kaplamaların banyo bileşimi ve çalışma parametreleri	91
Tablo 6.1. Kompozit kaplamaların Debye-Scherrer ve Willimston-Hall ile hesaplanan Ni-(111) düzlemi için kristal boyutları ve kafes.....	102
Tablo 6.2. Farklı TiN konsantrasyonlarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların elektrokimyasal korozyon verileri	117
Tablo 6.3. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların eşdeğer parametreleri	120
Tablo 6.4. Farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların Debye-Scherrer ve Willimston-Hall ile hesaplanan Ni-(111) düzlemi için kristal boyutları ve kafes bozulmaları.....	123
Tablo 6.5. Farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların elektrokimyasal korozyon verileri	137
Tablo 6.6. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların eşdeğer parametreleri	139

Tablo 6.7. Farklı iş çevrimlerinde üretilen kompozit kaplamaların Debye-Scherrer ve Williamson-Hall ile hesaplanan Ni-(111) düzlemi için kristal boyutları ve kafes bozulmaları.....	142
Tablo 6.8. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların elektrokimyasal korozyon verileri	156
Tablo 6.9. Farklı iş çevrimlerinde biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların eşdeğer parametreleri	158



ÖZET

Anahtar kelimeler: Darbe akımlı biriktirme, Ni-B-TiN kompozit kaplama, Guglielmi modeli, aşınma ve sürtünme direnci, anti-korozyon.

Çalışmanın temel amacı Ni-B-TiN kompozit kaplamaların oluşumunu etkileyen parametreleri (partikül konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve iş çevrimi) optimize etmek ve elde edilen kaplamaların mekanik, tribolojik ve korozyon özelliklerini incelemektir.

TiN partiküllerinin elektrolit içindeki süspansiyonu, zeta potansiyel tekniği ile incelenmiştir. Kaplama yüzeyi, enine kesitlerde biriken partiküller ve aşınmış yüzeyler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edildi ve homojen, yoğun ve pürüzsüz bir yüzeye sahip kompozit kaplama elde edildi. Biriktirilen kaplamaların faz yapıları X-ışını kırınımı (XRD) ile analiz edildi. X ışını kırınımı (XRD) modelleri kullanılarak, kaplamaların kristal boyutu ve kafes bozulması hesaplanmıştır. Altlık üzerine biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların mekanik özelliklerini geliştirmek ve metaller arası çökeltme sağlamak üzere 1 saat boyunca 400°C'de ısıtılmasına tabi tutuldu. XRD sonuçlarında Ni (111) fazının baskın olduğu ve ısıtılma işlem sonrasında Ni₂B ve Ni₃B fazlarının oluştuğu gözlemlendi. Kaplamaların enine kesitlerinde nano-indentasyon sertlik testleri yapıldı. Tribolojik ölçümler için pistonlu bilyalı disk testleri yapıldı. Aşınma testleri, 5 N yük altında oda sıcaklığında (25°C), % 45±2 bağıl nem ortamında gerçekleştirildi ve sonuçlar incelendi. Aşınma testi sonuçları, kaplama sürtünme katsayısının ve aşınma oranının azaldığını göstermiştir. Kaplamaların korozyon özellikleri, ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde incelenmiş ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) uygulanmıştır. Mikro-yapılar, kaplama kalınlığı, mekanik özellikler, tribolojik ve korozyon testleri, Ni-B-TiN kompozit kaplama mekanizmalarının Guglielmi'nin absorpsiyon modeli tarafından yönetildiğini göstermiştir.

Bu çalışmada, darbeli akım kaplama (PC) yöntemiyle TiN nano-partikülleri içeren bir nikel Watts banyosu kullanılarak Ni-B-TiN kompozit kaplamalar başarıyla elde edilmiştir. Bu modele ve deneysel sonuçlara göre, 15 g/L elektrolit içindeki TiN partikül içeriğinin, 4,5 A/dm² akım yoğunluğu ve % 40 iş çevriminde en iyi özellikleri elde etmek için optimum konsantrasyon olduğu gösterilmiştir.

WEAR AND CORROSION BEHAVIORS OF Ni-B-TiN MMCs PRODUCED WITH PULSE CO-ELECTRODEPOSITION

SUMMARY

Keywords: Pulse co-electrodeposition, Ni-B-TiN composite coating, Guglielmi's model, wear and friction resistance, anti-corrosion.

In this study, novel Ni-B-TiN metal matrix composite (MMC) coatings were successfully produced using a pulse current deposition (PED) method using a nickel Watt bath containing TiN nanoparticles. The main purpose is to provide the deposition optimization (particle concentration, current density, and duty cycle) of the Ni-B-TiN composite coating and morphology, mechanical, tribological and corrosion properties of composite coatings.

The suspension of TiN particles in the electrolyte was investigated by the zeta potential technique. The morphologies deposited in the coating surface and cross-sections were analyzed by worn surfaces scanning electron microscope (SEM) and a composite coating with a smooth, dense, and smooth surface was obtained. Phase structures of the deposited layers were analyzed by X-ray diffraction (XRD). By using X-ray diffraction (XRD) models, the crystallite size and lattice distortion of the coatings were calculated. The Ni-B-TiN composite coatings deposited on the substrate were heat treated at 400°C for 1 h to improve the mechanical properties and to provide intermetallic precipitation. XRD results showed that Ni (111) phase is dominant and Ni₂B, Ni₃B and TiN phases are formed. Nano-indentation hardness tests were performed on the cross-sections of the coatings and piston ball disc tests were performed for tribological measurements. Wear tests were performed under 5N load at room temperature (25°C), in 45 ± 2% relative humidity environment and the results were examined. The wear test results showed that the coefficient of friction and wear rate of the coating decreased. The corrosion properties of the coatings were examined in wt. 3,5% NaCl solution and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was also applied. Microstructures, coating thickness, mechanical properties, tribological and corrosion tests have shown that the co-deposition of Ni-B-TiN composite coating mechanisms is managed by the absorption model of Gugliemi.

In this study, novel Ni-B-TiN metal matrix composite (MMC) coatings were successfully produced using a pulse current deposition (PC) method using a nickel Watt bath containing TiN nanoparticles. Based on this model and experimental results, the TiN particle content in the 15 g/L electrolyte was shown to be the optimum concentration to achieve the best properties at 4,5 A/dm² current density and 40% duty cycle.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Endüstriyel alanda kullanılan malzemeler yüksek korozyon ve aşınmaya maruz kalmaktadırlar. Bu zararlı işlemlerden dolayı metalik yüzeyin bozulması kademeli olarak gerçekleşmekte ve bu durum genellikle tesisin randımanını azaltmakla sonuçlanmaktadır. Aşınma ve korozyonun ortak etkisi çok fazla malzeme kaybına sebep olmakla beraber her bir prosesi de ayrı ayrı etkileyebilmektedir [1]. Yüzey bileşenli uygulamaların çoğu şiddetli mekanik kuvvetlere maruz kaldığından dolayı, yüzey özelliklerini geliştirmek için hem etkileyici hem de ekonomik yollar tercih edilmektedir. Yüzey özellikleri (sertlik, aşınma, korozyon) karbürleme, nitrürleme, karbonitrürleme, alevle sertleştirme, lazer sertleştirme, iç oksitleme, kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme gibi tekniklerle başarılı bir şekilde geliştirilmektedir [2]. Son zamanlarda sulu çözelti kullanılarak yapılan metal biriktirme proseleri (akımlı ve akımsız kaplama) iyi aşınma ve korozyon özellikleri, homojen biriktirme, yüksek biriktirme hızı, ekonomik ve basit uygulama gibi olağanüstü avantajlarından dolayı önemli bir şekilde dikkat çekmektedir [3]. Günümüzde bu kaplamalar içinde elektrolitik bir hücrede katot haline getirilen altlık yüzeyinde metalik iyonların indirgenmesi ile krom kaplamalar yaygın bir şekilde yapılmaktadır. Geleneksel kaplama yöntemleri ile karşılaştırıldığında sert krom kaplamalar düşük maliyetli, daha sert ve daha kolay üretim aşamaları içermektedir [4]. Krom kaplama otomotiv, havacılık ve makine sanayi gibi endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, sert krom kaplamanın üretimi esnasındaki kimyasal reaksiyonda açığa çıkan Cr^{6+} emisyon seviyesi sağlık ve çevresel etkisi yüksek olduğundan toksik ve kanserojen etki göstermektedir [5]. Kaplamadaki akımın büyük kısmı suyu hidrolize ederek hidrojen ve oksijen gaz çıkışına neden olduğundan bu gazlar yüzeye ulaştığında atmosfere altı değerli kromun buharını bırakırlar. Sert krom kaplamaya alternatif olarak yapılan çalışmalarda mühendislik ve ekonomik açıdan anlamlı olması için kaplama fonksiyonu ve maliyet gibi parametrelerin detaylı incelenmesi gerekmektedir [6]. Endüstriyel alanda kullanılan yüzey işlemlerinde sert

krom kaplamalara alternatif çalışmalar devam etmekte olup bunlar içerisinde Ni esaslı kaplamalar hem akımsız hem de akımlı kaplama prosesleri için uygulanabilmektedir. Özellikle, Ni-B kaplamalar sert krom kaplamalara kıyasla yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve anti-korozyon gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca, Ni-B kaplamanın düşük maliyetli, homojen kalınlık, kayganlık, süneklik, elektriksel özellik, düşük porozite, çok iyi bağ yapma ve elektromanyetik özellikleri de bilinmektedir [7]. Söz konusu özelliklerinden dolayı Ni-B kaplamalar otomotiv, uzay, nükleer, petrokimya, bilgisayar, plastik, optik, tekstil, kâğıt ve gıda endüstrilerinde uygulanmaktadır [8]. Endüstriyel alanda kullanılan kaplama teknolojisinde malzemenin zorlu çalışma şartlarında uzun servis ömürlü olması için mikro ölçekte gözeneksiz ve küçük tane boyutlu olması tercih edilmektedir. Bunun için hem uygulanabilirlik hem de uygun maliyet istenmektedir. Genel olarak, akımlı-biriktirme veya akımsız proses ile üretilen Ni matris kompozit kaplamalar, farklı endüstriyel uygulamalarda üstün performans sağladığı için yaygın olarak kullanılmaktadır [9]. Otomotiv, elektronik, havacılık ve petrokimya endüstrilerinde sert bir matris olarak kullanılan Ni-B alaşım üzerinde mekanik, tribolojik ve korozyon önleyici özellikler araştırılmaya devam etmektedir [10]. Akımsız Ni-B kaplamalar düşük karbonlu çelik, paslanmaz çelik, alüminyum, bakır ve magnezyum alaşımları gibi altlıklar üzerinde yapılmaktadır. İndirgeyici olarak kullanılan bor hidrür kaplama koşullarında çok iyi sertlik, aşınma direnci ve anti korozyon özellikleri göstermektedir. Ancak, bor hidrür banyoları yüksek sıcaklıklarda (70-90°C) ve yüksek pH (13-14) değerlerinde çalışmakla beraber pH değerinin sıkı bir şekilde kontrolü için asidik veya nötr ortamda kolaylıkla hidrolize olan Ni iyonları gereklidir. Akımlı kaplama, elektrik akımı kullanılarak iletken bir nesneyi metal tabakası ile kaplama işlemi olup metal, seramik ve polimer içeren çeşitli malzemelerde kullanılabilen tek tekniktir. Ayrıca, yoğun kristal kaplama sağladığından altlık üzerine kaplama bileşenini sentezlemek için etkili bir yöntemdir. Elektrokimyasal biriktirme prosesi atomik ölçekli biriktirme prosesi olduğundan nano-kompozit sentezinde kullanılabilir. Elektrolit çözeltisinde düşük maliyetli sentez işlemi olan akımlı kaplama metal alaşımların aşınma direncini arttırmakta ve anti-korozyon kabiliyetlerini iyileştirmektedir.

Akımlı kaplama düşük maliyet, düşük porozite, yüksek saflık, yüksek üretim hızı, şekil sınırlamasının olmaması, yüksek biriktirme hızı, alaşım bileşiminin kolay kontrolü gibi avantajlar içermektedir. Elektrolitik kaplamada gerçekleşen prosesler; pozitif yüklü partiküllerin katoda doğru elektroforetik hareketi, Van der Waals kuvvetleri ile elektrot yüzeyindeki partiküllerin adsorpsiyonu ve tabaka içine partiküllerin mekanik olarak dahil olması şeklinde belirtilmektedir [11]. Elektrolitik kaplama tabakalarında; partiküllerin etrafında iyonik bulutların oluşması (bulk elektrolit), katoda doğru taşınım hareketi (yayınım tabakası), yoğun sınır tabakası boyunca difüzyon (difüzyon tabakası), partiküllerin yakalanması ve adsorpsiyon ile elektriksel çift tabakaya iletim aşamaları gerçekleşmektedir [12]. Nano-yapılı kaplamalar sertlik ve tribolojik özelliklerinden dolayı endüstriyel alanda önemli bir yer tutmaktadır. Yirmi yıldan fazla süredir, laboratuvar ortamında, nano-yapılı kaplamaların avantajlarını araştırmak ve uygulanabilir teknolojilerdeki farklı malzemelerin kullanımı sentezlemek için çalışmalar yapılmaktadır [13]. Küçük ölçekli nano kristal malzemelerin üretimi nispeten kolay iken büyük yapısal parça veya kaplamaların özelliklerini kontrol edip üretmek çok zordur. Elektrolitik nano kristal Ni kaplama yapısal, fiziksel ve tribolojik özelliklerinden dolayı geniş bir alanda çalışılmaktadır. Tekstür, sertlik, pürüzlülük ve tane boyutu gibi elektrolitik kaplamanın fiziksel özellikleri sıcaklık, pH ve banyonun kimyasal içeriğine bağlıdır [14]. Metal Matrisli Kompozit (MMK)'lerin üretimi için elektrolitik kaplama ekonomik ve teknolojiye uygulanabilirliği açısından en önemli tekniklerden biridir. Doğru akım (DC) elektrolitik kaplama uzun zamandır metal matrisli kaplamaların üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır [15]. Son zamanlarda kesikli (darbeli)-akım (PC) ve ters kesikli (darbeli)-akım (PRC) elektrolitik kaplama metotları, kaplamaların mekanik ve korozyon özelliklerini geliştirmek için daha çok ilgi çekmektedir [16]. Literatürde hem PC hem de PRC kaplamada sıcaklık, pH ve banyo değişikliği için elektrolitik Ni kaplamanın özelliklerinin kontrol edilmesi gerekirken DC kaplamada ise sadece akım yoğunluğu, pH ve sıcaklığa dikkat edilmesi gerektiği belirtilmektedir.

Genellikle, alaşım kaplamalarında matris metali olarak seçilen Ni [17], Cr [18], Zn [19], Co [20], Mo [21] metalleri yüksek tokluk, iyi birleşme ve yüksek mukavemet nedeniyle kullanılmaktadır. Endüstriyel ölçekte, akımlı biriktirilen Ni ve Ni bazlı

alaşım kaplamalar, çeşitli bileşenleri aşınma ve korozyona karşı korumak için koruyucu kaplamalar olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Saf nikel, aşındırıcı ortamlarda bir kaplama malzemesi olarak iyi korozyon direnci gösterir, ancak düşük mukavemeti ve sertliği nedeniyle aşınmaya maruz kalan bileşenleri korumak için etkili bir şekilde kullanılamaz. Yüksek spesifikliğe sahip metallerle alaşımlanmış kaplamaların sertlik, aşınma ve korozyon direnci önemli ölçüde artar. Alaşım elementleri ve bunların mikro-yapısal kombinasyonu alaşım kaplamaların sertliğini artırır. Bu durum, alaşım mekanizmasındaki nikel matrisinin ince taneli yapısı ve tane sınırlarının azalması ile açıklanabilir. Son on yılda üstün korozyon ve aşınma direnci nedeniyle, Ni-B [22], Ni-P [23], Ni-W [24], Ni-Co [25], Ni-Cr [26], Ni-Fe [27] ve Ni-Mo [28] gibi nikel esaslı alaşım kaplamalar üzerine araştırmalar yapılmıştır. Ni-B ve Ni-P alaşımları, Ni esaslı kaplama işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ni-P alaşımlı kaplama iyi korozyon önleme direncine sahip olmasına rağmen, sertlik ve aşınma özellikleri yetersizdir [29]. Ni-B alaşımlı kaplamalar, triboloji [30], sertlik [31] ve korozyon önleyici [32] gibi üstün faydaları nedeniyle koruma malzemesi olarak büyük önem taşımaktadır. Endüstriyel uygulamalarda kullanımlarını genişletmek için Ni-B alaşımlı kaplamalara farklı işlemler uygulanır [33]. Seramik takviyeli Ni-B kompozitlerin elektrodpozisyonu son yıllarda yapılan çalışmaların odak noktası haline gelmiştir. [34]. Akımlı kaplama prosesleri içinde genellikle tercih edilen Ni-B kaplamalar krom kaplama için kullanılan cihazlara uyumludur. Bununla birlikte, krom kaplamadan daha homojen bir yapı oluşturarak daha iyi aşınma ve korozyon direnci göstermektedir. Literatürde nikel metalin bor alaşımı elemanı ile oluşturduğu kaplamalardaki mikro-yapısal değişikliklerin katı çözeltiyi güçlendirerek kaplamanın sertliğini arttırdığı belirtilmektedir [35]. Ayrıca, Mirak ve Akbari [36], Ni-B kaplamalarda ısıtılma işleminden sonra oluşan sert Ni_2B ve Ni_3B intermetaliklerin kaplama mukavemetini arttırdığını bildirmiştir. Bu nedenle, ısıtılma işlem görmüş Ni-B kaplamalar, yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip sert krom kaplamalara benzer oldukları için alternatif kaplamalar olarak kabul edilir. [37]. Ni-B kaplamanın mekanik ve tribolojik özelliklerinin literatürde Ni-P ve sert krom kaplamaya göre daha gelişmiş olduğu bildirilmiştir [38]. Ni-B alaşım kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerini daha da geliştirmek için, kompozit kaplama çalışmaları seramik partiküllerin Ni-B alaşım matrisine dağıtılmasıyla gerçekleştirilir. Saf metal veya alaşım kaplamalara kıyasla,

MMK kaplamaları aşınma direnci, sertlik ve korozyon direnci gibi önemli ölçüde geliştirilmiş özelliklere sahip oldukları için mühendislik uygulamalarında tercih edilir. [39]. Kompozit kaplamaların mekanik, tribolojik ve korozyon özelliklerinin, kompozit kaplamanın yapısı, partikül içeriği, biriktirme süresi ve akım yoğunluğu gibi parametrelere bağlı olduğu iyi bilinmektedir [37]. Birlikte biriktirme sırasında, takviye partikülleri, örneğin Al_2O_3 [40], SiO_2 [41], TiC [42], SiC [43], MoS_2 [44], Si_3N_4 [45] ve YSZ (itriya ile stabilize edilmiş zirkonya) [46] nikel matrisine dahil edilir. Bunlara ilaveten, literatürde yaygın olarak kullanılan bir başka seramik partikülü olan Titanyum nitrür (TiN), yüksek sertliği (~ 2300 HV) ve yüksek erime noktası (2950 °C) nedeniyle altlık malzemesini korumak için bir alternatif olarak kabul edilmektedir [47]. 600 GPa elastik modüle sahip TiN, bir metal veya seramiğin mukavemetini, tokluğunu, aşınmasını (0,08-0,25, düşük sürtünme katsayısı) ve oksidasyon direncini (havada 500°C'ye kadar) arttırmak için ikincil bir faz olarak kullanılır [48]. Ayrıca, TiN mükemmel stabilitesi, kimyasal olarak inert olması, ince taneli fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle birçok uygulamada kullanılır. Literatürde TiN partiküllerinin Ni matrisine akımlı-biriktirme yöntemi ile dahil edildiği farklı çalışmalar bildirilmiştir. Xia ve ark. [49], TiN parçacıklarını homojen olarak Ni matrisine dağıtarak elde ettikleri kaplamanın sertliğini arttırdığını ve aşınma ve korozyon direncini arttırdığını belirtmiştir. Li ve ark. [50], TiN seramik partiküllerinin yüksek sertlik, yüksek erime noktası ve termal stabilitesi nedeniyle alaşım veya seramik matris uygulamalarında malzemenin sertliğini ve aşınma direncini güçlendirebileceğini belirtmiştir. Cui ve ark. [51], TiN partiküllerinin kaplamada düzgün bir şekilde dağıldığını ve kaplamanın sertliğini ve korozyon direncini arttırdığını belirtmiştir. Buna ilaveten, TiN partikülleri genellikle mikro sertlik, aşınma direnci ve korozyon direnci gibi özellikleri geliştirmek için nikel bazlı alaşım veya kompozit kaplamalara eklenir. Umapathi ve ark. [52], çelik üzerine biriktirilen Ni-P-TiN kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir. Xiong ve ark. [53], kaplamaya TiN partikülleri dahil edilerek tane inceltmesiyle kaplamanın sertlik ve aşınma direncinin iyileştiğini bildirmişlerdir. Xia ve ark. [54], Ni-P matrisine gömülü TiN partiküllerinin kompozit kaplamanın mikro-yapısal ve korozyon davranışını etkilediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, ısıtılma işleminden sonra kaplamanın sertliğinde bir artış olduğunu belirtmişlerdir. Hefnawy ve ark. [55], Ni-Co alaşım

matrisine eklenen TiN partiküllerinin kaplamanın mikro-yapı ve sertlik özelliklerini geliştirdiğini ve ayrıca tane boyutunun korozyon direnci üzerine etki ettiğini açıklamışlardır. Bu hususlar nedeniyle, TiN içeren kompozit kaplamaların sertlik, aşınma ve korozyon özellikleri için iyi sonuçlar elde edilebileceği beklenmektedir.

Bu tez çalışmasında, metal ve seramik malzemelerin üstünlüklerini birleştirmek için Ni-B alaşım matrisinde TiN takviye partiküllerinin homojen dağıtılması ile yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve anti-korozyon özelliklerine sahip kompozit kaplama üretildi. Ni-B kompozit kaplama hakkında çok sayıda literatür çalışması olmasına rağmen, mikro-yapı, sertlik, aşınma direnci, elektrokimyasal özellikler üzerine odaklanan Ni-B-TiN kompozit kaplama çalışması bulunmamıştır. Bu araştırma, TiN takviye partiküllerinin farklı konsantrasyonlarda, farklı akım yoğunluklarında ve farklı görev döngüsünde Ni-B alaşım matrisine dağıtılması ile üretilen kompozit kaplamaların bileşimi, yapısı, morfolojisi, sertliği, tribolojik özellikleri ve anti-korozyon kabiliyeti üzerine darbe akımlı kaplamanın optimizasyonu ile ilgilidir.

BÖLÜM 2. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozitler, fiziksel veya kimyasal olarak farklı iki veya daha fazla malzemenin birleşmesiyle oluşur. Matris, takviye ve matris ile takviye arasındaki ara-yüzden oluşan kompozit malzemelerde takviye elemanlarının matris fazına dahil edilmesiyle malzemenin mekanik ve fiziksel özellikleri gelişmektedir. Matris, kompozitlerin sürekli bir fazıdır ve takviyeleri önceden belirlenmiş yönde tutmaya yarar. Takviye, matris içinde dağıtılmış daha güçlü bir malzemedir. Matris ve takviyeler kimyasal olarak bağlanır veya mekanik olarak birbirine kilitlenir. Matris, takviyeler ve ara-yüz bir kompozitin özelliklerini belirler. Ayrıca, matris fazı, takviye elemanlarını bir arada tutarak dışarıdan malzemeye uygulanan yükleri takviye elemanına transfer eder ve böylece kompozit malzemenin mukavemetini artırır. Matrisi güçlendiren takviye elemanları genellikle katıdır ve çatlak yayılımını engeller. Ayrıca, matrise homojen bir şekilde dağılarak matrisin rijitlik ve dayanımını artırır. Ara-yüzey ise matris ile takviye elemanı arasındaki fazdır yapışmayı belirler. Matris üzerine etki eden gerilmelerin takviye elemanına aktarılması ara-yüzey aracılığı ile olmaktadır. Kompozitin tarifine göre matris ve takviye fazı birbiri içinde çözünmemelidir. Ancak çok az miktarda çözünürlük matris-takviye arasında güçlü bir bağın oluşumunu olumlu yönde etkiler [56, 57]. Kompozit malzeme kullanımının hızla artması bu malzemelerin yüksek dayanım/yoğunluk, yüksek elastik modülü/yoğunluk, akma/kırılma dayanımı, kırılma tokluğu gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır [58].

Kompozitler, matris ve takviye türlerine göre sınıflandırılır. Kompozitler, matris tipine göre metal matris kompozitler (MMK'ler), polimer matris kompozitler (PMK'ler) ve seramik matris kompozitler (SMK'ler) olarak sınıflandırılır. Takviye türlerine bağlı olarak, kompozitler arasında partikül takviyeli kompozitler, kısa fiber (elyaf) kompozitler, sürekli fiber (tabaka) kompozitler ve dolgu (levhasal) yapıları kompozitler bulunur [59].

2.1. Metal Matrisli Kompozit (MMK) Malzemeler

Geleneksel alaşımların mekanik özellikleri çoğu çalışma şartları altında yeterli performans sağlayamadığından bu alaşımlar seramik partiküller ile güçlendirilmektedir. Bu tür takviyeli kompozitler MMK'ler olarak bilinir. MMK'ler metal, seramik veya organik bileşikler gibi diğer malzemelerle takviye edilmiş metallerin kullanıldığı malzemelerdir. MMK'ler yüksek özgül mukavemet, yüksek sertlik, aşınma direnci, düşük termal genleşme katsayısı, tokluk, süneklik ve kimyasal olarak kararlı yapıya sahip malzemelere olan talebi karşılamak için geliştirilmiştir. MMK'lerde matris malzemelerinin en önemli görevlerinden biri kompozit malzemeye gelen yüklerin takviye elemanlarına homojen bir şekilde dağıtılmasını sağlamaktır [60]. Metal matris kompozitlerin yüksek yapısal verimlilik, mükemmel aşınma direnci, termal ve elektrik özelliklerinden dolayı karayolu ve demiryolu taşımacılığında uygulamaları sağlanmıştır [61]. Ayrıca, havacılık ve denizcilik endüstrisinde MMK, sertliği ve mukavemeti nedeniyle birçok uygulama bulmaktadır [62]. MMK'ler çok sayıda yüksek performanslı uygulamada ticarileştirilmiştir [63]. Gelişen teknolojinin bir sonucu olarak, MMK'lerin kullanımı, otomotiv motor blokları, pistonlar, bağlantı çubukları, pil plakaları, elektrikli motor fırçaları, kablo ve elektrik kontakları, ev aletleri pili gibi birçok endüstriyel alanda kullanımına devam edilmektedir. Bunlara ilaveten, metal matris kompozitler, silindir gömlekleri, pistonlar, eksantrik milleri, iticiler, fren kaliperleri ve rotorları gibi otomotiv uygulamalarında kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu yüksek performanslı bileşenlerin maliyeti hala yüksektir ve yaygın olarak kullanılmazlar [64].

Son yıllarda MMK'lerin geliştirilmesine yönelik araştırmalar devam etmektedir. Kararlı seramik takviyelerin malzemeye kazandırdığı mekanik özelliklerden dolayı çok çeşitli matris malzemelerine ve ikinci faz partiküllere sahip MMK'ler üretilmektedir. MMK malzemeler seramik takviyelerin metal veya alaşım matrisine dahil edilmesiyle üretilmektedir. Bu malzeme bileşimindeki matrisin ve seramik takviyenin özellikleri birleşerek daha yüksek mekanik özelliklere sahip yeni bir malzeme oluşmaktadır [65]. Matris metal, benzersiz mekanik ve fiziksel özelliklere sahip nispeten yumuşak bir malzemedir. Matris seçimi, kuvvet/ağırlık oranına,

kullanım kolaylığına ve uygulama amacına bağlı olarak da uygulanabilecek diğer değerlere dayanmaktadır [66]. Matrisin ana işlevleri, takviye elemanını tutmak, takviye elemanının bütünlüğünü korumak, çatlak yayılımını/büyümesini engellemek ve MMK'lerin kırılma direncini arttırmaktır [67]. Matris malzemeleri, takviyeye uyumlu destek sağlayan ve yapısal bileşenlerde kullanılan alaşımlardır. Matris yükün çoğunu taşıyamadığından takviye elemanı ile birbirine bağlanarak yükü takviye partiküllerine eşit olarak dağıtır [68]. Sağlıklı bir matrisin takviyeler arasında yer alması ve iyi bir ara-yüz bağı oluşturması gerekir. Seçilen matris esnek olmalı ve uygulanan çekme veya sıkıştırma yükü altında takviye çökmesinin önlenmesine yardımcı olmalıdır [69]. Matris malzemesi ile takviye arasında kimyasal reaksiyon olasılığı olmaması ve matris malzemesinin takviyeye zarar vermemesi de ayrıca önem taşımaktadır [70]. Matris seçiminde Ni, Al, Ti, Mg, W, Sn, Zn, Ag, Si ve bunların alaşımları süneklik, çekme dayanımı, işlenebilirlik, yumuşaklık, termal iletkenlik ve yoğunluk gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. İyi bir yapışma özelliğine sahip olan ve matris malzemesini güçlendiren malzemeye takviye denir. Takviye hem çok sert ve sağlam hem de çok hafif olabilir. Takviye, kompozitin mukavemetini ve sertliğini sağlar. Mukavemet-ağırlık ve sertlik-ağırlık oranları, matris malzemelerinden birkaç kat daha yüksektir. Takviye elemanları aşınma direnci, korozyon direnci, sertlik, Young modülü, ısı iletimi/direnci ve mukavemet gibi matris malzemenin fiziksel özelliklerini geliştirmek için de kullanılır [71]. Nikel, diğer tüm metallerle yüksek oranda alaşım yapan oldukça esnek bir metal olduğundan farklı endüstriyel alanlar için her zaman temel bir metaldir. Nikel, yüzey merkezli kübik (fcc) yapısına sahip sünek metaldir. Nikel alaşımları yüksek gerilimlere ve sıcaklıklara dayanarak son derece yüksek performanslı uygulamalarda kullanılabilmektedir. Nikel ve alaşımları mükemmel korozyon direncine, yüksek yoğunluğa ve mükemmel manyetik ve elektronik özelliklere sahiptir. Malzemenin mukavemetini arttıran Ni-Cr ve Ni-Cr-Fe alaşımları yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmıştır [72]. Seramik takviye olarak yüksek elastik modül, yüksek dayanım ve matris ile uyumlu Al_2O_3 , SiC, TiC, TiO_2 , WC, B_4C , TiN gibi seramikler kullanılmaktadır. Özellikle düşük maliyet, kolay üretim ve tekrarlanabilirlik açısından uygun olan seramik takviyeli MMK üretiminin otomotiv ve havacılık endüstrilerinde kullanımı artmaktadır. Kararlı seramik partiküllerin matris içinde homojen dağıtılmasıyla takviyenin yük taşıma

kapasitesi nedeniyle kompozit malzemenin mekanik özellikleri (mukavemet, tokluk, sertlik, aşınma gibi) artmakta ve yüksek performanslı uygulamalar için önem kazanmaktadır [73]. Seramik partiküller içinde titanyum nitrürün (TiN) yüksek sertlik, düşük yoğunluk ve yüksek sıcaklıklarda mükemmel kararlılık nedeniyle MMK'lerin aşınma direncini artırmak için uygun bir takviye olduğu belirtilmiştir [74]. Ayrıca, kompozit malzemelerde TiN yeterli korozyon direnci sağlamak ve malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmektedir [75]. Üstelik, TiN, fizyolojik ortamda yüksek sertlik, iyi aşınma ve iyi korozyon direncine sahip biyolojik olarak uyumlu seramik malzemedir ve yüksek biyo-uyumluluk özelliklerinden dolayı ortopedik implantlar için kullanılır [76].

2.2. MMK Malzemelerin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Kompozit bir malzemenin mikro yapısında, matris ve takviye arasındaki etkileşimden kaynaklanan temel özellikler genellikle ikincil takviye fazlarının tipi, büyüklüğü ve dağılımı, matris ve ikincil faz ara-yüzey karakteristiklerini ve mikro-yapısal kusurları içermektedir. Kompozitler karmaşık, heterojen ve genellikle anizotropik malzeme sistemleri olarak sınıflandırılırlar. Bunların özellikleri takviye biçimi, hacim kesri, geometri, dağılım, matris/takviye ara-yüzü, boşluk içeriği ve üretim süreci gibi birçok değişkenden etkilenmektedir. Bir sünek metal matrisine sert, kırılğan takviye partikülü eklemek, metali önemli ölçüde güçlendirebilir. Çünkü yüklerin çoğunu güçlü takviye partiküllerine aktarabilirler, böylece matris tarafından taşınan stresi azaltırlar [77]. Matris malzemelerine takviye edilen partiküllerin kompozit malzemelerin mukavemetini arttırmasıyla malzemenin yüzeyi, gerilime ve aşınmaya karşı direnç kazanır [78]. Yüzey uygulamalarında yüksek aşınma ve korozyon direnci, yüksek sıcaklık kararlılığı, yüksek tokluk gibi mekanik özellikler malzemenin daha uzun ömürlü olmasını sağladığı için önemlidir. Kompozit malzeme yapısının sıkı ve yoğun nano ölçekli kaplama kalınlığında olması malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmektedir [79]. MMK'in elastik modülü ile orantılı olan sertlik, takviye eklenmesiyle artar. Takviye elemanı ile güçlendirilen malzemenin, metal alaşım malzemesinden daha fazla elastik modülüne sahip olması bu artışın nedenidir. Takviye malzemesinin hacim oranı elastik modül artışının belirlenmesinde etkindir. Matris

alaşımına takviyelerin eklenmesi ile matrisin plastik deformasyonu, matristeki kırılma fazlar ve takviye elemanının kompozit kaplama içindeki dağılımı kaplamanın gerilme mukavemetini etkilemektedir. MMK malzemelerin özelliklerinin belirlenmesinde; metal matris ve takviye elemanının cinsi, boyutu, dağılımı, miktarı, üretim yöntemi, işlem parametreleri, yapı içinde oluşan fazlar, matris ile takviyenin kimyasal uyumluluğu, termo-mekanik ve ısı işleme tabi tutulması gibi birçok etken rol oynamaktadır. Genellikle MMK'lerin uzaması matris alaşımından daha azdır. Örneğin, bir 6061-T6 alüminyum alaşımının uzaması yaklaşık % 12'dir ve bu alaşıma hacimce % 15 Al_2O_3 partikülleri eklenerek uzama % 5,4'e düşer. MMK'lerde, matristeki yük, takviye fazlarıyla kısıtlanmaktadır. Partiküllerin büyüklüğü, dağılımı, matris mikroyapısı ve matris/takviye ara-yüzey etkileşimi MMK'lerin sünekliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Takviyelerin eklenmesi ile kompozitlerin yorulma ömrü önemli ölçüde artmaktadır. Uzun elyaf takviyeli MMK'lerin yorulma direnci, elyaf eksen boyunca gerilim altında yüklendiğinde takviyesiz metallerden daha büyüktür. Çatlak oluşumundaki azalma MMK'lerin üstün yorulma özelliğine ana katkıda bulunan faktördür [80]. Partikül kompozitlerin kırılma tokluğu, genellikle partikül boyutundaki artışla azalır. Ayrıca, artan partikül miktarı ile artan tokluk, partiküllerin boşluklu bölgeleri doldurması sonucu azalan çatlak ilerlemesiyle ilgilidir. Böylece, çatlak ucundaki gerilme konsantrasyonu azalır ve kırılma tokluğu değerlerinde artış olur [81]. Kompozitlerde yüksek ısı iletkenliği, düşük yoğunluk ve mükemmel mekanik özellikler de dahil olmak üzere üstün fiziksel özellikleri birleştirmekten daha fazla sayıda malzeme sistemi vardır. MMK malzemelerin en önemli özelliklerinden birisi yoğunluktur. Genellikle, takviye malzemelerin yoğunlukları matris alaşımına yakındır ve MMK yoğunluğunu pek değiştirmemektedir. Bunlara ilaveten, takviye elemanı matris malzemesinden daha rijit ve daha mukavemetlidir.

2.3. MMK Malzemelerde Güçlendirme Metotları

Dislokasyonların yoğunluğu güçlendirilmemiş metale kıyasla kompozit matriste daha yüksektir. Kompozit kaplamadaki dislokasyonlar, uygulanan yüke tepki olarak matris ve takviye arasındaki uyumsuzluklarının neden olduğu artık gerilmeleri azaltmaktadırlar. Dislokasyon yoğunluğu ve dolayısıyla matris güçlendirmesi, takviye

partikül boyutunun azalması ve takviye hacmi oranının artmasıyla artar [82]. Orowan mekanizması dislokasyon hareketini zorlaştırarak kompozit kaplamayı güçlendirmektedir [83]. Bununla birlikte, Orowan güçlendirme mekanizması, partiküllerin daha ince ve birbirine daha yakın olduğu ve MMK mukavemet artışını sağlayan güçlendirilmiş kompozitlerde önemli bir etkiye sahiptir. MMK'ler genellikle güçlendirilmemiş matris metalinkinden çok daha ince tane boyutuna sahiptir. Hall-Petch ilişkisi, matristeki plastik akışın başlaması ve tane sınırlarındaki stresin artmasına bağlıdır. Tane boyutunun küçük olması tane sınırındaki dislokasyonu azaltmaktadır [84]. Fiber takviyeli kompozite kuvvet uygulandığında malzeme elastik deformasyona uğrar ve malzemenin mukavemet artışı matris alaşımının mikroyapısına bağlıdır. Kompozit malzemelerin mukavemet artışı malzemede oluşan gerilmenin, kuvvetli matris/partikül ara-yüzey etkileşimi sonucu, matristen takviye partiküllerine aktarılması ile ilişkilidir. Buna karşın, zayıf ara-yüzey bağı olması durumunda malzemeye uygulanan gerilme takviye partiküllerine aktarılamadığından malzemede hasar oluşabilmektedir. Böylece, yükü üstlenen aktif alanın azalması ile kompozit malzemenin mukavemeti takviye elemanı içermeyen matristen daha zayıf olabilmektedir. Malzemeye uygulanan ısıtma işlemi sonucu takviye elemanlarının etkisiyle malzemenin eğilme mukavemeti artmaktadır. Ancak, ısıtma işlem sıcaklığı optimum seviyenin üstüne çıktığında malzeme mukavemetinde azalma görülmektedir. Ayrıca, kaplamaya dahil olan takviye partikül miktarındaki aşırı artış ile azalan süneklik sonucu malzemenin eğilme mukavemetini azaltmaktadır. Kaplamadaki partiküllerin özellikleri, dağılımı, oranı, büyüklüğü ve matris ile ara-yüzey uyumu MMK malzemelerin dayanımını etkilemektedir. MMK malzemelerdeki süneklik değerinin azalması dezavantaj olarak belirtilebilir [85].

Kompozit malzemedeki iri partiküllerin yüksek oranda maruz kaldığı gerilme sonucu oluşan partikül kırılması ve partikül kümeleşmesi ile gerçekleşen çatlaklı bölgelerin büyümesi malzemedeki hasarı arttırmaktadır. Bunu engellemek için iri partikül oluşumunu azaltmak gerekmektedir ve böylece matris içinde yoğun ve homojen dağılan ince partiküllerin matris ile yaptığı ara-yüzey bağı partikül kırılması engeller ve kopma uzamasını güçlendirir. Ekstrüze edilen malzemenin homojen partikül dağılımı malzemenin uzama değerini artırmaktadır. Sünek bir matristeki partiküllerin

homojen dağılımı ve matris/partikül ara-yüzey mukavemeti ile sabit hacimde maksimum uzama elde edilebilmektedir. Ayrıca, MMK malzemelerde kullanılan seramik takviye elemanlarının yüksek sıcaklık dayanımları malzemenin endüstriyel açıdan önemini arttırmaktadır. Malzemenin çatlak oluşumu ve ilerlemesine karşı gösterdiği direnç kırılma tokluğunu vermektedir. Malzemedeki yüksek yüzde uzama değeri yüksek plastik deformasyon yeteneğini gösterdiğinden malzemenin kırılma tokluğu artmaktadır. MMK malzemedeki takviye elemanın özelliği, miktarı, dağılımı, matris/takviye ara-yüzey bağı gibi çok parametrenin olması malzeme tokluk değerinin optimizasyonunu zorlaştırmaktadır [85].

Malzemenin yorulması, dayanabileceği maksimum gerilmeden daha düşük tekrarlanan gerilme ile hasara uğraması olarak tanımlanmaktadır. Malzemedeki çatlağın kritik boya ulaşması ile sonuçlanan kırılma yorulmadan kaynaklı oluşan kırılmaların çevrimsel gerilmeleri ile ilgilidir.

Sabit yük altında malzemenin zaman içinde göstermiş olduğu deformasyon ise sürünmedir. Yüksek sıcaklıklarda MMK malzemelerin sürünme direnci arttığından dikkat edilmesi gereken bir faktördür. MMK malzemelerde takviye eleman miktarındaki artış malzemenin sürünme hızının azaltmaktadır. MMK malzemelerin aşınma direnci matristen daha sert takviye elemanı kullanılmasıyla artmaktadır. Böylece, farklı endüstriyel uygulamalarda sert seramik takviyeli MMK malzemelerin sahip olduğu abrasif aşınma özelliği nedeniyle takviyesiz alaşımlara kıyasla daha fazla tercih edilmektedir [86].

2.4. MMK Malzemelerin Üretim Yöntemleri

MMK uygulamasındaki üretim yöntemi hem maliyeti hem de özellikleri belirleyen önemli bir faktördür. MMK'lerin imal edilmesindeki ana zorluklar; takviye fazının istenen konfigürasyonda dağıtılması için uygun maliyetli bir yöntem ve matris ile takviye arasında güçlü bir bağın sağlanması için fazlar arasında etkili bir yük aktarımı olarak belirtilebilir. Endüstriyel alanda kullanılmak için üretilecek parçanın üretim tekniği dikkate alınarak malzemenin şekli, mekanik ve fiziksel özellikleri, takviye

elemanı türü belirlenmektedir. Üretim teknikleri kendi içinde avantajları ve dezavantajları vardır. MMK'ler, katı hal işlemleri, sıvı-hal işlemleri ve biriktirme işlemleri dahil olmak üzere çeşitli imalat teknikleri ile üretilebilir. Katı hal işlemlerinde, en yaygın yöntem toz metalürjisidir. Bu yöntem, genellikle yüksek erime noktalı matrisler için kullanılır ve sıvı hal proseslerinde meydana gelen ayrışma etkilerini ve kırılma reaksiyon oluşumunu önler. Ayrıca, en yüksek mekanik özelliklere sahip partikül takviyeli alüminyum matrisli kompozitlerin elde edilmesine izin verir. Sıvı-hal işlemlerinde, takviyelerin alaşım eriyiği bir piston veya inert bir gaz tarafından uygulanan basınçla sıızan bir ön kalıp ile oluşmaktadır. Biriktirme işlemlerinde, erimiş metal takviye fazı ile püskürtülür ve metal katılaşmanın tamamlandığı bir alt tabaka üzerinde toplanır. Bu tekniğin ana avantajı, matris mikro-yapısının çok ince tane boyutları ve düşük ayrışma göstermesidir [87]. Üretilecek olan malzemenin üretim yöntemi tercih edildikten sonra mamul veya yarı mamul fiziksel ve mekanik özellikleri değerlendirilir ve çalışma sıcaklığı, takviye malzemesi şekli, matris/takviye uyumu, takviyenin matris içinde homojen dağılımı gibi parametreler dikkate alınarak yöntem belirlenmektedir [57].

2.5. MMK Malzemelerin Uygulama Alanları

MMK'lerin özellikleri malzemenin doğasına, işleme yöntemlerine ve ürünün kalitesine göre değişmektedir. MMK'ler çeşitli endüstriyel uygulamalar için ticari ölçekte üretilmiştir. Düşük maliyetli takviyeler ve farklı üretim yollarının olması takviye edilmiş MMK'lerin kullanımı artmaktadır [88]. Örneğin, ekstrüde alüminyum oksit partikül takviyeli alüminyumun yüksek spesifik modülü, düşük maliyeti ve yüksek kaynak kabiliyeti bisiklet çerçeveleri için istenen özelliklerdir. Yüksek aşınma direnci, düşük ağırlık, düşük maliyet, gelişmiş yüksek sıcaklık özellikleri ve güçlendirilmemiş alüminyumun daha büyük bir kısmına katılma olasılığı dizel motor pistonlarının tasarımı için dikkate alınması gereken hususlardır [89]. MMK'ler, motorlardaki tahrik milleri, disk fren rotorları, pistonlar ve silindir delikleri gibi çeşitli otomotiv parçalarında uygulanmaktadır. Havacılık ve uzay endüstrisinde MMK'ler yapısal, sevk ve alt sistem bileşenlerinde uygulamalar bulurlar. Ventral kanatçıklar, F-16 uçaklarındaki yakıt erişim kapısı kapakları ve Eurocopter EC120 ve N4

helikopterlerdeki rotor kanatları ve eğik plakalar uzaydaki MMK'lerin yapısal uygulamalarından bazılarıdır [61].



BÖLÜM 3. METALİK KAPLAMA TEKNİKLERİ

Malzemelerin yüzeyi belirli ortamda mekanik veya kimyasal etkileşimle aşınma veya korozyon tehditi altındadır. Ayrıca malzeme yüzeyindeki deformasyon kontrol edilmediği durumlarda hasarların büyümesiyle maddi açıdan zararlar artmaktadır. Bundan dolayı kaplama teknolojisinde yüzeyi çevresel etkilere karşı koruyabilmek ve malzemenin kullanım ömrünü uzatmak için daha az ve daha uygun malzeme tercihi, enerji tasarrufu, yüzey mühendisliği açısından önemli etkenlerdir. Kaplama teknolojisinde endüstriyel olarak uygulanmakta olan işlemlerin çeşitliliği Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Malzeme yüzeyini korumak için kullanılan kaplama prosesleri [12]

Proses	Proses çeşitleri
Buharlaştırma	Kimyasal buhar biriktirme (CVD) Fiziksel buhar biriktirme (PVD) Püskürtme
Sıcak metal işleme	Kaynaklama Sıcak daldırma-galvanizleme Merdaneli kaplama
Boyama	İnorganik kaplamalar Organik kaplamalar Düşük sürtünmeli kaplama
Termal sprey	Atmosferik basınçlı püskürtme Düşük basınç ile püskürtme. Alevli püskürtme
Metalleme	Akımlı metal kaplama Akımsız metal kaplama

Belirtilen metal kaplama proseslerinden endüstriyel uygulamada en fazla tercih edilen akımlı metal kaplama tekniğinde, uygun ön işlem ve temizlemeden sonra kaplanacak metalin tuzu çözelti içerisinde çözündürülür ve daha sonra iyonlaşan metal katyonu harici voltaj kaynağı ile kaplama işlemi yapılacak metalin yüzeyine elektrokimyasal reaksiyon ile indirgenir [90]. Kaplama tekniklerinde yaygın olarak uygulanan akımlı krom kaplama yüksek sertlikleri ve aşınma dirençleri nedeniyle tercih edilmektedir.

Sert krom kaplı malzemeler uçak, hidrolik ve madencilik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [91].

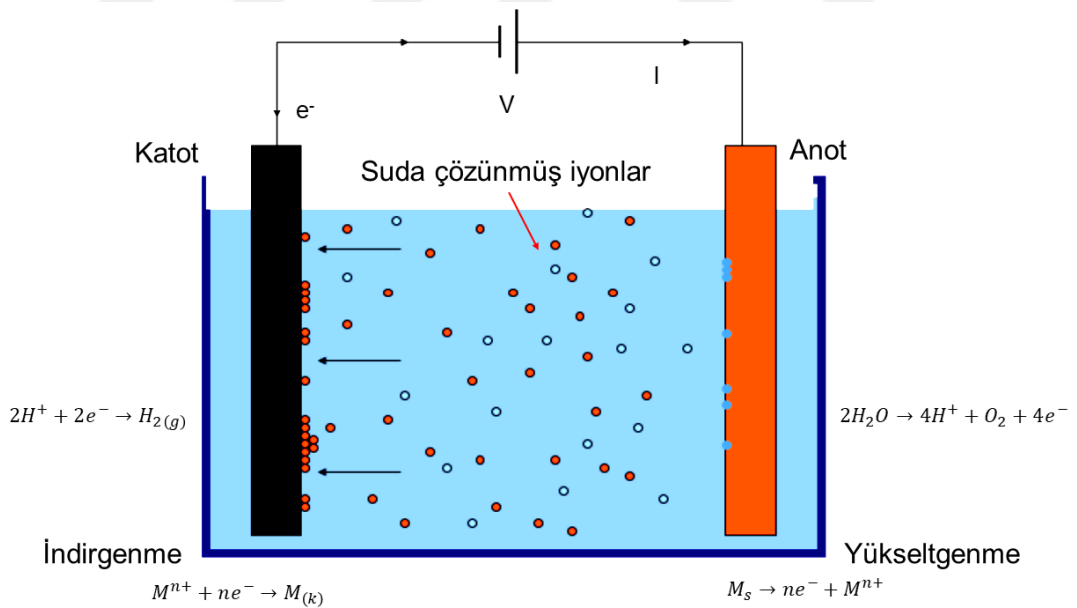
Ancak, kaplama çözeltisinin kanserojen ve kuvvetli oksitleyici olmasıyla birlikte ciddi sağlık sorunlarını beraberinde getirmesinden dolayı Cr (VI) kaplamanın çevre mevzuatı kısıtlanması araştırmacıları alternatif çalışmalara yönlendirmiştir [92]. Sert krom kaplamanın kompozisyon ve yapısı dikkate alınarak gerçekleştirilen kapsamlı çalışmalar sonucunda akımlı nikel metal/alaşım/kompozit kaplamaların krom kaplamalara kıyasla daha basit arıtma işlemleri içerdiğini göstermiştir. Ayrıca akımlı nikel kaplamaların mekanik ve korozyon direnci açısından krom kaplamalara alternatif özelliklerde olduğu belirtilmiştir. Kaplamaların özelliklerini geliştirmek için banyo bileşimi ve biriktirme koşulları değiştirilerek homojen dağılımlı, sert, aşınmaya dayanıklı, anti-korozyon özellikte üretim sağlamak mümkün olmaktadır [93]. Metal kaplama prosesinde MMK kaplamalar yüksek sertlik, mükemmel aşınma ve korozyon dirençlerine sahip olup gerekli görüldüğü durumlarda kendiliğinden yağlayıcı özelliklerinden dolayı kuru ortamda makinelerin çalışmasına olanak sağlamaktadır. Akımlı kaplama prosesi ile çeşitli metal, alaşım, iletken polimer ve kompozit üretmek için kaplama banyosunun bileşimi ve parametreleri değiştirilerek spesifik özellikte kaplama gerçekleştirilebilmektedir [94]. Akımlı kaplama prosesinde doğru kaplama bileşenlerinin kullanılmasıyla malzemenin servis ömrü artırabilmektedir. Kaplanacak malzeme için öncelikle altlığın kullanım alanı (sertlik, aşınma ve korozyon gibi) için uygun olup olmadığı araştırılmalıdır. Böylece, kaplanacak malzemenin kompozitin bileşenleri hangi şartlardaki özelliğini arttırmak için seçilebilir. Sonuç olarak uygulama alanı, düşük maliyet ve çevresel faktörler göz önünde bulundurularak bileşen ve kaplamanın işlevselliği optimize edilmelidir [27].

3.1. Akımlı Kaplama Prosesi

3.1.1. Metallerin elektrokimyasal kaplanması

Akımlı kaplama prosesi, kaplama banyosundaki elektrokimyasal bir proses ile altlık malzemenin özelliklerini geliştirmek veya görünümünü değiştirmek için endüstriyel

olarak uygulanan yüzey işlemidir. Akımlı kaplama metodunun düşük maliyet, endüstriyel uygulanabilirlik, teknolojik değişimin az olması, gözeneksiz ve homojen kaplama ve yüksek üretim hızı gibi avantajları bulunmaktadır. Akımlı kaplama banyo bileşiminin saflığını kontrol etmek kolay olmadığından kaplama çözeltileri birden fazla inorganik tuz ve bazı katkı maddelerinden oluşmaktadır [95]. Akımlı kaplama prosesinde elektrokimyasal hücrenin çalışmasının şematik çizimi Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Akımlı kaplama metodu, elektrolit içinde uygulanmış elektrik alan altında yüklü iyonların difüzyonu olarak tanımlanmaktadır. Elektrot yüzeyi üzerinde yüklü iyonların indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Çözelti ve elektrot arasındaki ara-yüzeyden elektron transferi ile altlık üzerinde metalik faz oluşmaktadır. Elektrolit çözeltisinde çözünen metal iyonları, harici güç kaynağı kullanılarak altlık üzerinde indirgenme reaksiyonu verirler. Akımlı kaplama sistemi; anot, katot, elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Uygulanan akım potansiyotat ile kontrol edilmektedir. Anot ve katottaki elektrotlar birbirlerine bakacak şekilde çözelti içerisine yerleştirilir.



Şekil 3.1. Akımlı kaplama sisteminin görünüşü [96]

Bu proseste, iki elektrot arasında elektrik alan uygulandığında bir elektrottan diğerine doğru iyonların gerçekleştiği elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Çözeltideki elektrik akımı aktarım mekanizması iyonlar ile gerçekleşmektedir. Akımlı kaplamada

pozitif yüklü iyonlar (katyon) katot adı verilen negatif yüklü elektroda giderken negatif yüklü iyonlar (anyon) ise pozitif yüklü elektroda doğru hareket etmektedir. Güç kaynağının pozitif ucuna bağlanan anot olarak adlandırılan elektrotun yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonları meydana gelirken katot olarak adlandırılan negatif elektrot yüzeyinde ise metal iyonları indirgenmektedir [97]. Gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sırasıyla aşağıdaki eşitliklerle (Denklem 3.1 ve 3.2) gösterilmektedir.

Yükseltgenme reaksiyonu;



İndirgenme reaksiyonu;



Katot elektrot yüzeyini metal bir tabaka ile kaplamak için negatif yüklü olmalıdır. Böylece pozitif yüklü iyonlar katot yüzeyinde indirgenebilir. Gerçekleşen her bir reaksiyon yarım hücre reaksiyonu olup anot yüzeyinde serbest kalan elektron sayısı katot yüzeyinde tüketilen elektron sayısına eşittir. Uygulanan akım yoğunluğu çözeltideki metal iyonlarının (M^{n+}) katot yüzeyine ulaşarak indirgenme için gerekli olan elektronların katot yüzeyinde birikmesini sağlamaktadır. Elektronlar anottan katoda doğru dış elektrik devresinden hareket ederken yüklü (M^{n+}) iyonlar çözelti içinden katoda doğru ilerlemektedir. Böylece katot yüzeyinde indirgenmiş ($M_{(k)}$) metal oluşmaktadır. Bu proses dinamik denge olarak adlandırılmakta olup aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Denklem 3.3) ifade edilmektedir.

Redoks reaksiyonu;



Akımlı kaplama prosesinde katodun yakınında gerçekleşen hidrojen (H_2) oluşum reaksiyonunda hidrojenin metallerden daha pozitif standart potansiyele sahip olmasından dolayı oluşan hidrojen kabarcığı kaplama yüzeyinde gözenekli yapı oluşmasına neden olmakta ve böylece kaplamanın mekanik özeliğini ve korozyon

direncini olumsuz etkilemektedir. Akımlı kaplama esnasında oluşan hidrojen kabarcığı kaplamanın akım verimliliğini ve kaplama oranını olumsuz etkilediğinden elektrolit çözeltisinin pH'ı kontrol edilerek hidrojen oluşumu engellenebilir [98]. Katot yüzeyinde gerçekleşen hidrojen oluşum reaksiyonu aşağıdaki eşitlikler kullanılarak (Denklem 3.4 ve 3.5) ifade edilmiştir.

Hidrojen oluşum reaksiyonu;



Elektrolitik kaplama esnasında çözelti içindeki metal iyonlarının (M^{n+}) konsantrasyonu azalırken hidrojen iyonlarının (H^+) konsantrasyonu artar ve böylece çözeltinin asitliği artmaktadır. Kaplama çözeltisine tampon ilavesiyle katot yüzeyindeki birikme esnasında hidrojen oluşum reaksiyonu engellenebilir. Böylece, akım yoğunluğunun artışı ile artan çekirdeklenme ve katot yüzeyine adsorbe olan depozitlerin yapışması artmaktadır. Altlık yüzeyindeki çekirdeklenme yoğunluk artışı elektrot yüzeyinin pasifleşmesini önler [99]. Elektrolitik kaplama prosesinin temeli Faradayın elektroliz yasaları ile ilgilidir. Bu yasaya göre; çözeltideki elektrik miktarı elektrottaki kimyasal değişim ile orantılı iken elektrot yüzeyinde serbest kalan madde miktarı kimyasal eşdeğer ağırlığı ile orantılıdır. Bir mol metalin oluşumu için coulomb cinsinden elektrik yüküne ihtiyaç vardır. Devreden geçen net yük aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Denklem 3.6) hesaplanmaktadır.

$$Q = nF \quad (3.6)$$

Burada Q devreden geçen net yükü, n reaksiyondaki elektron sayısını, F ise Faraday ($1\text{ F} = 1\text{ mol elektronun yükü} = 96485\text{ coulomb}$) sabitini ifade etmektedir. Reaksiyon sonrası biriken metalin gram cinsinden kütlesi aşağıdaki eşitlik (Denklem 3.7) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$W = \frac{I \cdot t \cdot E_q}{F} \quad (3.7)$$

Burada W gram cinsinden biriken metalin ağırlığını, I amper cinsinden akımı, t saniye cinsinden zamanı, E_q biriken metalin eşdeğer ağırlığını ifade etmektedir. Faraday yasaları mutlak yasalardır. Bundan dolayı, elektrotta gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar dikkate alınmadan elektrokimyasal reaksiyonun verimliliği aşağıda belirtilen eşitlik (Denklem 3.8) dikkate alınarak hesaplanır.

$$\% \text{ Katot akım verimliliği} = 100 \times \frac{\text{gerçek ağırlık}}{\text{teorik ağırlık}} \quad (3.8)$$

Elektrolitik kaplamada voltaj veya potansiyel bir fark ile iletken boyunca gerçekleşen akım büyüklüğü aşağıda verilen eşitliğe (Denklem 3.9) göre Ohm yasası ile açıklanmaktadır.

$$E = I \cdot R \quad (3.9)$$

Burada E voltaj değerini, I amper cinsinden akım değerini, R ohm cinsinden direnç değerini ifade etmektedir. Elektrolitteki metal ve çözelti arasında indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları sonucu oluşan potansiyel, standart elektrot potansiyelidir. Elektrot potansiyeli ilk olarak Nernst tarafından 1889 yılında formülize edilmiş olup çözelti içerisinde birden fazla iyon bulunması halinde hangi iyonun katot yüzeyinde birikeceği redoks çiftlerinin standart şartlardaki (298 K, 1 atm ve molar konsantrasyon) indirgenme potansiyelleri ile hesaplanmaktadır. Redoks çiftlerinin indirgenme potansiyellerinin standart olmaması durumunda elektrot potansiyeli aşağıdaki eşitlikte (Denklem 3.10) verilen Nernst denklemi ile hesaplanabilir:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{yük.}}}{a_{\text{ind.}}} \right) \quad (3.10)$$

Burada E^0 redoks çiftinin standart elektrot potansiyel farkını, R gaz sabitini (8,5145 J.K⁻¹.mol⁻¹), T Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı, n reaksiyon esnasında transfer olan elektron sayısını, F Faraday sabitini (96485 C.mol⁻¹), $a_{\text{yük.}}$ yükseltgenen türlerin

aktivitelerini, $a_{ind.}$ ise indirgenen türlerin aktivitelerini göstermektedir. Denklem 3.10, $T = 298 \text{ K}$ (25°C) için logaritma 10'a göre düzenlendiğinde aşağıdaki eşitlik (Denklem 3.11) elde edilir.

$$E = E^0 + \left(\frac{0.059}{n}\right) \log\left(\frac{a_{yük.}}{a_{ind.}}\right) \quad (3.11)$$

İdeal bir çözeltide iyonlar arasında etkileşim olmadığından çözelti içindeki konsantrasyon ve aktivite aynıdır. Ancak çözelti içinde iyonlar arası elektrostatik etkileşimin olması durumunda çözeltide indirgenebilecek iki veya daha fazla madde olduğunda istenen bileşenin indirgenmesi için uygun potansiyel seçilmelidir. Çözeltideki maddelerin standart potansiyel farkları en az 0,1 V olduğunda standart potansiyeli daha pozitif olan indirgenebilir [100]. Potansiyel fark standart oluşum çözeltisindeki metal, pH ve sıcaklık için sabit değer olup aşağıdaki eşitlikte (Denklem 3.12) belirtilmiştir.

$$Aq \cong \frac{eMe}{Me^{Z+}} \quad (3.12)$$

Anodik çözünme prosesinde yük hareketi gerçekleşirken katodik metal kaplamada ise elektrik akımı oluşturulmaktadır. Anodik akım (I_a); pozitif, katodik akım (I_k) ise negatif olarak belirtilmektedir. Bazı durumlarda toplam akım geçerli iken diğer durumlarda ise akım yoğunluğu birim yüzey alandaki akım olarak ifade edilmektedir. Denge anında anodik ve katodik akımların eşit olduğu dinamik dengedeki (I^0) oranın ölçüsü aşağıdaki eşitlikte (3.13) belirtilmiştir [12]:

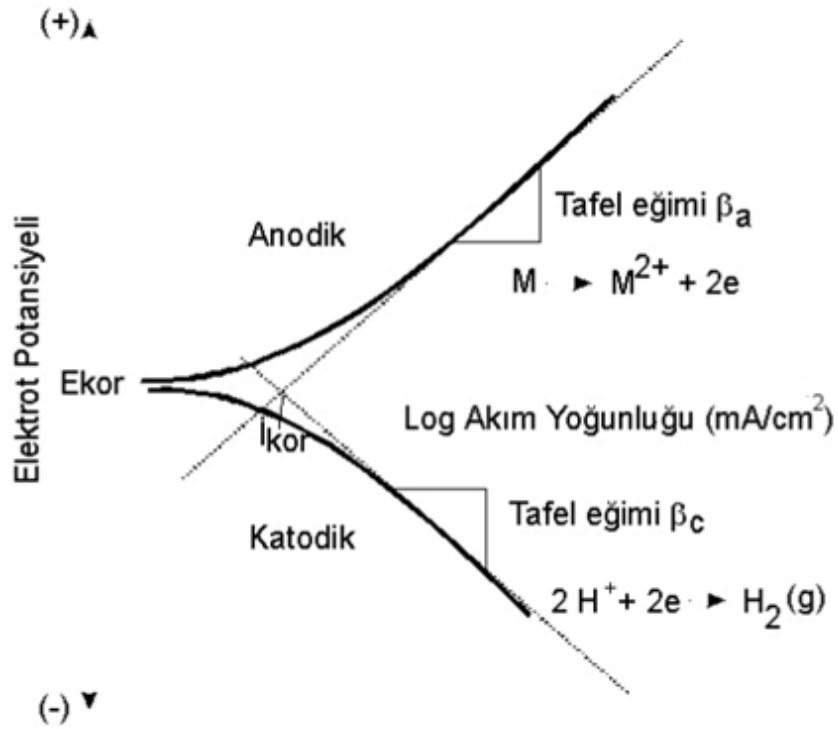
$$[I_c] = [I_a] = I^0 \quad (3.13)$$

Elektrolitik kaplamada uygulanan akım yoğunluğu, uygulanan akımın elektrot yüzey alanına bölünmesiyle tanımlanır ve aşağıdaki eşitlikle (3.14) gösterilmektedir.

$$j = \frac{i}{A} \quad (3.14)$$

Burada j akım yoğunluğunu ($A \cdot dm^2$), i uygulanan akımı (A), A elektrot yüzey alanını (dm^2) belirtmektedir.

Herhangi bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için reaksiyona giren maddelerin minimum enerjiye sahip olması gerekmektedir. Ayrıca, kimyasal reaksiyonun devam edebilmesi için çözelti-elektrot ara yüzeyindeki potansiyel bariyerin aşılması için aşırı potansiyel uygulanır. Kinetik olarak kontrol edilebilen aşırı potansiyel (polarizasyon) elektrolitik kaplama prosesinde önemli bir faktördür. Elektrotlarda gerçekleşen çözünme ve birikme proseslerinde anot ve katottaki iyon konsantrasyon değişikliği denge potansiyeli ile sonuçlanmaktadır. Anodik ve katodik polarizasyon eğrisi Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Metallerin elektrolitik kaplanması üç adımda gerçekleşmektedir. İlk olarak, hidratlı iyonlar uygulanan potansiyelden dolayı difüzyon ile katot yüzeyine doğru hareket eder. İkinci olarak, çift difüzyon tabakasına giren hidratlı iyonlar katot yüzeyine ulaştıktan sonra su molekülleri ayrılır ve iyonlar katot yüzeyine elektron transferi ile adsorbe olurlar. Son olarak, katot yüzeyinde nötrleşen iyonlar kaplamadaki metalin latis büyümesini başlatır [101].



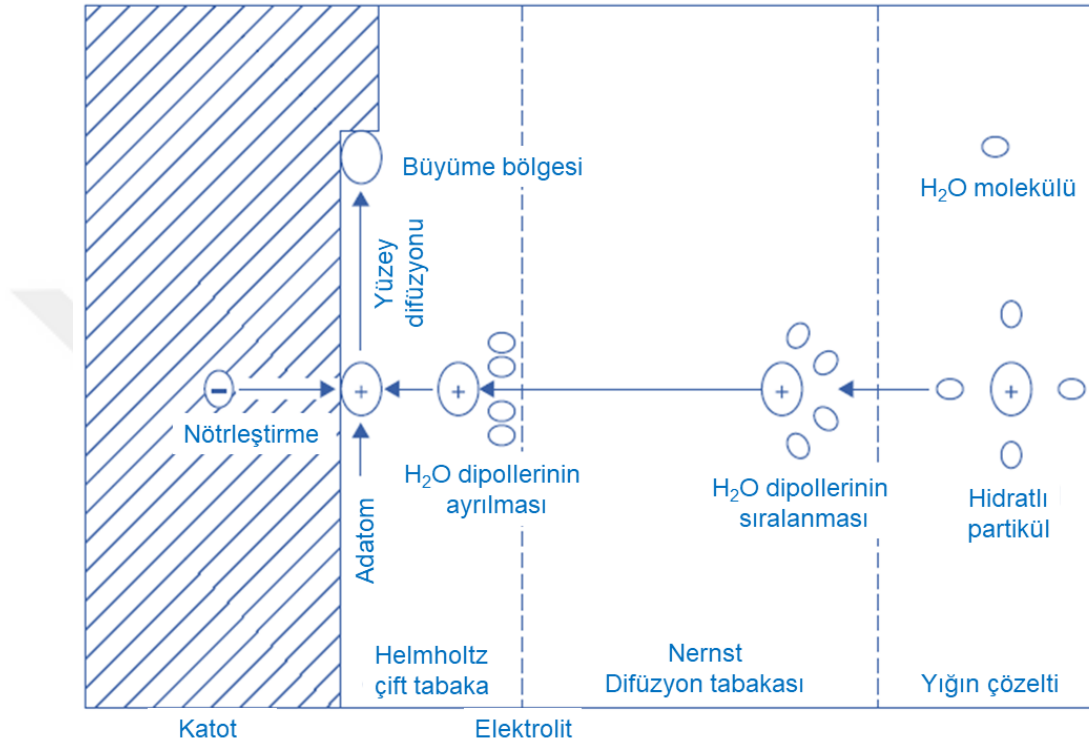
Şekil 3.2. Tipik polarizasyon eğrisi

Anot konsantrasyon polarizasyonunda elektrotta gerçekleşen reaksiyon sonucu oksijen oluşumu gerçekleşirken katodik konsantrasyon polarizasyonunda hidrojen oluşumu gerçekleşmektedir. Katodik polarizasyonda katot yüzeyinde biriken tabakanın pH'sı artar ve hidroksit bileşikleri çökebilir. Böylece hidrojen birikmesi sonucu tabakada kırılgenlik oluşurken tabaka içine doğru gerçekleşen difüzyon ile hidrojen gevrekleşmesi oluşur. Yüksek potansiyel gerektiren $H_{2(gaz)}$ oluşumu daha yavaş gerçekleşen hızı belirleyen adımdır. Elektrolitik kaplama banyosunda uygulanan potansiyel fark ile pozitif iyonlar katoda doğru hareket eder ve katot yüzeyinde indirgenirler. Voltaj arttırıldığında ise katot yüzeyinde indirgenen iyon sayısı ve akım artar. Uygulanan voltaj arttırılmaya devam edildiğinde katot yüzeyine giden iyonlar azalır ancak akım yoğunluğu etkilenmez. Burada indirgenmiş iyon sayısı difüzyona bağlı olduğundan akım yoğunluğu maksimum değerde olup voltaj arttırıldığında katot yüzeyinde hidrojen oluşum reaksiyonu gibi farklı reaksiyonlar gerçekleşmedikçe akım yoğunluğu değeri aşılmayacaktır. Voltaj, hidrojen oluşum reaksiyonu potansiyeline ulaştığında akım yoğunluğu artar ve hidrojen iyonu serbest bırakılır.

3.1.2. Katot yüzeyindeki kristal büyüme

Ostwald kuralı ile belirtilen kristalleşme işlemi malzemenin daha kararlı kristal yapıya düzenlenmesidir. Çözelti doygunluğu çekirdeklenme prosesi için önemli rol oynamakla birlikte sıcaklık, basınç, pH, katkı madde ilavesi gibi parametreler değiştirilerek çözelti konsantrasyonu ayarlanabilmektedir. Kristal büyümede homojen, heterojen ve ikincil çekirdeklenme olmak üzere üç farklı işlem vardır. Katot yüzeyine adsorbe olan iyonlar ve elektrolit içindeki katkı maddelerin elektro-kristalizasyonu, büyüme sürecini önemli ölçüde etkilemekte olup katot yüzeyine yakın elektriksel çift tabakadaki iyonların kristalizasyon ve büyüme adımları Şekil 3.3.'te gösterilmiştir. Elektrik alan etkisi altındaki metal atomları anotta iyonize olduktan sonra hidrat ile çevrelenmektedir. Hidratlı iyonlar difüzyon, göç ve konveksiyon ile katot yüzeyine ulaştıklarında hidratlarını kaybederek adsorbe olmuş iyon haline gelirler. Katot yüzeyindeki iyonlar ad-atom olarak adsorbe olur ve büyüme noktalarında kristal kafese dahil olurlar. Kristalleşme mevcut kristallerin büyümesi veya yeni kristallerin oluşumu ile gerçekleşmektedir. Bu iki mekanizma kristal yüzeydeki ad-atomların

yüzey difüzyonu ve katot yüzeyindeki yük transferi ile gerçekleşir. Elektrolitik kaplama esnasında kristal oluşumu, yüksek difüzyon hızı ve düşük potansiyelde tane büyümesi gerçekleşirken düşük difüzyon hızı ve yüksek potansiyelde yeni çekirdeklenme alanları oluşmaktadır [102].



Şekil 3.3. Metallerin katot yüzeyindeki birikiminin şematik gösterimi [103]

3.1.3. Kristal büyümenin termodinamikleri

İdeal bir kristal, düzenli kafes aralıklarında tekrar eden desenlerin düzenlenmesiyle oluşan sonsuz atom kafesleridir. Düzensiz durumdan düzenli hale geçen kristallerin büyümesi üç boyutlu atomların veya moleküllerin düzenlenmesi ile olmaktadır. Faz dönüşümü ile gerçekleşen kristal büyüme süreci sistemin serbest enerjisinin en düşük olduğu durumda gerçekleşir. Katı ve sıvı fazlarının serbest enerjileri eşit olduğunda termodinamik denge oluşur ve serbest enerji aşağıdaki eşitlikte (Denklem 3.15) verilen Gibbs denklemi ile ilişkilidir.

$$G = H - TS \quad (3.15)$$

Eşitlikteki H entalpiyi, S entropiyi, T ise sıcaklığı göstermektedir.

Geçiş sırasında serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlikte (Denklem 3.16) gösterilmiştir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.16)$$

Denge halinde $\Delta G = 0$ olacağından aşağıdaki eşitlik (Denklem 3.17) elde edilir.

$$\Delta H = T_e \cdot \Delta S \quad (3.17)$$

T_e denge sıcaklığını göstermektedir.

Serbest enerji değişimi aynı zamanda aşağıdaki eşitlikte (Denklem 3.18) gösterilen entropi değişimi ile temsil edilmektedir [104].

$$\Delta G = \Delta S \cdot \Delta T \quad (3.18)$$

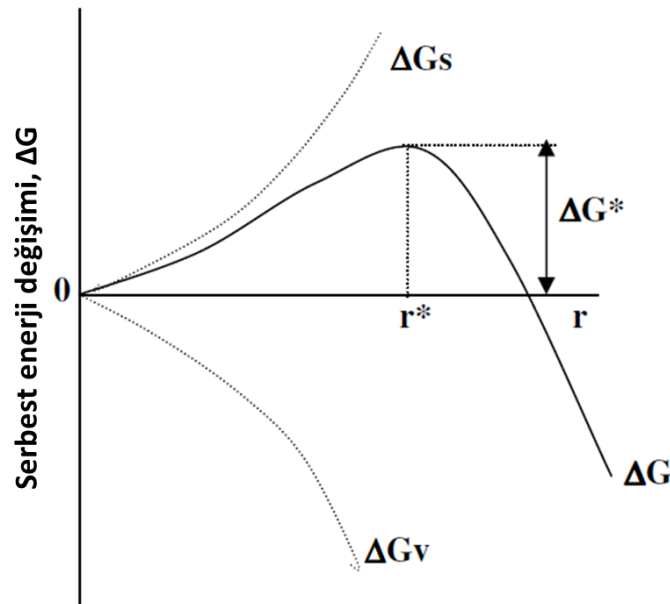
Altılık üzerindeki çekirdeklenme; altılık/çekirdek ara-yüz sınırındaki latis uyumu, altılığın kristal yapısı, yapışma enerjisi ve serbest yüzey enerjisinden etkilenmektedir. Kristal büyümede önemli bir etken olan çekirdeklenme ile yeni ve kararlı faz oluşumları gerçekleşmektedir. Çekirdeklenme işleminde atomların veya moleküllerin birleşmesiyle katı kristaller oluşmaktadır. Çekirdek oluşum teorisi atomların toplam serbest enerjileri dikkate alınarak Volmer ve Weber tarafından sunulmuştur. Serbest enerjideki değişime bağlı olarak çekirdek oluşumu gerçekleşmektedir. Atomlar arası veya moleküler bağlanmadan dolayı yüzey enerjisinin fazla olması çekirdeklenmeyi değiştirmektedir. Çekirdek terimi kritik büyümeden daha küçük yeni fazın kümeleşmesi iken tane terimi kritik büyümeden daha büyük kümeleşme ile tanımlanmaktadır. Kritik büyüme, büyüyen yapının sahip olması gereken boyuttur. Yarıçapı r olan küresel çekirdeklenme oluşumunun Gibbs serbest enerjisindeki değişimi aşağıdaki eşitlikte (Denklem 3.19) verilmiştir.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3 \Delta G_v}{3} \quad (3.19)$$

σ birim alan başına ara-yüzey serbest enerjisindeki artışı, ΔG_v katının birim hacim başına sistemin serbest enerjisindeki azalmayı göstermektedir. Kritik yarıçapa (r^*) karşılık gelen pozitif maksimum değeri aşağıdaki eşitlikte (Denklem 3.20) gösterilmiştir.

$$r^* = \frac{2\sigma}{\rho_s \Delta \mu} \quad (3.20)$$

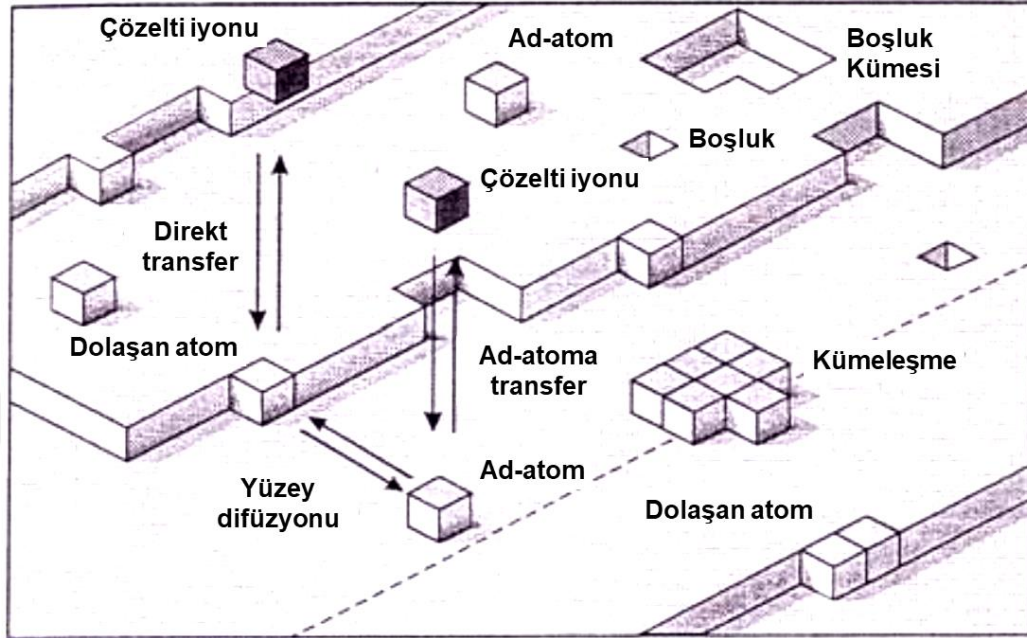
$r > r^*$ olduğunda, kritik yarıçaptaki aktivasyon enerji bariyeri aşılabileceğinden kararlı büyüme gerçekleşebilmektedir. Ancak, uzun büyüme sürelerindeki reaksiyonlar için çözültide azalan doygunluk sebebiyle partiküllerin kritik yarıçapı artacağından partiküller kararsız düzene doğru hareket ederler. Eşitlik 3.20 dikkate alınarak yarıçaptaki yüzey ve hacim değişikliğinin serbest enerjiye bağlılığı Şekil 3.4.'te gösterilmiştir. Net serbest enerji değişimi optimum seviyeye kadar artar ve boyuttaki artış ile azalır. Çekirdek büyümesi maksimum serbest enerji değişimine (ΔG^*) kadar artar ve kararlı çekirdeğin kritik seviyesine (r^*) ulaşır. Optimum seviyenin altında kaldığında çekirdek büyümesi gerçekleşmemektedir.



Şekil 3.4. Yarıçapın fonksiyonu olarak çekirdeğin serbest enerji değişimi [105].

Kristal katının tercihli büyümesi tavlama ile elde edilmektedir. Böylece katı büyüme metodu ile ilave bileşen olmadan büyüme gerçekleştirilebilmektedir. Ancak, çekirdeklenme alanlarının yoğunluğu ve katıdaki büyümeden dolayı çekirdekleşme prosesini kontrol etmek zordur [106]. Büyüme işlemi esnasında kristal yüzeyinde atomlar ve moleküller düzenlenerek kristal kafes içine gömülürler. Kristal büyümenin yüzey çekirdeklenme modeli Kossel, Stranski and Volmer (KSV) tarafından önerilen mekanizmaya dayanmaktadır. Katot yüzeyinde adsorbe olan atomların (küp olarak gösterilmiştir) kafes alanları ve birikme mekanizmasının temel adımları Şekil 3.5.'te gösterilmiştir. Basamaklarla kaplı bir yüzeye sahip kristalde teras, çıkıntı ve kıvrım alanları bulunmaktadır. Kristal büyümesi kristal yüzeyinde tabaka şeklinde adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir. Büyüme fazında yüzey ile etkileşen moleküller difüzyon ve göç ile minimum enerji alanlarına adsorbe olurlar. Ad-atomlar yüzey üzerinde kararlı yapı oluşturan kadar dağınık bir şekilde ilerler. Ad-atom ile kafes arasındaki bağlanma enerjisi yüzeyden çıkıntıya doğru artmaktadır. Kristal yüzeyde büyüme devam etmeden önce düzlem yüzeyinde kristalleşme oluşmaktadır. Tüm yüzey tamamen kaplandığında iki boyutlu çekirdek büyümesi mümkün olmaktadır. Kristal yüzeyinde dislokasyonların olması kristal yüzeyi boyunca yayılabilen adım sağlar. Böylece, adımın iç kısımları dış kısımlarından daha hızlı hareket ettiğinden dislokasyon etrafında daha fazla büyüme gerçekleşmektedir [107]. Elektrolitik kaplama esnasında hidratlı iyon katot yüzeyine ad-atom olarak transfer edilerek büyüme alanlarında hem elektrokimyasal hem de elektro-kristalizasyon meydana gelir. Sonra bu ad-atomlar kafes düzleminin her bir noktasında elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşir. Metal iyonları adsorbe olan atomlar oluşur ve adsorbe olan atomlar büyüme alanlarında dehidrasyon ve desorpsiyonun olduğu basamak veya büyüyen bir kenar ile karşılaşana kadar yüzey boyunca yayılmaya devam eder. Son olarak, difüzyon süresince yüzeyde boşluklar oluşabilmektedir. Bundan dolayı, adsorbe olan metal atomları katot yüzeyinde kafes içine tam olarak katılana kadar dehidrasyon devam eder ve iki veya üç boyutlu atom kümeleri oluşturur. Katot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon hızı kristalizasyon hızından daha büyük ise metal iyonlarının büyüme noktasına difüze olmaları zorlaşır. Kristalizasyon hızı daha fazla olursa aşırı potansiyel oluşmamaktadır. Kristaller çok fazla dislokasyon

alanı içerdiğinden, kristal büyümesi dislokasyon alanlarının çevresinde olursa büyüme alanları yok olmayacaktır.



Şekil 3.5. Kristalleşme sürecinin şematik gösterimi [108]

3.1.4. Akımlı metal biriktirme prosesleri

Metalik kaplama üretimleri için DC (Doğru Akım), PC (Kesikli/Darbeli Akım) ve PRC (Ters Kesikli/Darbeli Akım) teknikleri kullanılmakta olup geleneksel DC elektrolitik kaplama yöntemi PC ve PRC ile karşılaştırıldığında kaplanan malzemenin mekanik ve korozyon özellikleri bakımından yetersiz kalmaktadır. PC ve PRC yöntemlerinde daha fazla proses kontrolü olması nedeniyle kaplama yapısı ve malzeme bileşimi için kolaylık sağlamaktadır. Akımlı Ni kaplamalar için DC ve PC ile yapılan karşılaştırmalarda PC akımlı kaplama ile yapılan numunenin sertlik, aşınma ve korozyon direnci değerlerinin daha iyi olduğu görülmüştür [109].

3.1.4.1. DC (Doğru Akım) akımlı biriktirme

DC akımlı kaplama elektrota uygulanan sürekli bir akım yoğunluğu ile belirli bir süre boyunca gerçekleştirilen tek parametrelili kaplama tekniğidir. DC kaplama prosesi kısa

biriktirme süreleri ile kalın kaplamalar için tercih edilmektedir. Ancak, çift tabakadaki potansiyel ve konsantrasyon azalmasından dolayı kaplamada tane sınır uyuşmazlığı, düzensiz bileşim ve yapısal kusurlar oluşmaktadır. Metal iyonları, kaplama esnasında katot yüzeyinde oluşan iyonik katmandan altlık üzerine indirgenmek için difüze olmak zorundadır. Çift tabaka kalınlığının büyümesi ve altlığa ulaşan metal iyonların az olması kaplamaya giren hidrojen miktarını artırmakta ve böylece kaplamanın gevrekleşmesine neden olmaktadır [110]. DC için kaplama zamanı/akım yoğunluğu Şekil 3.6.'da gösterilmiştir.

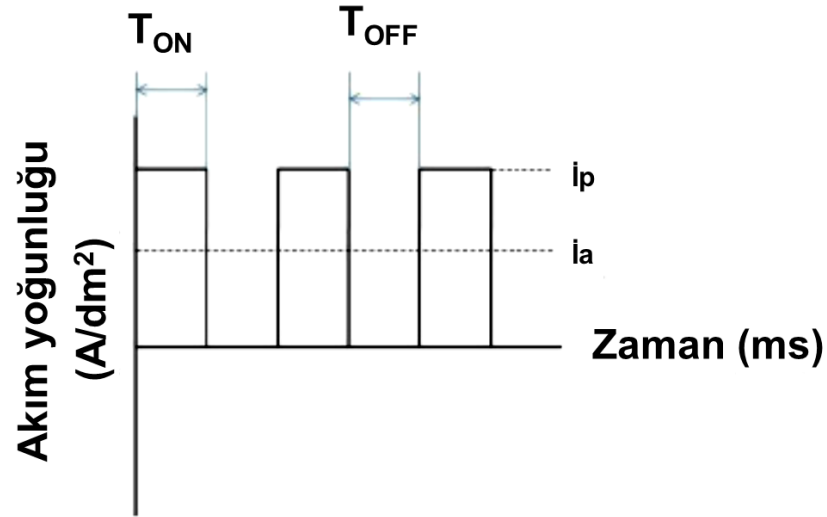


Şekil 3.6. DC akım yoğunluğu dalga biçimi [111]

DC kaplamada çevrim döngüsünün akım zamanı % 100 olduğundan dolayı ortalama akım yoğunluğu pik akım yoğunluğuna eşittir. DC elektroliz çözeltideki iki elektrot DC akım kaynağının çıkışına bağlanır. Katot metal veya alaşım üzerine biriktirilir buradaki metal yarı iletken veya metal olmayan grafit gibi bir iletken olabilmektedir. Sistemin çalışması için öncelikle elektrik devresi tamamlanır sonra metal katyonları çözeltiden ayrılırken anyonları ayırmak için anotta bir veya daha fazla dengeleyici proses oluşturulur. Böylece çözeltideki toplam yük nötr olarak muhafaza edilir. Anotlar iki sınıfa ayrılmaktadır. Birincisi bakır gibi metalden yapılmaktadır ve anodik olarak çözünerek çözeltiden ayrılan bakır iyonları katotta birikmektedir. İkincisi ise titanyum kaplı platinyum anot kullanılarak çözeltideki metal iyonlarının, bakır sülfat metal tuzu gibi, katot yüzeyinde indirgenmesiyle gerçekleşmektedir [111].

3.1.4.2. PC (Kesikli/Darbeli Akım) akımlı biriktirme

Darbeli akım kaplama prosesi doğru akım kaplama tekniğine kıyasla yüksek biriktirme oranı, gözeneksiz yapı imkânı sağlamaktadır. Ayrıca, kaplamanın çekirdeklenme ve tane büyümesi kontrol edilerek elektro-kristalizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir ve böylece daha kompakt bir yapı elde edilmektedir. DC kaplamaya göre gözenekli yapının az olması biriktirme esnasında oksijen ve hidrojen gazlarının katot yüzeyinden ayrılmak için yeterli zamanın olması ve kaplama yüzeyindeki gazların tutunmalarının düşük olması ile açıklanmaktadır. Bundan dolayı PC biriktirme prosesinde kabarcık oluşumu düşüktür [112]. Ayrıca darbeli akımda, polarite, süre ve eşit genlik değerleri etkin şekilde değiştirebilmektedir. Darbeli akım dalga boyu Şekil 3.7.'de gösterildiği gibi T_{OFF} için uygulanan sıfır akım (0) değeri ile T_{ON} için pozitif akım (i_p) değeri arasında değişmektedir. Potansiyel veya akım iki farklı değer arasında hızlı bir şekilde değişmekte ve polarite, süre ve eşit genlik akımın sıfır olduğu yerde ayrılabilir. Darbe genliği ve genişliği ayarlanarak atomik düzenlemedeki kalınlık ve kaplama oluşumunun kontrolü mümkün olmaktadır. Böylece, daha ince tane yapısı oluşturup her birim alandaki tane sayısını daha da artırarak tanecik çekirdeklenmesi kolaylaşmaktadır. Ayrıca, elektrolitte yüksek akım yoğun alanları düşük akım yoğun alanlarından daha fazla iyon tüketmektedir. T_{OFF} esnasında banyodaki tükenmiş alanlara iyon göçü olmakta iken T_{ON} gerçekleştiğinde ise dengeli biçimde dağılmış iyonlar kaplamayı oluşturmaktadır. PC akımlı kaplama esnasında elektrolit içinde asılı partiküllerin katot yüzeyinde oluşturduğu yük tabakası T_{OFF} sırasında boşaltılır ve böylece partiküllerin kaplamaya difüzyonu kolaylaşmaktadır [113].



Şekil 3.7. PC akım dalga boyunun şematik gösterimi [110].

DC kaplamada sadece akım yoğunluğu parametresi değişiklik gösterirken PC kaplamalarda kullanılan bağımsız değişkenler; belirli bir sürede uygulanan akım (T_{ON}), darbe akımın kapalı kalma süresi (T_{OFF}), darbe frekansı (f), pik akım yoğunluğu (i_p), ortalama akım yoğunluğu (i_a) ve görev döngüsü (θ) arasındaki ilişkiler aşağıdaki eşitliklerde (Denklem 3.21, 3.22, 3.23) verilmiştir:

$$I_a = \frac{I_p T_{ON}}{T_{ON} + T_{OFF}} \quad (3.21)$$

$$\theta = \frac{T_{ON}}{T_{ON} + T_{OFF}} = T_{ON} f \quad (3.22)$$

$$f = \frac{1}{T_{ON} + T_{OFF}} \quad (3.23)$$

Darbeli akım prosesinde yukarıda belirtilen değişkenlerin parametrelerinde yapılan değişikliklerle kaplama üzerinde önemli etkiler göstermektedir. Akım yoğunluğu, görev döngüsü ve frekans gibi önemli parametreler ile kaplamanın mikro-yapı ve kimyasal bileşimi kontrol edilebilmektedir [114]. Akımlı kaplama prosesini kontrol eden önemli faktörlerden biri olan akım yoğunluğu kaplamanın biriktirme oranına doğrudan etki etmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında kaplamanın altlık malzemesine yapışması zayıf olmakta ve böylece kaplama kalitesi düşmektedir.

Genellikle yüksek akım yoğunluğu yüksek aşırı potansiyelle ilişkilendirilmektedir. Akım yoğunluğu, metal birikimini destekleyerek kaplama kalınlığı arttırmaktadır. Ayrıca, akım yoğunluğundaki artışa bağlı olarak metal matrise dahil olan partikül içeriğinin arttığı bildirilmektedir [115].

Darbeli biriktirme prosesinde kaplamaya etki eden diğer önemli parametre olan iş çevriminde darbe akım süresinin (T_{ON}) yüksek, darbe kapalı kalma süresinin (T_{OFF}) düşük olması görev döngüsünü artırmaktadır. Tam tersi durumda görev döngüsü azaldığından kaplama kalınlığı daha az olmakta ve alt tabakaya zayıf yapışan gözenekli kaplama elde edilmektedir. İş çevrimine bağlı olarak azalan tane boyutu çekirdeklenme alanlarının daha fazla artması ile açıklanmaktadır [116].

Darbe frekansı biriktirilen kaplamanın verimliliğini etkilemektedir. Yüksek frekansta kısa darbe akım uygulanarak oluşturulan titreşimli difüzyon tabakası yüksek çekirdeklenme imkânı sağladığından ince taneli ve düşük gözenekli kaplama elde edilebilir. Ayrıca, darbe frekansı döngü süresinin ($T_{ON}+T_{OFF}$) karşıtı olarak tanımlanır. Darbeli kaplamada iş çevrimi genellikle % 5 veya daha büyük değerler içermekte ve μs 'den ms 'ye kadar değişen T_{ON} değerlerini kapsamaktadır [116]. DC yöntemiyle yüksek akım yoğunluğu uygulanarak elde edilen çekirdek oluşumu katot yüzeyindeki metal iyon konsantrasyonunu azaltacağından birkaç milisaniye (T_{ON}) için geçerli olur. Ancak, PC yöntemiyle kaplama akımının kesilmesi sağlanarak (T_{OFF}) kaplama boyunca metal iyonları elektrolitten katot yüzeyine doğru difüze olur ve metal iyon azalması telafi edilir. Buna göre, sabit T_{ON} için akım yoğunluğu arttırıldığında kristal boyut azalırken T_{OFF} arttırıldığında Ostwald olgunlaşmasından dolayı kristal boyut artmaktadır. Kaplama çözeltisine ilave edilen katkı maddeleri katot yüzeyinde tersinir bir şekilde adsorbe edilir ve ad-atomların yüzey difüzyonunu engelleyerek T_{OFF} süresinde kristalizasyon işleminin kontrolünü sağlar [117].

PC kaplama tekniğinde T_{OFF} esnasında iyonların çözeltiden yeniden dağıtılmasına ve elektrot üzerindeki çift tabakanın dağılmasına yardımcı olmaktadır. Yeniden dağıtım hızının yavaş olması istendiğinde OFF periyodu ON periyodundan daha uzun olması gerekmektedir. Elektrolitik kaplamada elektrolit banyosundaki yüksek akım

yoğunluğu bölgeleri düşük akım yoğunluğu bölgelerine göre daha fazla iyonu tüketmektedir. T_{OFF} esnasında iyonlar bu tükenmiş bölgelere göç etmektedir. Böylece, eşit olarak dağılan iyonların çoğu T_{ON} darbe oluşumunda birikebilmek için hazırda bulunurlar. Darbeli akım kaplamadaki parametrelerin düzenlenmesi ile kaplamaların mikro-yapıları ve bileşimlerinin yanı sıra kontrollü kaplama kalınlığı ile kaplamanın sentezine olanak sağlamaktadır. PC tekniği ile üretilen kaplamaların mekanik özellikleri ve korozyon dirençleri DC tekniği ile üretilen kaplamalara göre daha iyidir [118]. Elektrolitik kaplamada kaplama esnasında katot etrafında negatif yük ile yüklenmiş tabaka oluşur. DC’de bu tabaka belirli kalınlıkta olurken iyonların katotta birikmesini engeller. PC’de ise akım sürekli olmadığından tabakanın oluşması engellenir. Böylece iyonlar katot yüzeyine daha kolay geçer ve homojen kaplama oluşur. PC kaplamadaki T_{OFF} süresince metal iyonlarının yenilenmesiyle akım yoğunluk limitini arttırırken kaplama parametreleri değiştirilerek istenen indirgenme hızı, gözenekli yapı ve mikro-yapı elde edilebilir. Ayrıca, T_{OFF} esnasında, kaplama banyosunda yüksek konsantrasyonlu bölgedeki iyonlar konsantrasyonun azaldığı alanlara doğru göç eder. T_{ON} durumuna geçtiği zaman elektrot yüzeyindeki iyon konsantrasyon dağılımı homojen olacağından kaplama üzerindeki tane birikimi de homojen olur [119]. PC kaplamada kristalleşme; yeni kristallerin oluşumu veya var olan kristal latis içerisine ad-atom (veya ad-iyon) girmesiyle kristal üzerine çekirdeklenme gerçekleşir. Yeni kristallerin oluşumu; yüksek pik akım yoğunluğu ile T_{ON} esnasında çekirdeklenme hızı ve ad-atomların miktarı artacağından yüksek ad-atom sayısı ve yüksek aşırı potansiyel oluşmaktadır. Var olan kristallerin üzerine çekirdeklenme ise tam tersi durum geçerlidir. Aşırı potansiyeldeki azalma, çift tabakadaki konsantrasyon düşüşü ve çift tabaka kalınlığı ile ilgili olup kaplamada gözenekli yapının oluşmasına ve iç gerilimin artmasına neden olmaktadır. Böylece, kaplamadaki çatlaklar büyüyerek kaplamanın aşınma ve korozyon direncini azaltır. Bunu önlemek için çift tabakadaki iyon konsantrasyonunu düzenleyip yeniden dağıtmak gerekmektedir. Ayrıca, aşağıdaki eşitlikte verilen çekirdek oluşum hızı denkleminde göre pik akım yoğunluğu artışı aşırı potansiyeli artırır. Böylece, kaplamanın ince taneli olması için çekirdeklenme hızı artar. Yüksek frekansta çift tabaka T_{ON} esnasında tam şarj olacak süreyi bulamaz veya T_{OFF} sırasında tamamendeşarj olur.

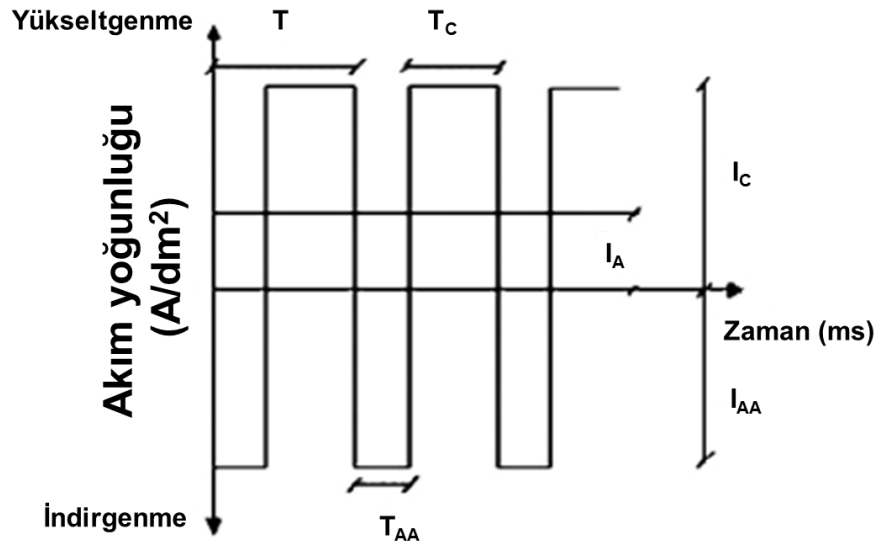
Çekirdek oluşum hızı;

$$\theta = K1 \exp \left(\frac{-K2}{|\eta|} \right) \quad (3.24)$$

K1; sabit değeri, K2; çekirdeklenme için gerekli enerji miktarını, η ; kristalizasyon aşırı potansiyelini göstermektedir [120].

3.1.4.3. PRC (Ters kesikli/darbeleri akım) biriktirme prosesi

PRC tekniği belirli süre boyunca katodik ve anodik darbeleri içeren dalga şekli olup Şekil 3.8.'de gösterilmiştir. PRC kaplama tekniği iyonların çözeltiden ve çift tabakadan yeniden dağıtılmasına yardımcı olmakla beraber hidrojen oluşumu ve aşırı potansiyel gibi sorunların çözülmesine yardımcı olabilmektedir. PRC tekniği, PC tekniğinde olduğu gibi difüzyon tabakasına tekrar dolun için aynı etkiyi oluşturmakta ve homojen kaplama oluşturabilmektedir. PRC prosesinde kullanılan parametrelerin fazla olması ise daha dikkatli olunmasını gerektirmektedir [121].



Şekil 3.8. PRC dalga şekli. T_{AA} anodik süre, T_A katodik süre, I_{AA} anodik akım yoğunluğu, I_C katodik akım yoğunluğu, -I_A ortalama akım yoğunluğu, T döngü süresi [121].

PRC tekniğinde katodik darbeleri akıma anodik darbeler eklenerek tane boyutu dağılımı, tane büyüklüğü gibi yapı özellikleri ayarlanabilmekte olup PRC tekniğindeki ortalama

akım (I_A) ve döngü süresi (θ^-) eşitlikleri (Denklem 3.25, 3.26) aşağıdaki denklemlerde belirtilmiştir.

$$I_A = \frac{I_C T_C - I_{AA} T_{AA}}{T_{AA} T_C} \quad (3.25)$$

$$\theta^- = \frac{T_C}{T_{AA} + T_C} \quad (3.26)$$

Burada, I_C ; katodik akım yoğunluğu, I_{AA} ; anodik akım yoğunluğu, T_{AA} ; anodik (ters) zaman, T_C ; katodik (ileri) süre olarak belirtilmektedir [122].

3.1.5. PC kaplamaya etki eden faktörler

Yüksek pik akım yoğunluğundan yapılan kaplamaların ince taneli olduğu ve DC kaplamaya göre daha yüksek aşırı voltaj meydana geldiği belirtilmiştir [123]. Bundan dolayı kristal boyuttaki azalma yüksek pik akım yoğunluğu ve aşırı voltaj arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu durumun açıklaması ise; aşırı voltajın artışı yeni çekirdek oluşumu için gerekli olan negatif serbest enerjiyi sağlar ve çekirdeklenme hızında artış meydana gelerek kristal boyut azalmaktadır [124]. PC kaplamada uzun T_{ON} aralıklarında yüksek aşırı potansiyel ile çekirdeklenme bölgelerinde artış olmaktadır. T_{OFF} esnasında büyüme merkezlerinin engellenmesinden dolayı her yeni darbe yeni çekirdekler oluşturmaktadır. T_{ON} artışı ile kaplamanın tane boyutunun küçülmesi aynı zamanda aşırı potansiyelin artmasıyla ilgilidir. Ayrıca, aşırı voltajın artması çekirdekleyici noktaları artırmaktadır [125].

T_{OFF} esnasında PC kaplamayı; tane büyümesi veya yeniden kristalleşme, iyonların adsorpsiyon/desorpsiyonu ve korozyon etkilemektedir. T_{OFF} periyodunun uzun olması yeniden kristalleşmeye katkı sağlar. T_{OFF} periyodunun artmasıyla çözeltiden yabancı türlerin veya anyonların adsorpsiyonu ile büyüme yerlerinin engellendiği böylece daha küçük kristal boyutlu kaplamanın olduğu belirtilmektedir. Ayrıca kaplama esnasında metal empüritelerin adsorpsiyonu veya oksitlerin oluşumundan dolayı büyüme merkezleri pasifleşmekte ve kaplamalar küçük taneli olmaktadır [126]. PC kaplama ile

yapılan çalışmalardaki T_{ON} ve T_{OFF} parametreleri incelendiğinde T_{ON} esnasında; çekirdeklenme oranı, büyüme ve elektrot mekanizması, ilavelerin reaksiyonu, birlikte birikme olurken T_{OFF} esnasında ise; yüzey difüzyonu, yüzeyin yeniden kristalizasyonu, korozyon ve yer değiştirme reaksiyonları, pasivasyon, hidrojen difüzyonu gerçekleşmektedir. PC kaplamada kütle taşınımı için darbe sınırlayıcı akım yoğunluğu (I_L) önemli bir faktördür. T_{ON} süresi uzun olması durumunda I_L değeri küçük olmaktadır. I_L değeri limit akım yoğunluğunu (I_G) aştığından dendritik olmayan yoğun birikmenin olması için aşağıdaki eşitliklerde (Denklem 3.27 ve 3.28) belirtilen şartları sağlamalıdır.

$$I_A/I_G < 1 \quad (3.27)$$

$$I_P/I_L < 1 \quad (3.28)$$

I_G değerinde veya yakın değerlerde birikme toz gibi olduğundan akım yoğunluğu I_G 'nin % 10-20 aralığında olmalıdır. I_L değeri de pürüzsüz birikme olma ihtimali olduğundan darbe difüzyon tabakası küçük olmaktadır. Katkı maddeleri elektrolitik kaplamaların morfolojisini, fiziksel ve mekaniksel özelliklerini etkilemektedir. Katkının varlığını adsorpsiyon kinetiğini belirlemekte ve katkısız elektrolit için T_{ON} süresince konsantrasyon yüksek gerilimi sürekli arttığından potansiyel daima pozitifdir. PC akımlı kaplamada katkı maddesinin artması kaplamanın tane boyutunu küçülttüğünden kaplamanın sertliği artmaktadır. Bu durum T_{ON} sırasında adsorplanan katkı maddesi konsantrasyonu T_{OFF} esnasında yenilendiğinden sertliğin arttığı belirtilmektedir [127].

3.1.6. PC kaplamanın kompozit kaplamalar üzerine etkisi

Kompozit kaplamaların yapı ve özellikleri takviye edilmiş partiküllerin türü, dağılımı, boyutu, konsantrasyonunun yanı sıra akım yoğunluğu, görev döngüsü ve frekans gibi elektrolitik kaplama parametrelerine de bağlıdır. Partiküller akım yoğunluğu ile çeşitli kompozit kaplamalarda destek olmaktadır. Kompozit kaplamaların sertliği çoğunlukla dağıtıcı takviye elemanında olduğu gibi tane incelticinin etkisinden dolayı artmaktadır

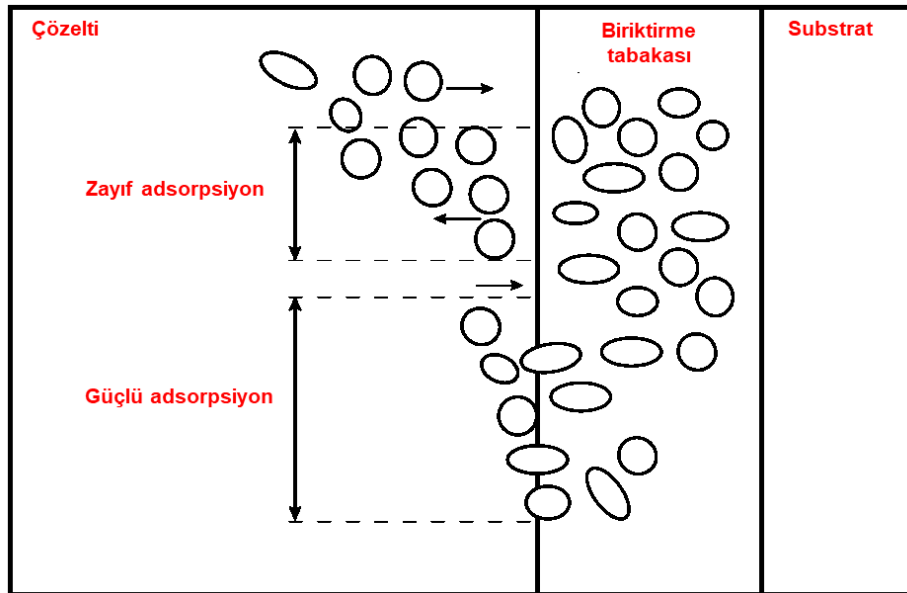
[128]. Düşük akım yoğunluklarındaki kaplamada anottan ayrılan Ni iyonları düşük hızda transfer olmaktadır. Bundan dolayı, kompozit kaplamadaki partiküllerin düşük konsantrasyonu partikül üzerine adsorplanmış anyonlar arasındaki zayıf coulomb kuvveti ile ilgilidir. Bununla beraber, yüksek akım yoğunluklarında anottan ayrılan Ni iyonları mekanik karıştırma ile partiküllerden daha hızlı taşındığından kompozit kaplamadaki partikül içeriği daha az olmaktadır. Böylece, en uygun akım yoğunluğunun seçimi kompozit kaplamadaki partikül konsantrasyonunu arttırmak için önemlidir. Matrise nano-partiküllerin takviyesi tane büyümesini engellemekle beraber kompozit kaplama sertliğini arttırmakta ve bunun sonucunda tane incelmesinin etkisi ile metal matrisin plastik deformasyonunu azaltmaktadır. Akımlı kaplama parametresindeki frekans değeri kompozit kaplamalardaki nano-partiküllerin takviyesi için önemli rol oynamaktadır. Lajevardi ve ark. [129] yaptığı çalışmalara göre hem mikro-sertlik hem de kaplamadaki partikül içeriği 0,1 Hz'den 10 Hz'e frekans değişimi ile artmaktadır. 10 Hz altındaki frekanslarda metal iyonlarının indirgenme hızı nano-partiküllerin üzerine adsorbe edilmiş iyonlarla karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu durum kompozit kaplamadaki nano-partikül içeriğini azaltmaktadır. 10 Hz'den daha düşük frekanslarda OFF periyodundan dolayı zayıf adsorbe olmuş partiküller hidrodinamik kuvvet ile uzaklaştırılır. Bu nedenle, 10 Hz frekansında az miktarda zayıf adsorbe olmuş partiküllerin ayrılmasına sebep olmaktadır. Çok yüksek frekanslarda (100 Hz gibi) katoda yakın nano-partiküllerin konsantrasyon eğimini gidermek için en kısa OFF periyodu yetersiz olduğundan kompozit kaplamadaki nano-partikül içeriği azalmaktadır. 10 Hz'den 1000 Hz'e darbe frekansı arttırıldığında kompozit kaplamanın mikro-sertliği ve aşınma direnci önemli ölçüde azalmaktadır [130]. Partiküller üzerindeki doluluk/boşluk oranının etkisi darbe frekans etkisinden daha çok önemlidir. Doluluk/boşluk oranı % 10 dan % 100 e arttığında hem mikro-sertlik hem de kaplamadaki partiküller önemli ölçüde azalmaktadır. Daha düşük doluluk/boşluk oranı, çift tabakadaki nano-partiküllerin için daha uzun OFF periyodunu gerektirmektedir. Böylece, daha fazla nano-partikül kompozit kaplamada takviye edilmiş olur. ON periyodundan daha uzun OFF periyodu düşük orandaki doluluk/boşluktan dolayı tane küçülmesi gerçekleşir ve dolayısıyla malzemenin sertliği artar [131].

3.2. Akımlı Kaplama Mekanizma Modelleri

Akımlı kaplamalardaki partiküllerin kaplamaya dahil olma miktarlarını tahmin etme mekanizmaları teorik modellerle açıklanmaya çalışılmıştır. Elektrolitik biriktirme işleminde kaplama banyosundaki partiküllerin metal iyonlarla beraber aynı anda katot yüzeyine doğru elektroforetik hareketi içermektedir. Kaplama banyosundaki partiküllerin metal matrise dahil edilmesi için çözelti içindeki fiziksel dağılım ve elektrik alan hareketi gereklidir. Partiküller (Al_2O_3 , SiC, WC, TiN gibi) MMK üretiminde kaplamanın mekanik özelliklerini geliştirmek için ilave edilmektedir. Elektrolitik kaplama prosesini açıklayan birçok model olmakla birlikte akımlı kaplama modeli 1972 yılında Guglielmi tarafından açıklanan model ile anılmakta olup hem adsorpsiyonu hem de elektroforezi açıklar ve diğer modellerin temelini oluşturmaktadır. Celis ve ark., Guglielmi'nin modelinde açıklanamayan sistemleri de dikkate alarak 1987 yılında belirli bir akım yoğunluğunda partiküllerin miktarını tanımlayan beş aşamalı biriktirme mekanizması önerdiler. Fransaeer ve ark., 1992 yılında Brownian olmayan partiküllerin birikmesini tanımlamak için metal iyonlarının indirgenmesini Butler-Volmer ile belirtirken partiküllerin birikmesini yörünge tanımlamasıyla açıkladılar. Hwang ve ark., partikül üzerine adsorbe olmuş iyonun indirgenmesini ayırt etmek için kaplama yüzeyine partiküllerin adsorpsiyonu ve partiküllerin geri dönüşümsüz kaplamaya dahil olması şeklinde 1993 yılında tanımlamışlardır. Vereecken ve ark., partiküllerin yüzeye taşınmasının difüzyon ile kontrol edilebileceğini farklı akım yoğunlukları ile 2000 yılında açıklamışlardır. Partiküllerin kaplamaya dahil olması yönünde birçok teorik model önerilmiş olsa da farklı metalik kaplamaların partikül davranışları tam olarak tanımlanamamıştır. Özellikle partikül taşınması üzerine yapılan teorik modellerin temelini oluşturan Guglielmi modeli ve daha sonrasında detaylandırılan Celis modeli laboratuvar çalışmalarında önemini korumaktadır. Bu modeller dikkate alınarak partikül özelliği, çalışma parametreleri ve elektrolit bileşiminin kompozit kaplamalar üzerindeki etkileri açıklanmaktadır [65].

Guglielmi modeli, elektroforez ve partiküllerin katot yüzeyine adsorpsiyonu olmak üzere iki aşama ile açıklanmaktadır. Guglielmi modelinin şematik gösterimi Şekil

3.9.'da gösterilmiştir. İlk aşamada Langmiur adsorpsiyon izotermine göre partikülleri çevreleyen iyonik bulut, partiküllerin elektrotla etkileşimini engellediğinden katot yüzeyinde Van der Walls kuvvetleriyle zayıf bir şekilde adsorplanmaktadır. İkinci aşamada partikülü çevreleyen iyonik bulut olmadığından zayıf adsorplanmış partiküller Coulomb kuvvetiyle katot yüzeyinde elektrik alanı tarafından desteklenen güçlü adsorpsiyon gerçekleştirirler ve metal matris içine dahil edilirler. Bu modelin temel sorunu elektrolitik kaplama esnasında kütle transfer etkisinin eksik olmasıdır. Elektrokimyasal reaksiyon altlık üzerindeki partiküllerin güçlü bir şekilde adsorbe olmalarını ve bu partiküllerin kaplama yüzeyine çökmesiyle metalik bir tabaka oluşturmasını sağlamaktadır [132].



Şekil 3.9. Guglielmi tarafından önerilen iki aşamalı elektrolitik kaplama prosesinin şematik çizimi [65].

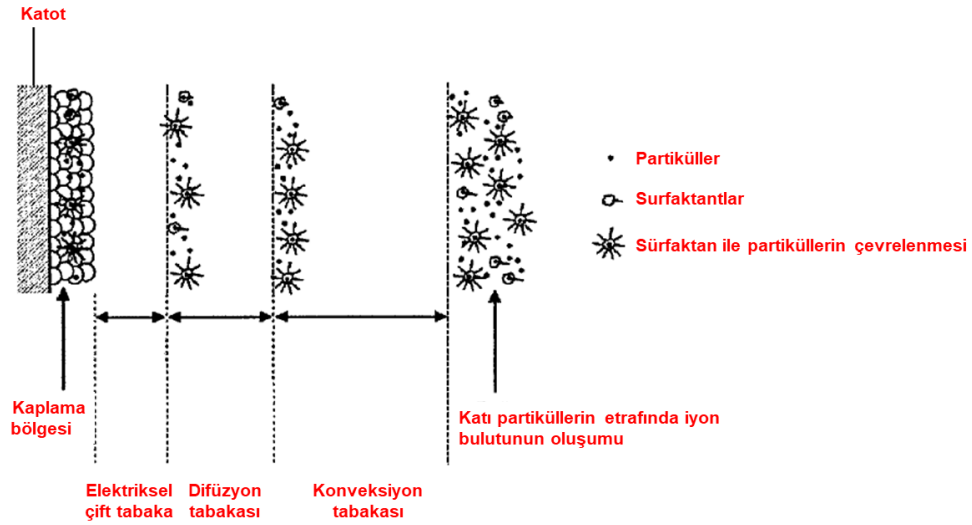
Altlık yüzeyine biriken metalin hacim oranı Faraday yasası ve kinetik ifade ile tanımlanmaktadır. Guglielmi modelinde elektrot yüzeyinde birikim olması için yeterli karışım sağlanmasına rağmen kütle ve iyon taşınımı hesaba katılmamaktadır. Buna karşın, kompozit kaplamaların üzerine yapılan çalışmalarda partiküllerin metal veya alaşım matrisine elektrostatik çekim ile dahil olabileceği açıklanmıştır [133].

Guglielmi, katot yüzeyine gömülen partiküller üzerindeki akım yoğunluğunun etkisini açıklamak için eşitlikte (Denklem 3.29) gösterilen denklemi geliştirdi.

$$\frac{a}{1+a} = \frac{zF\rho v_0}{M.j} \exp [(B - A)\eta] \frac{kc_p}{1+kc_p} \quad (3.29)$$

a gömülü partiküllerin hacimsel oranı, z metal iyon değeri, F Faraday sabiti, ρ metalin yoğunluğu, M metalin atomik kütlesi, v_0 ve B metal-partikül bileşiminin kinetik sabiti, j akım yoğunluğu, A indirgenen metalin Tafel sabiti, k partikül-elektrot etkileşim sabiti, c_p banyodaki partikül konsantrasyonunu göstermektedir. Bu denklem deneyleri doğrulamasına rağmen banyo bileşimi, partikül türü ve büyüklüğü, pH, sıcaklık, karıştırma hızı gibi önemli parametreleri dikkate almadığından sınırlı kalmaktadır [134].

Guglielmi modelinde metal iyonları ile adsorbe edilen partiküller elektroforez ile hareket ederken elektrodepozisyon esnasındaki partiküllerin akış etkisi dikkate alınmamaktadır. Guglielmi modelinde belirtilmeyen parametreleri hesaba katmak ve bu modeli geliştirmek için farklı çalışmalar yapılmıştır. Celis ve ark. belirli bir akım yoğunluğunda partiküllerin miktarını tanımlayan aşamalı biriktirme mekanizması Şekil 3.10.'da gösterilmiştir. İlk aşamada kaplama çözeltisinde dağılmış partiküllerin etrafı adsorbe edilmiş iyon bulutu ile çevrelenmektedir. İkinci aşamada iyon bulutu ile çevrili partiküller konveksiyonel hareket ile katot yüzeyindeki hidrodinamik sınır tabakasına doğru hareket eder. Üçüncü aşamada partiküller sınır tabakası boyunca yayılır ve difüzyon çift katmanına geçer. Son iki aşama Guglielmi tarafından önerilen modele benzer şekilde açıklanmaktadır. Dördüncü aşamada partikül etrafındaki iyon bulutu bozulmadığından katot yüzeyi ile temas ettiğinde zayıf adsorbe olur. Son aşamada ise adsorbe edilen iyonik türler katotta indirgenir ve partiküller biriken tabaka tarafından yakalanarak metal matrisine dahil edilir. Bu model, katoda ulaşan partikül sayısını ve difüzyon tabakasını geçen partiküllerin kaplamaya katılma olasılığını tahmin etmektedir. Buna göre, partikülün kütle konsantrasyonu, metalin difüzyon katsayısı ve sınır tabaka kalınlığına bağlı olarak belirli bir akımda birikme olabileceği bildirilmiştir [135].



Şekil 3.10. Celis ve arkadaşları tarafından önerilen partikül birikme mekanizmasının şematik gösterimi [65].

Celis ve ark. sabit akım yoğunluğunda kaplama içine gömülen partiküllerin ağırlık yüzdesini hesaplamak için aşağıda belirtilen eşitlik (Denklem 3.30) önermişlerdir.

$$w(\%) = \frac{W_p N_p P}{\frac{M_m i}{nF} + W_p N_p P} \times 100 \quad (3.30)$$

W_p bir partikülün ağırlığı, N_p birim zamanda elektrot yüzeyine ulaşan partiküllerin sayısı, P partikülün birikme olasılığı, $M_m i / nF$ Faraday yasası kullanılarak elde edilen metalin ağırlığını göstermektedir. Bu modele göre, partiküllerin kaplamaya dahil olması için katot yüzeyinde belirli bir süre kalması gerektiğini belirtmektedir. Bundan dolayı partiküllerin hepsi kaplamaya dahil olamamaktadır [136].

Bu modellerin dışında çok fazla teorik model önerilmiş olup bunlar belli koşullarla sınırlı olduğundan farklı elektrolitik biriktirme proseslerinde uygulanamamaktadır. Ayrıca, çalışma parametreleri (akım yoğunluğu, sıcaklık gibi), partikülün özellikleri (boyut, konsantrasyon gibi) ve banyo bileşimi gibi birbiriyle ilişkili değişkenlerin olmasından dolayı elektrolitik biriktirme mekanizmasının tek tip olmasını zorlaştırmaktadır [137].

3.3. Akımlı Kaplama Prosesindeki Koloidal Sistem

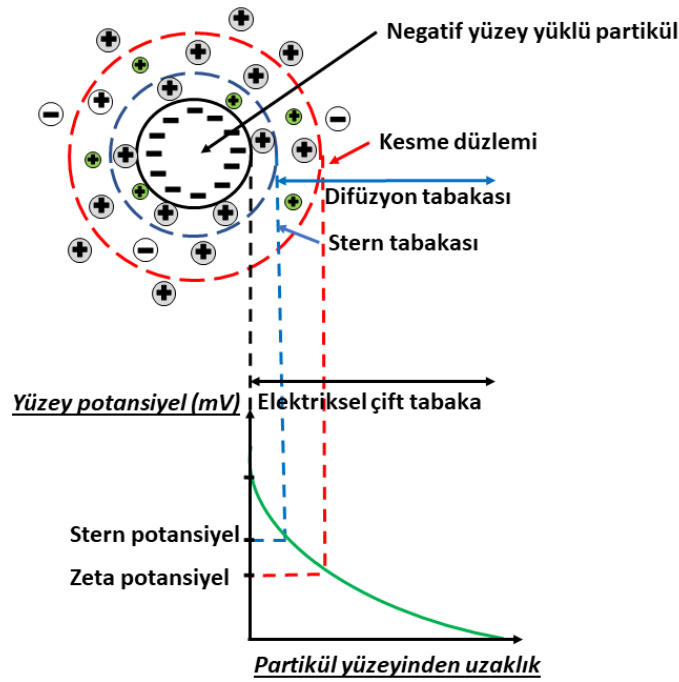
Elektrolit banyosundaki partiküllerin dağılımı Brownian hareketi ile açıklanmaktadır. İki partikül birbirine yaklaştığında partiküllerin ayrılma veya topaklaşmaları aralarındaki oluşum enerjisine bağlıdır. Çekme kuvveti itme kuvvetinden daha büyük olduğunda partikül topaklaşması oluşurken itme kuvveti çekme kuvvetinden daha büyük olduğunda ise partikül ayrılması olmaktadır. Sistemin oluşumu ve koşulları esas olarak topaklaşmış yapıların üretimi için net kuvvetin büyüklüğü belirlemektedir. Metal matrise ikinci faz partiküllerinin dahil edilmesi, elektrolit/partikül arayüzündeki itme-çekme kuvvetleri partikülün difüzyon tabakası boyunca taşınmasını belirlemektedir. İkinci fazı elektriksel olarak iletken olan MMK'lerin altlık yüzeyinde birikmesi iletken olmayan partiküllerin yüzey aktif madde ile taşınımından daha zordur. Bu durum, elektriksel olarak iletken olan partiküllerin akım dağılımını etkilemesiyle açıklanmaktadır. Biriktirme prosesinde elektrolitteki partiküllerin süspansiyonu ve dağılımı takviye partiküllerinin katot yüzeyindeki metal matris içine gömülmesi için önemli bir özelliktir. Elektrolitteki partikülleri dağıtmak için kullanılan yüzey aktif maddelerin etkisi koloidal sistem ile açıklanmaktadır. Partikül yüzey yükü ve iyonların dağılımı elektriksel çift katman modeli ile açıklanır. Bu model Stern tabaka ve difüze tabakadan oluşmaktadır. Elektrolit içinde askıda kalan partiküller altlık yüzeyinde Stern tabakasını oluşturur. Stern tabakası oluşmasıyla aynı yükteki iyonlar ile partikülü çevrelerken zıt iyonlar partikülden uzaklaşmaktadır. Böylece + ve – iyonların gevşek bağlandığı difüze tabaka olarak adlandırılan bir dış bölge oluşur [138].

DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) teorisine göre çözeltideki partikülün kararlılığı yüklü partiküller arasındaki itme ve çekme kuvvetlerine bağlı olarak koloidal sistemi açıklamaktadır. Partiküller arasındaki çekme kuvveti Van Der Waals kuvveti ile gerçekleşirken itme kuvveti partiküller arasındaki elektriksel çift tabaka kuvvetleri ile oluşmaktadır. Elektriksel çift tabaka ile oluşan itme kuvveti iki partikülün birbirine yaklaşıp yapışmasını önleyerek partiküllerin topaklaşmadan kararlı koloidal bir sistem oluşmasını sağlamaktadır. Koloidal sistemde yüklü iyonlar arasındaki itme kuvveti elektrostatik stabilizasyon ile kararlı halde olmaktadır. Yüzey

aktif madde yardımıyla, koloidal çözeltide aynı yüke sahip partiküllerin topaklaşmaları engellenir [139].

Elektroforetik ışık saçılımı ile belirlenen zeta potansiyeli çözelti içindeki partiküllerin kararlılığını belirlemektedir. Koloidal süspansiyonlardaki partiküllerin etkileşimi, çözeltideki partiküllerin yüzeyinde bulunan yüklerin birbirini itmesiyle belirlenmektedir. Partikül yüzeyindeki yük yoğunluğu yüksek ise partiküller birbirini iterken az yüklü veya yüksüz partiküller topaklaşma eğilimindedirler. Partikül yüzeyindeki yük kontrolü çözeltideki iyon derişimi, pH değışimi ve dağıtıcı ajan ilavesiyle yapılabilir. Partikülleri çift katman içinde ayıran kesme düzleminde, koloit yüzeyler arasındaki elektriksel voltaj farkıyla oluşan potansiyel Zeta potansiyeli (ζ) olup elektriksel yükü kontrol etmek için kullanılmaktadır. Bu potansiyel elektroforetik hareket olarak bilinen yüklü partiküllerin hareket hızıyla ilgilidir. Elektroforetik hareketlilik, elektrik alan içindeki partikül hızının çözelti içindeki viskozitesi göz önüne alınarak hesaplanmaktadır. Çözeltideki – ve + iyonlar partikül etrafında stern adı verilen difüzyon tabakası ile partikül yüzeyinde elektriksel çift tabaka oluşturur. Yüksek miktarda homojen yüklü partikül içeren süspansiyonlar kararlı olup partiküller arasındaki elektrostatik etkileşime ve Van Der Waals çekim kuvvetine bağlıdır. Süspansiyon içindeki partikül topaklaşmasını önlemek için yüksek elektrostatik itme kuvveti gereklidir. Zeta potansiyel değeri arttıkça partiküller arasındaki yüksek elektrostatik itme nedeniyle süspansiyondaki partikül dağılımı homojen olmaktadır ve böylece çözelti içindeki dispersiyon düzenli hale geleceğinden topaklanma engellenecektir. Partiküller arasındaki itici kuvvet Van Der Walls çekim kuvvetinden küçük ise sifıra yaklaşan Zeta potansiyel değeri sahip partiküllerin çarpışma olasılığı artacağından partiküller topaklaşma eğilimde olurlar. Zeta potansiyel değeri ± 25 mV üzerinde olması halinde koloit kararlı kabul edilmektedir. Zeta potansiyel değeri, süspansiyon konsantrasyonu ve elektrolit pH'sı gibi faktörlerden etkilenmektedir. Adsorbe olan iyon yükü ile partikül yükü arasındaki fark zeta potansiyel değeri negatif veya pozitif olacağını belirlemektedir. Böylece elektrik alan uygulandığında yüklü partikülün katodik veya anodik davranışta bulunacağı tahmin edilebilir [140]. Elektriksel çift katmanın şematik gösterimi Şekil 3.11.'de gösterilmiştir. Stern tabakasının dışında kalan tabakaya difüzyon tabakası denir. Kesme/kayma düzlemi de

partiküllerin hareket etmesini etkileyen elektrik alanıdır. Şekilde görüldüğü gibi süspansiyon çözelti içindeki partikül, iyon yükü ile çevrelenmiştir. Elektrik alanı uygulandığında yüklü partikül kendisiyle zıt yüklü elektrota doğru hareket eder. Partikülün hareketi hem bireysel yüküne hem de net çift tabaka yüküne bağlıdır [141].



Şekil 3.11. Çift katman boyunca gerçekleşen potansiyel değişim

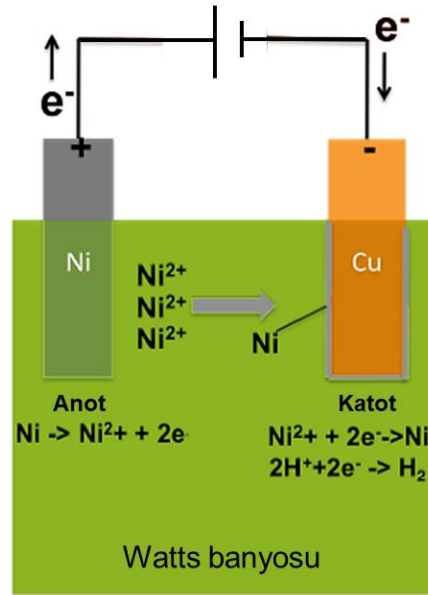
Yüzey aktif maddeler, uzun hidrokarbon zincirli baş kısmı hidrofilik, kuyruk kısmı hidrofobik moleküllerden oluşmaktadır. Yüzey aktif maddenin baş kısmı iyonik değilse yüzeye adsorplandığında partiküller arasında uzun polimerik zincirler içermektedir. İyonik olması durumunda negatif yüklü ise anyonik (ör: SDS), pozitif yüklü ise katyonik (ör: CTAB) olarak sınıflandırılırlar. Yüzey aktif maddeler elektrostatik çekim kuvveti ile topaklaşma eğilimi gösteren partikülleri dağıtmak için kullanılmaktadır. Ayrıca, partikül yüzeyine adsorbe olan yüzey aktif maddeler askıdaki partikülün ıslanabilirliğini ve kaplama banyosunun kararlılığını arttırmaktadır [136]. Elektrolitik kaplama prosesi esnasında elektrolit çözeltisindeki iyonik yüzey aktif maddeler çözeltide askıda kalan partiküllerin topaklaşma eğilimini azaltır ve partiküllerin yüzey yükünü modifiye eder. Adsorbe edilen iyonik yüzey aktif maddelerin yükleri partiküller arasındaki elektrostatik itmeyi sağlayarak

topaklaşmalarını engeller, partiküllerin katot yüzeyine doğru elektroforetik göçünü kolaylaştırır ve böylece daha fazla partikülün katot yüzeyindeki metal matris içine gömülmesini sağlar. Banyo bileşenleri ve konsantrasyonları, pH, katkı maddeleri ve partikül tipi gibi parametreler Zeta potansiyeli ile ölçülen partikülün yüzey yükünü etkilemektedir. Kaplama banyosuna ilave edilen askıdaki partikül konsantrasyonu elektrolit sistemine bağlı olarak değişmektedir. Konsantrasyonun az olması yeterli partikülün metal matrise girememesine ve konsantrasyon miktarının fazla olması çözelti içindeki partiküllerin topaklaşarak matriste birikmesine neden olmaktadır. Aynı koşullar altında yapılan kaplamadaki banyoda kullanılan partikülün türü ve yapısı metal matrise giren partikül konsantrasyonunu etkilemektedir [142]. Ayrıca, kullanılan partikül büyüklüğünün mikron veya nano boyutta olması matris içine gömülen partikül dağılımını ve partikül konsantrasyonunu değiştirmektedir. Partikül büyüklüğü azaldıkça metal matristeki partikül dağılımının daha homojen olduğu ve daha fazla miktarda partikülün matrise girdiği gözlemlenmiştir [143].

BÖLÜM 4. Ni-ALAŞIMLARININ VE KOMPOZİTLERİN AKIMLI KAPLANMASI

4.1. Nikel Kaplama

Nikelin akımlı olarak kaplanması, endüstriyel veya dekoratif uygulamalarda altlık malzemesi üzerine nikelin birikmesiyle gerçekleşen yüzey uygulama prosesidir. Çeşitli uygulamalar için nano-kristal nikelin akımlı biriktirilmesi sertlik, aşınma ve korozyon direnci gibi avantajlarından ötürü tercih edilmektedir [144]. Nikelin akımlı kaplama prosesinin geliştirilmesi uzun yıllardır devam etmekte olup endüstriyel uygulanabilirliği günümüzde kullanılmaktadır. Nikel kaplama prosesinde, elektrolit banyo bileşimi, elektriksel kaplama parametreleri, düşük maliyet, basit kurulum ve tek işlemden yoğun nikel metal matrisli kompozit üretilbildiğinden dolayı yüzey mühendisliği için uygun bir yöntemdir [145]. Akımlı kaplama prosesi ile üretilen nikel metal yüzeyleri tüm bölgeye homojen bir şekilde dağıldığından kaplamalar mükemmel mekanik ve korozyon direnci göstermekte olup günümüzde farklı endüstriyel uygulamalarda nikel kaplama teknolojisi geliştirilmiştir [146]. Nikelin akımlı kaplanması anot ve katot elektrotlarının birbirine paralel bir şekilde nikel tuzlarını içeren çözelti içinde (Watts banyosu) askıda tutularak dış elektrik kaynağı yardımıyla nikel iyonlarının kaplanacak metalin yüzeyine indirgenmesiyle gerçekleşmektedir. Nikel kaplama prosesinin şematik düzeneği Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Nikel akımlı kaplama düzeneğinin şematik gösterimi.

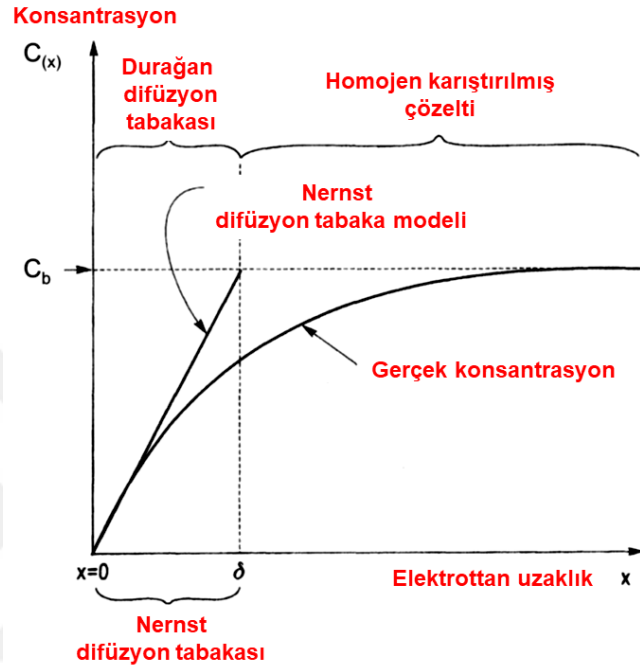
Anot ve katot arasındaki güç kaynağı ile uygulanan potansiyel, anottaki nikelin pozitif yüklü nikel iyonları olarak çözeltide çözünmesini sağlamaktadır. Çözeltide içinde çözünen nikel iyonları kaplanacak altlık yüzeyine metalik nikel olarak biriktirilir. Gerçekleşen bu reaksiyonla beraber elektrolitik kaplama prosesinin verimliliğini düşüren hidrojen oluşum reaksiyonu da gerçekleşmektedir. Kaplama esnasında gerçekleşen anodik reaksiyon (Denklem 4.1), katodik reaksiyon (Denklem 4.2) ve hidrojen oluşum reaksiyonu (Denklem 4.3) aşağıda belirtilen eşitliklerde gösterilmiştir.



% 100 akım verimliliği ile katotta biriken nikel miktarı Faraday elektroliz yasası ile hesaplanmakta olup aşağıdaki eşitlikte (Denklem 4.4) belirtilmiştir.

$$m = \frac{Alt}{nF} \quad (4.4)$$

Burada m katotta biriken nikel miktarını, A nikelin molekül ağırlığını, I akım yoğunluğunu, t saat cinsinden zamanı, n elektrokimyasal reaksiyondaki elektron sayısını, F Faraday sabitini göstermektedir. Buna göre nikelin birikme hızı (m/t) akım akışı ile orantılı olup katot alanındaki akım yoğunluğu ile kontrol edilebilir [91].



Şekil 4.2. Katot yüzeyinde biriken metal iyonlarının Nernst difüzyon katman modeli ile konsantrasyon profili [91]

Şekil 4.2.'de δ Nernst difüzyon tabaka kalınlığını, C_b biriken metal iyon konsantrasyonunu, C_x elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu göstermektedir. Nikelin kaplanmasında kaplamanın mekanik özellikleri ve tane büyüklüğü arasında önemli bir ilişki vardır. Tane boyutunun azalmasıyla nikel kaplamanın sertliği ve aşınma direnci artmaktadır. Ayrıca, sertlikteki artış ile kaplama mukavemetinin gelişmesi malzemenin sünekliliğini de azaltmaktadır [147]. Kaplamaların tane boyutu kaplama parametrelerine bağlı olmakla birlikte elektrolit çözeltisine ilave edilen katkı maddeleri de tane boyutunu azaltmak için kullanılmaktadır [148].

Nikel kaplamalarda tane büyümesini sınırlandırmak ve yeni çekirdeklenme alanların sayısını artırmak gerekmektedir. Elektrolit çözeltisine ilave edilen katkı maddeleri katot yüzeyine adsorbe olarak tane büyümesini engellemektedir. Çekirdeklenme alanları potansiyelin artırılmasıyla kontrol edilebilmektedir. Kaplama esnasında

uygulanan potansiyel ile sürekli olarak yeni çekirdeklenme alanlarının oluşması için T_{ON} ve T_{OFF} periyotları kritik öneme sahiptir. Akım yoğunluğunun artırılması ile metal iyonları katot yüzeyine indirgenirken çift tabakadaki metal iyonlarının konsantrasyonu azalmaktadır. Çift tabakadaki metal iyonları yenilenmediği sürece katot yüzeyinde hidrojen gazı oluşacaktır. Bunun için, çift tabakadaki metal iyon konsantrasyonunun yenilenmesi T_{OFF} periyodunu gerektirmektedir. Ancak, T_{OFF} periyodu gereğinden fazla uzun tutulursa yeni çekirdeklenen taneler büyümeye başlayacağından periyodun dengeli olması, etkin kaplama için önemlidir [149]. Kompozit kaplama oluştururken katot yüzeyine metal birikimi ile metal matrisine gömülecek ikincil partiküllerin de olması gerekmektedir. Elektrolitik kaplama prosesinde katot yüzeyine metallerin birikme işlemi olurken ikinci partiküllerin metal matrisine dahil olması için elektroforetik biriktirme işleminin gerçekleşmesi gerekmektedir. Elektroforetik biriktirme işlemi, uygulanan elektrik alan altında sıvı ortamda süspansiyon halindeki yüklü partiküllerin elektrostatik çekim ile zıt yüklü iletken altlık üzerine koloidal olarak birikmesidir. Elektroforetik biriktirme işleminde seramik, polimer ve organik gibi çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Elektrolitik kaplamada iyonik türlerin çözeltisine bağlı olarak indirgenme reaksiyonu gerçekleşirken elektroforetik biriktirme işleminde partiküller süspansiyon ile herhangi bir reaksiyon olmadan birikirler [150].

4.2. Nikel Banyo Bileşimleri

Kaplama banyosu parametrelerinin doğru belirlenmesi ve parametreler üzerindeki etkilerin modellenerek analiz edilmesi önemli bir etkidir. Kaplama tekniğinde Taguchi metodu proses parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu için uygun bir yöntem olup literatürde kaplamaların optimizasyonu için yapılan çalışmalar bulunmaktadır [151, 152]. Nikel elektrolitik kaplama prosesinde banyo bileşimi, pH, banyo sıcaklığı, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, elektrot potansiyeli, biriktirme metodu, altlık malzemesi, katkı maddeleri gibi kaplama koşulları her bir metal için karakteristik olduğundan standartlaştırılması zordur.

Nikel tuzlarını içeren sulu çözeltideki elektrokimyasal reaksiyonda nikel iyonunun altlık üzerinde indirgenmesi aşağıda belirtilen eşitlikteki (Denklem 4.5) gibi gerçekleşmektedir.



Endüstriyel olarak kullanılmakta olan nikel kaplama banyosu Watts çözeltisinden yapılmaktadır. Nikel kaplama prosesi için farklı banyo çözeltileri geliştirilmiş olup bu banyoların özellikleri incelenmiştir [153].

4.2.1. Nikel sülfat banyosu

Nikel sülfat banyosu Oliver Watts tarafından 1916 yılında formülize edilmiş olup banyonun bileşimi Tablo 4.1.'de gösterilmiştir. Watts, nikel kaplama banyosunda sıcak olmasını önermesine rağmen karıştırma hızından bahsetmemiştir. Nikel kaplama prosesinde banyo sıcaklığı katot verimliliğini, kaplamanın yapısını ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Watts banyosunun kullanımı ve bakımı kolaydır. Nikel sülfat bileşiği suda yüksek oranda çözündüğünden kompleksiz nikel iyonu oluşturmaktadır. Böylece, çözelti içinde coulomb kuvvetleri tarafından oluşan zıt yüklü iyonların çekiciliği düşük olduğundan çözeltideki serbest iyonların etkin konsantrasyonu artar. Nikel iyon konsantrasyonunun yüksek olması çözelti içinde tortu oluşumunu azaltır. Watts banyosundaki nikel sülfat düşük maliyet ve yüksek saflık derecesinde olup kullanılan ekipmanları az aşındırdığından endüstriyel olarak tercih edilmektedir. Kaplama banyosundaki nikel klorür kimyasalı da düşük maliyet ve yüksek saflıktadır ancak aşındırıcı özelliği fazladır. Kaplamalarda nikel sülfat bileşiği nikel klorüre göre daha az iç gerilim oluşturduğundan nikel klorürün çözelti içindeki konsantrasyonu daha azdır. Ayrıca, kaplama banyosundaki nikelin çözünmesine yardımcı olması için düşük klor konsantrasyonu tercih edilmektedir [154].

Tablo 4.1. Nikel sülfat banyo bileşimi [153].

Kimyasal bileşim		Parametreler	
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150-400 g/L	Akım yoğunluğu	32-110 mA.cm ⁻²
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20-80 g/L	T	40-70°C
H_3BO_3	15-50 g/L	pH	3,0-4,0

4.2.2. Nikel sülfamat banyosu

Tablo 4.2.'de bileşimi gösterilen nikel sülfamat banyosu 1938 yılında Piontelli ve Cambi tarafından tanıtıldı. 1950 yılında ise Barrett tarafından endüstriyel olarak kullanımına başlandı. Nikel sülfamat banyosu nikel sülfat banyosuna göre daha düşük nikel konsantrasyonu içermektedir. Kaplamadaki iç gerilim klor konsantrasyonunun daha düşük olmasından dolayı azdır. Nikel sülfamat banyosunda kullanılan kimyasallar daha yüksek maliyetli olmakla beraber kirliliğe karşı yüksek hassasiyet içerdiğinden çözelti hazırlanırken dikkatli olunmalıdır. Ayrıca, kaplama banyosu 55°C üzerinde olduğunda sülfamat bileşiği ayrışacağından yüksek sıcaklıklarda kullanılamamaktadır [155].

Tablo 4.2. Nikel sülfamat banyo bileşimi [153]

Kimyasal bileşim		Parametreler	
$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	300-450 g/L	Akım yoğunluğu	54-215 mA.cm ⁻²
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0-30 g/L	T	30-50°C
H_3BO_3	30-40 g/L	pH	3,0-5,0

4.2.3. Nikel klorür banyosu

Wesley ve Carey tarafından 1939 yılında önerilen nikel klorür banyo bileşimi Tablo 4.3.'te gösterilmiştir. Nikel klorür banyosundaki nikel iyon konsantrasyonu nikel sülfat banyosundan daha fazla olup daha yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir. Böylece, akım dağılımı yüksek olacağından altlık üzerindeki metal dağılımı daha iyi olur. Çözeltideki klor iyonları nikel anodun çözünmesine yardımcı olmakla beraber nikel iyonunun difüzyon katsayısını artırır. Ayrıca, kaplama yüzeyinde gözenekli yapı oluşumunu engellemek için kaplama banyosuna hidrojen peroksit ilave edilmektedir.

Nikel klorür banyosunun olumlu özelliklerine karşın kullanılan kimyasalların yüksek korozyon, düşük saflık derecesi, kaplamadaki yüksek iç gerilim ve kırılgenlik nikel klorür banyosunun endüstriyel kullanımını kısıtlamaktadır.

Tablo 4.3. Nikel klorür banyo bileşimi [153].

Kimyasal bileşim		Parametreler	
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250-300 g/L	Akım yoğunluğu	54-215 mA.cm ⁻²
H_3BO_3	30 g/L	T	30-50°C
H_2O_2 (%30)	0,4 ml/L	pH	3,0-5,0

Bu kaplama banyolarının dışında nikel floroborat banyosu kimyasalların yüksek maliyetinden dolayı tercih edilmezken, alkali çözelti içeren banyo ise nadiren kullanıldığından endüstriyel önemi çok azdır [156].

4.3. Nikel Kaplama Banyosu Parametreleri

Elektrolitik kaplama prosesinde akım yoğunluğu en önemli parametrelerden biri olup doğru akım (DC), kesikli (darbeli) akım (PC) ve ters kesikli (darbeli) akım (PRC) teknikleri kullanılmaktadır. Kaplamaların yapı özelliği, yüzey morfolojisi, kimyasal bileşimi, matristeki partikül miktarı, çekirdeklenme ve büyüme hızı üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır [157]. Nikel matriste gömülen partikül miktarı akım yoğunluğunun artmasıyla maksimum miktara ulaşana kadar arttığı ve sonra azaldığı gözlemlenmiştir [158].

Elektrolit banyo sıcaklığının kaplama üzerindeki etkisi sıcaklık artışı ile matrise ilave edilen katkı maddesinin konsantrasyonunu arttığı ve böylece daha ince taneli yapıların oluşturduğu gözlenmiştir. Banyo sıcaklığı 45°C-65°C aralığında değiştirildiğinde yüksek birikme oranı, yüksek akım verimliliği ve yapı homojenliğinin arttığı belirtilmektedir [159].

Kaplama banyosunun karıştırılması banyodaki partiküllerin askıda kalarak katot yüzeyine taşınması için önemli bir işlemdir. Kaplama banyosunu karıştırmak, elektrotları titreştirmek, gaz köpürtmek gibi konfigürasyonlarla kaplamanın

hidrodinamiği sağlanmaktadır. Bu işlemlerdeki amaç banyo içindeki partikülleri askıda tutarak katot yüzeyine taşımaktır. Karıştırma hızı az olduğunda partiküller topaklaşarak kaplama çözeltisinin dibine çökerken karıştırma hızı fazla olduğunda ise partiküllerin katot yüzeyinde kalma süresi yetersiz olacağından kaplama tabakasına gömülmeden uzaklaşırlar. Bundan dolayı banyo hidrodinamiğinin kontrolü kaplamaya dahil olan partikül miktarını önemli bir şekilde etkilemektedir [65].

Kaplama banyosunun pH'sı katot yüzeyinde gerçekleşen birikme prosesini önemli bir şekilde etkilemektedir. pH değeri partikülün yüzey yükünü etkilediğinden dolayı $pH < 2$ olduğu durumda matrise dahil olan partikül miktarı azalırken, $pH > 2$ olduğunda ise partikül miktarının artmasında az da olsa etkili olmaktadır [160].

Nikel kaplama prosesinde katot yüzeyinde hidrojen gazı oluşumundan dolayı elektrolitik çözeltinin pH'ı artacağından çözeltiye hidrojen iyon konsantrasyonunu sabit tutabilen (çözelti pH'sı 3-5 arasında etkilidir) bir tampon madde ilavesi yapılmaktadır. Genellikle nikel elektrolitik kaplamalarda tampon maddesi olarak borik asit (H_3BO_3) kullanılmaktadır. Borik asidin ayrışma reaksiyonu aşağıdaki eşitlikte (Denklem 4.6) belirtilmiştir.



Böylece katot yüzeyindeki indirgenme reaksiyonu esnasında H^+ tüketimi engellenmektedir. Katot yüzeyi yakınında aşağıdaki eşitlikte (Denklem 4.7) verilen reaksiyon gerçekleşmektedir.

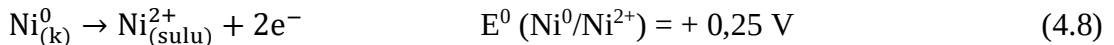


Kaplama banyosundaki nikel tuzlarının elektroliziyle katot yüzeyindeki pH artmaktadır. Ayrıca, kaplamadaki akım yoğunluğunun artırılması katot yüzeyindeki pH'yı daha fazla arttıracığından yüksek akım yoğunluklarında pH kontrolü ve metal hidroksit oluşumunu önlemek için borik asit konsantrasyonu artırılmalıdır. Böylece, kaplama yüzeyinde porozite ve kusurların oluşması engellenerek pürüzsüz yüzey elde

edilebilir. Hidrojen gazı oluşum reaksiyonu kaplamanın yapısal ve morfolojik özelliklerini olumsuz etkilediğinden proses verimliliği azalmaktadır. Bundan dolayı, bu işlem yapılırken tortu ve oksit oluşumunu önlemek için ilave edilen borik asit konsantrasyonuna dikkat edilmelidir [14].

Kaplama banyosundaki katot yüzeyinde nikelin indirgenmesi esnasında yüzeyde oluşan kirlilik ve katot yüzeyindeki hidrojen gaz kabarcıkları kaplama yüzeyinde çukurlaşmaya neden olabilmektedir. Katot yüzeyindeki kirliliği engellemek için kaplama öncesinde altlık malzeme organik çözücülerle iyi temizlenmelidir. Katot yüzeyinde Ni^{2+} ve H^+ iyonlarının aynı anda oluşması hem altlık yüzeyinde hidrojen gaz kabarcıklarını oluşturur hem de indirgenerek metal içine giren H^+ iyonu, malzemenin gözenekli ve kırılğan olmasına neden olmaktadır. Yüzey geriliminden dolayı katot üzerinde oluşan hidrojen gaz kabarcıklarını kolay bir şekilde ayırmak için manyetik veya mekanik karıştırma işlemleri yapılabilir [161].

Anot malzemesi olarak kullanılan nikelin (% 99,9 saf) yüzeyinde akımlı kaplama esnasında oksidasyon reaksiyonu meydana gelmekte olup aşağıdaki eşitlikte (Denklem 4.8) verilen reaksiyona göre nikel yüzeyinde yükseltgenen iyonlar katot yüzeyinde indirgenmektedir.



Kaplama banyosunda kullanılan nikel anot, banyodaki nikel konsantrasyonunun azalmasını engellemektedir. Anot olarak kullanılan nikelin çözünmesini kolaylaştıran klor iyonlarının aktif olması için çözelti pH'sı 5'ten az olmalıdır.

Kaplanacak malzemenin aynı olması, yüzey ile iyonlar arasında kuvvetli bağ gerektirmektedir. Farklı olması durumu ise katot ve anot arasındaki adhezyona ve atomik kuvvetlere bağlıdır. Kaplama işleminden önce katot yüzeyindeki adhezyonun kuvvetli olması için katot yüzeyindeki kirlilik mekanik ve kimyasal olarak temizlenir. Ayrıca, katot yüzeyinde oksit tabaka oluşumunu engellemek için kaplanacak altlık malzeme yüzeyi aside daldırılmaktadır.

4.4. Ni-B kaplama banyosu

4.4.1. Banyo bileşenleri

Literatürde akımlı kaplama yöntemiyle üretilen Ni-B kaplamalarda genellikle nikel elektrolitin kullanıldığı Watts tipi banyo kullanılmaktadır. Watts tipi nikel banyosunda nikel kaynağı olarak nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten, elektrokimyasal Ni-B kaplaması için bor kaynağı olarak trimetilamin boran (TMAB), sodyum borohidrit, dimetilamin boran (DMAB) kullanılabilirken genellikle TMAB veya DMAB tercih edilmektedir [162]. Ogihara ve ark. [163] akımlı kaplama prosesinde TMAB'ın daha yüksek bor içeriği elde etmede avantajlı olduğunu ve artan akım yoğunluğu ile kaplamadaki bor içeriğinin azaldığını bildirmişlerdir. Sheu ve ark. [164] ise yüksek sıcaklık kaplamalarında TMAB'ın daha kararlı olduğunu bildirmişlerdir. Kaplama banyosundaki TMAB ilavesine bağlı olarak artan bor içeriği kaplamanın iç gerilme ve kırılganlığının artmasına neden olabildiğinden en uygun optimizasyon şartlarının belirlenmesi gerekmektedir. Matsui ve ark. [165] kaplama banyosuna eklenen TMAB'ın homojen bir şekilde dağıtılmasının Ni-B kaplama kırılganlığını azalttığını açıklamışlardır. Ayrıca elektrolit içine eklenen yüzey aktif maddenin kaplama banyosundaki partiküllerin çökmesini veya aglomerasyonunu engellediği belirtilmektedir. TMAB konsantrasyonu etkisi üzerine yapılan çalışmalarda genellikle kaplama banyosuna 3 g/L oranında ilave yapıldığı görülmektedir [166].

4.4.2. Banyonun hazırlanması

Akımlı kaplama banyosunda çok yüksek sıcaklığa ihtiyaç olmamaktadır. Banyo sıcaklığı yaklaşık $50^\circ\text{C} \pm 5$ aralığında değişkenlik göstermektedir. Ayrıca elektrolitin pH'sı $\sim 4 \pm 0,5$ arasında tutulmaktadır. Kaplama süresi kaplama kalınlığını doğrudan etkilediğinden artan kaplama süresi kaplama kalınlığını da artırmaktadır. Bundan dolayı literatür çalışmalarına göre bu süre genellikle 30-60 dakika arasında olacak şekilde tercih edilmektedir. Bunlara ilaveten kaplama banyosunun biriktirme öncesinde ve biriktirme esnasında karıştırılması partiküllerin homojen dağılımını

önemli ölçüde etkilemektedir. Manyetik karıştırıcı yardımıyla gerçekleştirilen karıştırma işlemi Ni-B alaşım kaplamalar için genellikle $\sim 450 \pm 50$ rpm'de gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, özellikle kompozit kaplamaların biriktirme işleminden önce ultrasonik karıştırıcı kullanılarak takviye partiküllerinin homojen dağılımı sağlanmaktadır [162].

4.4.3. Katot ve anot malzemeler

Ni-B alaşım kaplamalarında altlık malzemesi olarak genellikle düşük karbonlu çelik tercih edilmektedir. Anot malzemesi olarak ise saf nikel plaka kullanılmaktadır. Elektrolit içine dikey daldırılan katot ve anot malzemeleri birbirlerine paralel olacak şekilde $\sim 25 \pm 5$ mm mesafesinde yerleştirilmektedir [162].

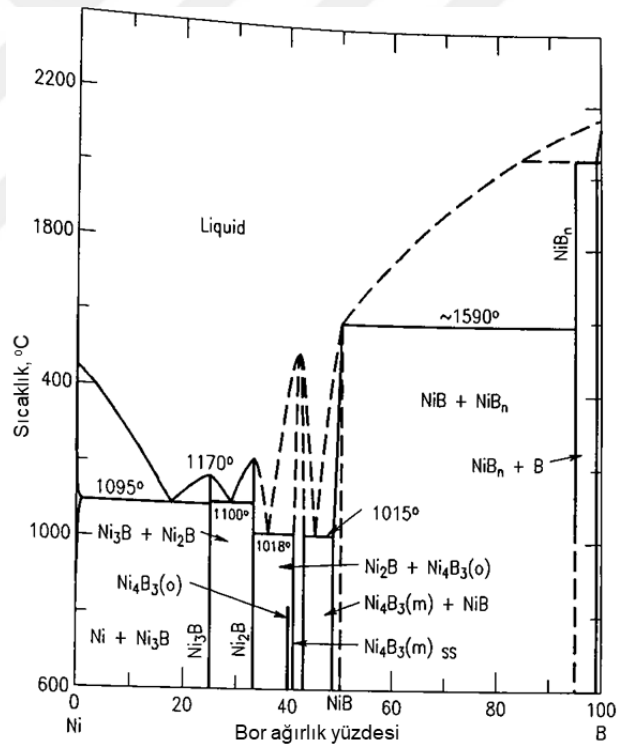
4.4.4. Elektrokimyasal analiz

Literatürde Ni-B kaplama banyosundaki bor atomlarının elektrik akımı ile bor kaynağından direkt olarak birikmediği bunun yerine bor atomlarının, indüklenmiş birlikte birikme mekanizması vasıtasıyla nikel ile biriktiği belirtilmektedir [167]. Akımlı kaplama banyosundaki bor kaynağı nikelin indirgenme potansiyelini fazla etkilemediği ve Ni birikimi için $\sim 0,9$ V potansiyele ihtiyaç olduğu bildirilmektedir [168]. Akımlı kaplama prosesindeki en önemli parametrelerden biri akım yoğunluğu olup literatür çalışmalarında genellikle ~ 5 A/dm² akım yoğunluğu kullanılmıştır. Literatürde, özellikle 10 A/dm²'den yüksek akım yoğunluğunun kaplamadaki partikül miktarını azaltması, elektrolitteki metal iyonlarının takviye partiküllerinden daha hızlı hareket ederek katot yüzeyine ulaşması ile ilişkilendirilmiştir [166]. Elektrolit içindeki takviye partiküllerinin metal iyonları ile birlikte-birikmesi Guglielmi modeli ile açıklanmaktadır. Bu modele göre, metal iyonları takviye partiküllerinin yüzeyine adsorbe olurlar. Uygulanan elektrik akımının etkisiyle partiküller katot yüzeyine doğru hareket ederler. Takviye partikülleri katot yüzeyine zayıf bir şekilde adsorbe olur ve metal iyonları altlık yüzeyine indirgenirler. Son olarak takviye partikülleri büyüyen metalin oluşturduğu kaplama içinde biriktirilir [132].

4.5. Ni-B Kaplamaların Özellikleri

4.5.1. Ni-B faz diyagramı

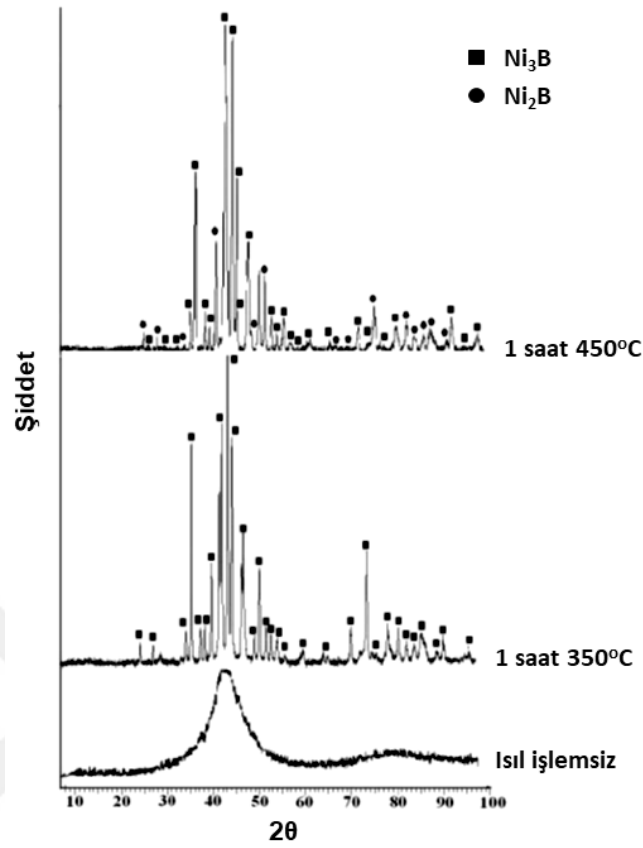
Faz diyagramı sıcaklık ve sistem bileşimine bağlı kimyasal dengenin grafiksel bir sunumudur. Metalin kimyasal bileşimindeki alaşımı B elementi, Ni matris ile ötektik reaksiyon gerçekleştirerek alaşımın erime noktasını azaltır. Daha küçük yarıçaptaki B atomu matriste daha kolay dağılım gerçekleştirebileceğinden daha düşük erime sıcaklığındaki Ni ile ötektik reaksiyona girebilir. Ni matris alaşımına katkı maddesi olarak seçilen B atomunun katkı miktarı, alaşımın erime noktasını düşürmek için Ni-B ötektik noktasına yakın olarak ayarlanır [169]. Ni-B ikili faz diyagramı Şekil 4.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Ni-B ikili faz diyagramı [170].

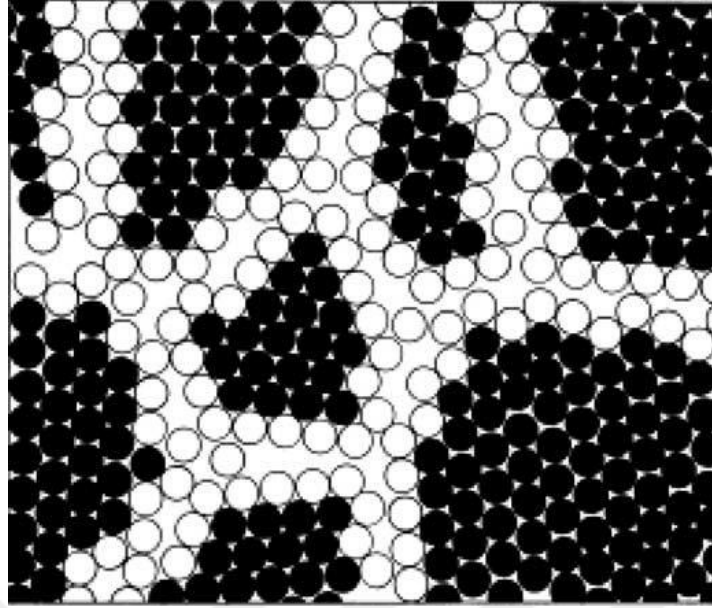
Ni-B faz diyagramı kristalize Ni ve Ni_xB_y fazlarını veya amorf yapıları göstermekle beraber kaplamalara uygulanan ısıtım işlemi ile yapısal olarak yeniden gerçekleşen düzenleme XRD (X-ışını kırınımı) ile incelenmektedir. Kaplamalara uygulanan ısıtım işlemi sonrasında tamamen kristal fazlar görünür ve X-ışını pik genişliği ısıtım işlemi

süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Çökeltilmiş nikel-bor kaplamaların yapısı uygulanan ısıtıl işlem sırasında meydana gelen değişiklikler ile modifiye edilmektedir. Isıl işlem prosesi genellikle inert ortamda (Argon gibi) 150-450°C arasında 10 saate kadar gerçekleştirilmektedir. Kaplamadaki yapısal değişiklikler ısıtıl işlem sıcaklığının 250°C'yi aşmasıyla farklı Ni_xB_y fazlarının kristalleşmesine olanak sağlamaktadır. Gözlenen fazların oluşma sıcaklığı bor içeriğine bağlıdır ve borun katı nikel içindeki çözünürlüğünün çok düşük olması Ni_3B , Ni_2B ve Ni_4B_3 gibi çeşitli bileşikler oluşturmaktadır. Ağırlıkça % 1-4,5 arasında bor içeren kaplamalar tamamen kristalize olmadığından ısıtıl işlem ile modifiye edilmektedir. 300-350°C ısıtıl işlem aralığında sadece Ni_3B fazı oluşurken 400°C üzerindeki sıcaklıklarda Ni_2B fazı oluşmaktadır. Ayrıca, 350°C sıcaklıkta Ni_4B_3 fazı gözlenebilmektedir. Ni-B ikili faz diyagramında alaşımdaki bor miktarı ağırlıkça % 4,5-7 aralığında ise ortorombik Ni_3B (sementit Fe_3C 'ye benzer bir yapı) yapısı oluşmaktadır. Bor miktarı ağırlıkça % 7'den büyük ise genellikle Ni_2B fazı oluşurken Ni_3B fazı da gözlenmektedir [171]. Isıl işlem ile oluşan nikel borid faz yapıları Şekil 4.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Isıl işlem ile Ni-B kaplamaların yapısal değişimleri [172].

Kristal malzemelerdeki tane sınırları tanımlanırken atomik yapılar yerine tanelerin bir araya gelmesiyle faz olarak hareket eden yapılar olduğu düşünülmektedir [173]. Kristal malzemedeki tane sınır fazı, kristal fazdan daima daha düşük yoğunlukta olup kristal malzemedeki tanelerin ve tane sınırlarının temsili şematik resmi Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. Ni-B kaplamaların yüzey analizlerinde ısıtıl işlem öncesi elde edilen karnabahar benzeri kaplama morfolojisi ve kolonsal büyüme ısıtıl işlemden sonra değişmeden kalmaktadır [174].



Şekil 4.5. Kristal malzemedeki atomların (siyah daireler kristaldeki atomları, açık renkteki daireler tane sınırlarındaki atomları göstermektedir) şematik resmi [13].

4.5.2. Ni-B kaplamaların fiziksel özellikleri

Ni-B kaplamaların fiziksel özellikleri kaplamadaki bor miktarına göre değişir. Ni-B kaplamanın yoğunluğu yaklaşık $8,25 \text{ g/cm}^3$ (ağırlıkça %5 B) iken saf nikelin yoğunluğu $8,91 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kaplamadaki bor miktarının artmasıyla yoğunluk azalmaktadır [175]. Ni-B kaplamalar, kaplamanın gözenekli yapısını azaltarak katodik bir bariyer oluşturur ve böylece korozyona karşı koruma sağlamaktadır. Kaplamada alt tabaka ile kaplamanın zayıf yapışması ve kaplamanın gözenekliliği korozyon ortamında hasarlara neden olduğundan kaplamadaki kusurların minimize edilmesi çok önemlidir. Bunun için kompakt ve çok düşük gözenek yoğunluğunda kaplama gerçekleştirilmelidir [176]. Ni-B ikili faz diyagramında gösterilen erime noktaları (Şekil 4.3.) incelendiğinde; saf nikelin erime sıcaklığı 1455°C iken Ni-Ni₃B'nin ise 1100°C 'dir. Erime sıcaklığı, yoğunluk ve bor içeriğinin artmasıyla azalmaktadır [177]. Ni-B kaplamada bor içeriğinin artması kaplamanın elektriksel direnci arttırmaktadır. Saf nikelin elektriksel direnci $8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ iken % 1 B içeren kaplamanın elektriksel direnci $20 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, % 5 B içeren kaplamanın elektriksel direnci $90 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, % 7 B içeren kaplamanın elektriksel direnci ise $190 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ olarak ölçülmektedir. Ni-B kaplamaların elektriksel özellikleri, tane boyutu ve kristalliklerine göre değişmektedir [178]. Ni-B kaplamaların termal iletkenlikleri kaplamadaki B miktarına göre değişmekte olup saf

nikelin termal genleşme katsayısı $13,3 \mu\text{m/m} \times ^\circ\text{C}$ iken % 5 B içeren kaplamanın termal genleşme katsayısı $12,6 \mu\text{m/m} \times ^\circ\text{C}$ ölçülmektedir [175].

4.5.3.Ni-B kaplamaların mekanik özellikleri

4.5.3.1. Sertlik

Bilindiği gibi, malzemenin sertliği çizilmeye, sürtünmeye, kesmeye ve plastik deformasyona karşı gösterdiği dirençtir. Sertlik, yumuşak olmayan bir cismin belirli kuvvet altında malzemeye uygulanmasıyla ortaya çıkan dirençtir. Malzemelerin sertliğini ölçmede üç farklı yöntem uygulanmaktadır; malzeme yüzeyini sert bir cisimle çizmek, yüzeye sert bir cisim ile kuvvet uygulayarak batırmak ve sert bir bilyeyi malzeme üzerine düşürmek [179]. Çizerek yapılan sertlik testlerinde sertlik ölçümü yapılacak malzeme yüzeyinden daha sert bir malzeme kullanılarak gerçekleştirilen çizme sertliği keskin köşeli malzemenin düzgün yüzeyli malzemeyi çizmesiyle Mohs sertlik skalasına göre belirlenmektedir. Mohs skalası 1824 yılında F. Mohs tarafından düzenlenmiş olup sertlik artışına göre dizilen mineraller Tablo 4.4.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Mohs mineral bileşimleri ve kristal yapıları [180]

Mohs sertlik	Mineral	Kimyasal formül	Kristal yapı
1	Talk	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Monoklinik
2	Jips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoklinik
3	Kalsit	CaCO_3	Trigonal
4	Florit	CaF_2	İzometrik
5	Apatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Hekzagonal
6	Ortoklas	KAlSi_3O_8	Monoklinik
7	Kuvars	SiO_2	Trigonal
8	Topaz	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH}, \text{F})_2$	Ortorombik
9	Yakut/Safir	Al_2O_3	Trigonal
10	Elmas	C	İzometrik

Sert bir cismin malzemeye batırılması ile yapılan sertlik testlerinde belirli bir yük altında deformasyona uğramayan küresel bir uç veya konik metalin içine batma

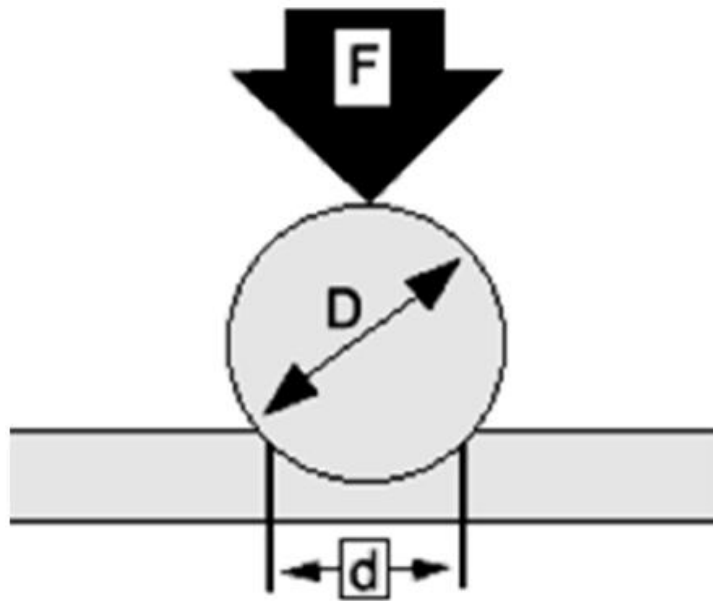
derinliği ile ölçölmektedir. Sertlik ölçömlerinde numunenin farklı bölgelerinden ölçüm alınarak ortalama değeri hesaplanır. Sertlik ölçömleri; Brinell, Rockwell, Vickers, Mikro-sertlik ve Nano-indentasyon testleri ile yapılmaktadır [181].

Kalıcı deformasyona karşı malzemenin direnci olarak tanımlanan malzeme sertliği aşığıda belirtilen eşitlik (Denklem 4.9) ile gösterilmektedir.

$$H = \frac{P}{A_C} \quad (4.9)$$

P maksimum yükü, A_C ise gerçeri temas alanını göstermektedir. Malzemeye uygulanan yük kaldırıldığında boşaltmanın ilk kısmı elastik modül değeri vermektedir. Malzeme, deformasyon sonucu geometrik olarak sınırlandığından sertlik, akma gerilmesi ile ilgilidir.

Brinelli sertlik testi, belirli bir çaptaki sert bir malzemeden yapılmış bilyenin (genellikle sertleştirilmiş çelik veya tungsten karbür kullanılır) belirli bir yükte yüzeye belirli süre uygulandığında oluşan iz çapının ölçölmesi ile gerçerileşmektedir. Brinelli sertlik testinin konfigürasyonu Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.



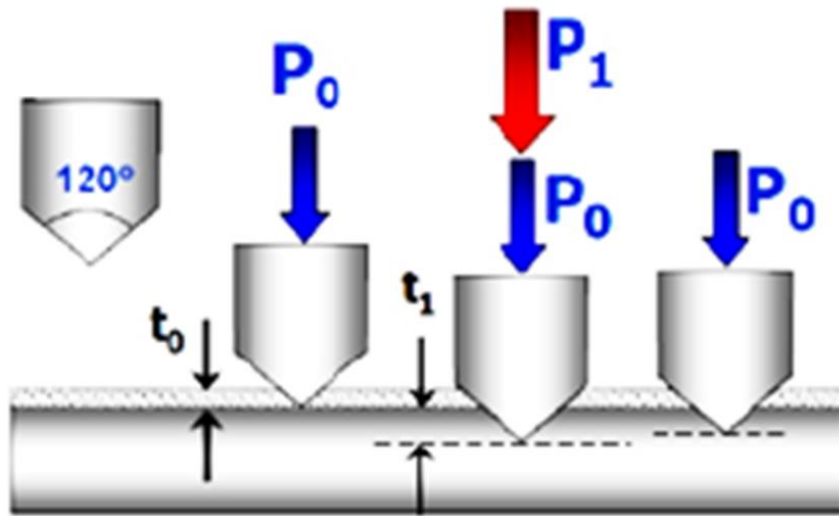
Şekil 4.6. Brinell sertlik testinin şematik konfigürasyonu [182]

Malzeme yüzeyinde plastik deformasyon sonucu oluşan yuvarlak izin çapı milimetre cinsinden ölçülür ve girintinin ortalama çapı alınarak aşağıda belirtilen eşitliğe (Denklem 4.10) göre malzemenin sertliği hesaplanır.

$$BSD = \frac{F}{2\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (4.10)$$

Burada F uygulanan kuvveti (N, kg), D bilye çapını (mm^2), d iz çapını (mm^2) göstermektedir [183].

Rocwell sertlik testi, bilye veya konik uç şeklindeki batıcı uç malzeme yüzeyine referans noktası oluşturmak için ön yükleme ile batırılır ve belirli bir süre yük uygulandıktan sonra yük kaldırılarak malzeme üzerinde oluşan derinliğin ölçülmesiyle gerçekleştirilir [184]. Rocwell sertlik ölçümünün konfigürasyonu Şekil 4.7.'de gösterilmiştir.



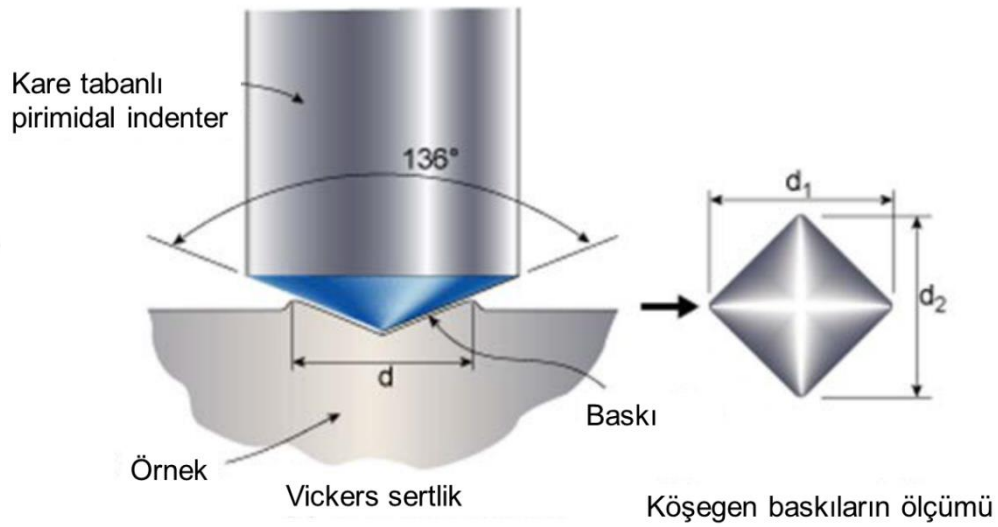
Şekil 4.7. Rockwell sertlik ölçümünün şematik gösterimi [185].

Rockwell sertlik değeri boyutsuzdur ve batma derinliği ölçüleceğinden malzemenin yüzey pürüzlülüğü sonuçları etkileyebilir. Bundan dolayı, batıcı uç malzeme yüzeyine küçük bir yük ile daldırılarak cihaz sıfıra ayarlanır. Sonra malzeme yüzeyine ana yük uygulanır ve kaldırılır. Oluşan izin derinliği okunur ve aşağıda belirtilen eşitliğe (Denklem 4.11) göre sertlik değeri hesaplanır.

$$\text{RSD} - C = 100 - \left(\frac{t_b}{0.002} \right) \quad (4.11)$$

Formülde P_0 ; malzemeye uygulanan ön yükü, P_1 ; malzemeye uygulanan ana yükü, 0,002; batıcı ucun malzeme içine batışı sonucu azalan sertlik değerini, t_b ; malzeme yüzeyine uygulanan ön yük konumu ile ana yük kaldırıldıktan sonraki ucun konumu arasındaki batma derinliğini göstermektedir.

Vickers sertlik ölçümü, malzeme yüzeyine kare kesitli tepe açısı 136° olan elmas piramit batıcı uç kullanılarak belirli bir yük altında uç batırılır ve yük kaldırıldıktan sonra malzeme yüzeyindeki izin köşegen uzunluklarının belirlenmesi ile ölçülür [186]. Vickers sertlik ölçümünün konfigürasyonu Şekil 4.8.'de gösterilmiştir.



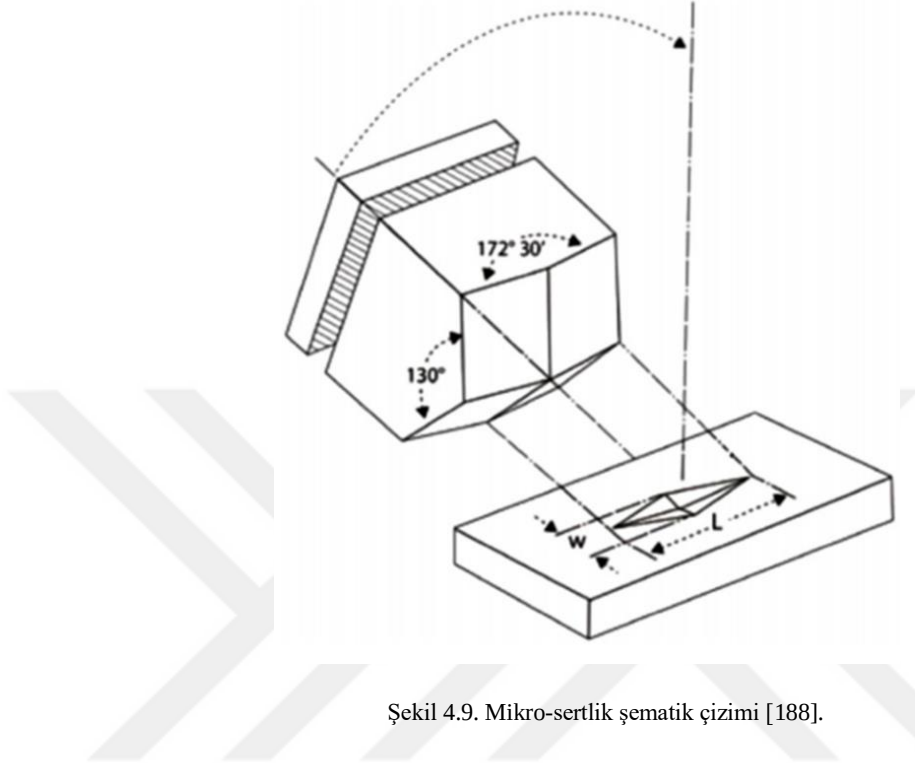
Şekil 4.8. Vickers sertlik ölçüm konfigürasyonu [187].

Vickers sertliğinin birimi kgf/mm^2 'dir ve aşağıda belirtilen eşitliğe (Denklem 4.12) göre hesaplanır.

$$\text{VSD} = \frac{2P \sin(\frac{\alpha}{2})}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (4.12)$$

Burada P kgf cinsinden uygulanan yükü, α tepe açısını, d taban köşegen uzunluğunu göstermektedir.

Mikro-sertlik testlerinde, kare piramit Vickers uç (136°) veya piramit Knoop ucu (172°) kullanılmaktadır. Mikro-sertlik ölçümünün şematik çizimi Şekil 4.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Mikro-sertlik şematik çizimi [188].

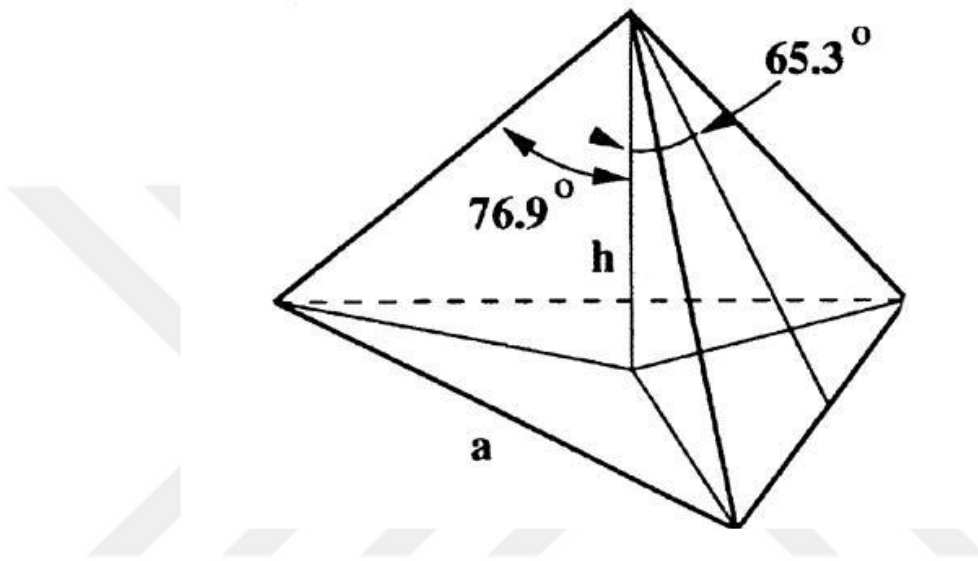
Girinti geometrisindeki farka göre Vickers girintisi Knoop girintisine göre yaklaşık iki kat daha fazla numuneye nüfuz ettiğinden Vickers sertlik testi Knoop sertlik testine kıyasla yüzey koşullarına daha az hassasiyet göstermektedir. Malzemenin sertliği batırılan ucu oluşturduğu derinlik ölçülerek hesaplanır ve hem Vickers hem de Knoop sertlik değeri milimetre kare başına kilogram birimi olan stres değerindedir. Mikro-sertlik değerleri aşağıda belirtilen eşitliğe (Denklem 4.13) göre hesaplanır [189].

$$MSD = \frac{P}{0,07028L^2} \quad (4.13)$$

F uygulanan yükü, L taban köşegen uzunluğunu göstermektedir.

Nano-indentasyon tekniği, malzemelerin mekanik ve mikro-yapısına karşılık gelen sertlik ve elastik modülün belirlenmesinde kullanılmaktadır. Mikron-altı veya nanometre boyutundaki bölgelerin mekanik özellikleri incelenmektedir [190]. Vickers

sertlik ölçümüne benzer şekilde girinti üzerindeki yükü ölçer. Sertlik testinde kullanılan Berkovich girinti ucuna (Şekil 4.10.) uygulanan yük ile penetrasyon derinliği ölçülür ve temas alanı ucun açısı ile belirlenmektedir. Sertlik-derinlik ilişkisine göre elde edilen iz sonuçları malzeme yüzeyine uygulanan ucun yükleme/boşaltma eğrileri ile analiz edilmektedir. Buna göre Oliver-Pharr yöntemi kullanılarak malzemenin sertlik ve elastik modülü hesaplanmaktadır [191].



Şekil 4.10. Berkovich ucun şematik gösterimi [192].

Aşağıda belirtilen eşitliğe (Denklem 5.5) göre malzeme yüzeyine uygulanan maksimum yükün temas alanına bölünmesiyle sertlik hesaplanır.

$$H = \frac{P}{A} \quad (5.5)$$

Burada P malzemeye uygulanan maksimum yükü, A gerçek temas alanının göstermektedir. Malzemenin elastik modülü aşağıdaki eşitliğe (Denklem 5.6) göre hesaplanır.

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1-V_i^2}{E_i} \right) + \left(\frac{1-V_s^2}{E} \right) \quad (5.6)$$

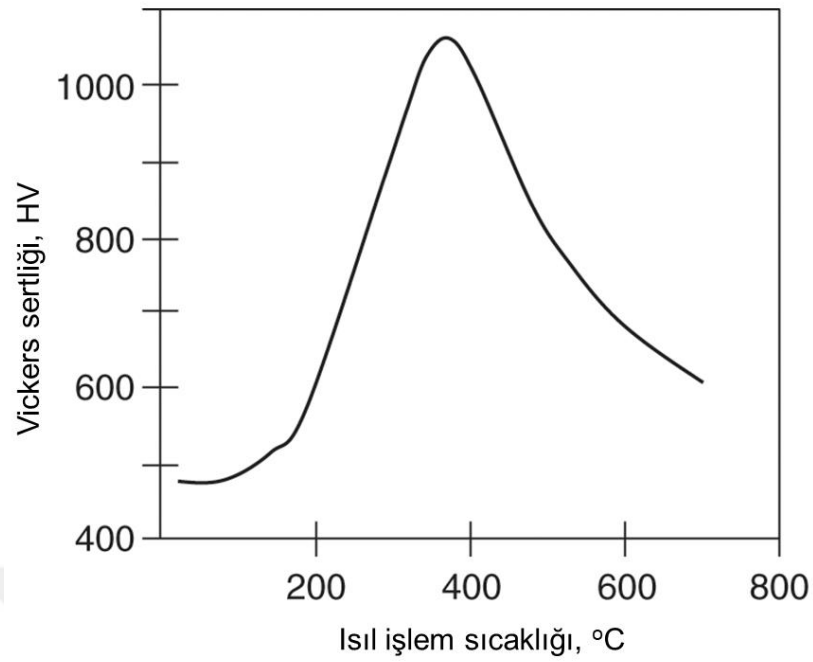
Burada E_i girinti modülünü, V_i indenterin poisson oranını, V_s numunenin poisson oranını göstermektedir [193].

Kompozit kaplamaya seramik partiküllerin ilavesi dislokasyon hareketini ve tane sınır kaymasını engellemekte böylece kompozit kaplamanın sertliği artmaktadır. Sertlikte bu artış nano partiküllerin homojen dağılmasından dolayı tane küçülmesinin etkisi olarak tanımlanmaktadır. Böylece, sertlik üzerinde kompozit kaplamalardaki takviye partiküllerin etkisi metal matristeki partiküllerin hem dağılımı hem de hacimsel olarak boyutuna bağlıdır. Esas olarak kompozit kaplamaların sertliği; metal matristeki kaplamaların mikro-yapısı ve takviye partiküllerin hacimsel içeriği ile belirlenmektedir [194].

Nano kristal malzemelerin süneklik ve mukavemet ile ilişkilendirilen dislokasyon teorisi, malzemenin mikro-yapısına tamamen bağlıdır. Ni kompozit kaplamalar ikincil faz partiküllerinin nikel matrisinde dispersiyonu ile oluşmakta ve nano-kompozitin mukavemet, aşınma ve korozyon direnci özelliklerini geliştirmektedir. İkincil faz partikülleri kompozit kaplamanın mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirerek tane sınırı kayması ve dislokasyon hareketi ile fiziksel bariyer olarak görev yapmaktadır [195].

Yüksek iç gerilim sonucu alt tabaka ve kaplama arasında oluşan yorgunluk ile kaplamada çatlak oluşumu gibi sorunlara neden olabilmektedir. Bundan dolayı, endüstriyel uygulamalarda mükemmel mekanik özelliklere sahip Ni-B kaplamalar tercih edilmektedir. Ağırlıkça % 0,6 B içeren Ni-B kaplamanın iç gerilimi 480 MPa kadar yükselmektedir. Kaplamadaki B miktarının artmasıyla iç gerilim azalmaktadır. Kaplamanın iç gerilimi, kaplama kalınlığı arttıkça artarken kaplamada oluşan kalın tortular da iç gerilimi arttırmaktadır. Aynı şekilde kaplama banyosunun sıcaklığı ve banyo bileşimi iç gerilimi etkilemektedir. Ni-B kaplama proseslerinde oluşan $H_2(g)$ oluşumu iç gerilimi etkilemekte olup bunun için kaplama matrisine takviye elemanı ilave edilerek kaplamanın iç gerilimi önemli ölçüde azaltılmaktadır. Ni-B kaplamaların yük altındaki çatlama eğilimi, kaplama bileşimi ve yorulma direnci gibi faktörlere bağlıdır. Kaplama alt tabakasının yorulma direnci kaplama kalınlığına bağlı

olup kalınlık arttıkça yorulma direnci azalmaktadır [175]. % 5 B içeren Ni-B kaplamada % 0,2 uzama gösterirken yaklaşık 110 MPa'lık akma mukavemetine sahiptir. Ni-B kaplamalarda kaplamanın alt tabaka ile oluşturduğu dikey kolonsal büyümeler kaplamanın pürüzlülüğünü etkilemektedir. Alt tabaka ne kadar pürüzsüzse kolonsal yapılar birbirine paralel olarak büyüyeceğinden kaplamanın yüzeyi pürüzsüz olacaktır [177]. Ni-B kaplamaların sertliği % 5 B içeren kaplama için 500 HV iken % 7 B içeren kaplamada ise 700 HV değerinde olup ısıtıl işlem sonucunda sertlik değeri daha fazla artmaktadır [172]. Kaplamaya uygulanan ısıtıl işlem sonucu oluşan yapısal değişiklikler kaplamaların mekanik özelliklerini etkilemektedir. Isıtıl işlem sıcaklığı ve süresi kaplamanın sertliğini artırırken optimum seviyenin üstüne çıkıldığında Hall-Petch etkisine göre tane büyümesindeki artış ve tane sınır yoğunluğunun azalmasından dolayı kaplamanın mekanik özellikleri azalmaktadır. Ni-P kaplamalara benzer şekilde ısıtıl işlem ile sertleştirilen Ni-B alaşım kaplamalarında olduğu gibi ısıtıl işlem çökelme sertleşmesine neden olur ve kaplama sertliği ~1000 HV'e kadar artmaktadır [196]. Sıcaklık ve sertlik arasındaki ilişki Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. Isıtıl işlem sonrası kaplamanın sadece sertliği değil aşınma direnci de artmaktadır. En yüksek sertliği veren optimum ısıtıl işlem sıcaklığı aşınma direncini de arttıran optimum seviyedir. Ancak, kaplamaya uygulanan ısıtıl işlem kaplamanın iç geriliminin artmasına neden olduğundan alt tabaka malzemesinin yorulma direncini olumsuz etkilemektedir. Isıtıl işlem sıcaklığı yaklaşık 700°C olduğunda kaplamada sertlik kaybı olurken alt tabaka ara-yüzünde oluşan difüzyon tabakası yorulma direncini baskılamaktadır.



Şekil 4.11. Kaplamanın sertliği üzerine ısıtılma sıcaklığının etkisi [196].

4.5.3.2. Aşınma

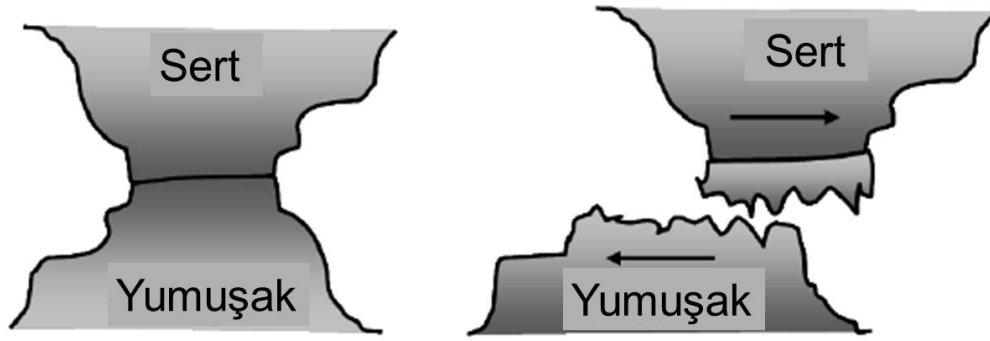
Mikro-sertlikteki artış nikel matristeki takviye edilmiş ikinci faz partiküllerine bağlı olarak kompozit kaplamanın aşınma direncini arttırmaktadır. Ayrıca, takviye partikülleri tane küçülmesini sağlayarak nikel matrisin plastik deformasyonunu azaltmakta ve fiziksel bariyer görevi yapmaktadır. Kompozit kaplamaların mikro-sertliğindeki artış ve aşınma miktarındaki azalış, dağılım sertleşmesinin etkisi ve tane küçülmesinin birleşmesi ile olmaktadır [197]. Kompozit kaplamalardaki takviye partiküllerinin homojen dağılımı, dağılım sertleşmesinden dolayı kaplamanın sertliğini arttırmaktadır. Kompozitin sürtünme katsayısı takviye partiküllerinin hacimsel içeriğindeki artış ile azalmaktadır. Sürtünme katsayısındaki bu azalış takviye partikülleri ile elastik etkileşim ve matris sertleşmesi ile açıklanmaktadır. Elastik ve plastik etkileşimi gösteren formüller aşağıdaki eşitliklerde (Denklem 4.14 ve denklem 4.15) gösterilmiştir.

$$\mu = \left(\frac{\tau_a}{E}\right)\left(\frac{\sigma_p}{R_p}\right) \quad (4.14)$$

$$\mu = \frac{\tau_a}{H} \quad (4.15)$$

Burada μ ; sürtünme katsayısı, E^* ; etkin katsayı, σ_p ; sertlik dağılımındaki standart sapma, R_p ; kompozit yarıçapı, τ_a ; ortalama kesme kuvveti, H ; sertlik olarak tanımlanmaktadır [198].

Malzemenin kullanılacağı sistemdeki kontrolleri etkili bir şekilde yapabilmek için geçerli aşınma mekanizmalarının ayırt edilmesi önemlidir. Aşınma mekanizması malzemenin yüzeyden ayrılması veya yer değiştirmesi olarak kabul edilmektedir. Yapışkan aşınma, aşındırıcı aşınma, yorgunluk aşınması ve oksidatif aşınma olmak üzere dört temel aşınma mekanizması vardır. Malzemenin aşınma mekanizmasının oluşum sürecini anlamak ve bir mekanizma ile ilişkilendirmek aşınma analizinde yardımcı olmaktadır [199]. Aşınma analizinde genellikle hacim aşınması tahmin edilerek pozitif veya negatif aşınma tespit edilir ve buna bağlı olarak aşınma oranı belirlenir. Ancak, aşınma oranı tek başına aşınma mekanizmasını açıklamaya yeterli değildir. Temas eden iki yüzey arasındaki lokal bağlanmadan dolayı atomlar-arası temas ile oluşan malzeme transferi veya malzeme kaybı yapışkan aşınma olarak tanımlanmaktadır. Malzeme yüzeyindeki pürüzlü yapı ve kalıntılar aşınma esnasında karşıt yüzey ile güçlü bir bağ oluşturarak Şekil 4.12.'da gösterilen yapışkan aşınma mekanizmasına neden olurlar. Böylece, malzeme yüzeyinde gerçekleşen ayrılma aşınma partikülün oluşmasını sağlar ve döküntü benzeri kırıklar oluşur. Aynı malzeme yüzeyinin homojen ve pürüzsüz olması yapışkan aşınma olasılığını arttırmaktadır. Ayrıca, plastik deformasyon lokal olarak oluşur ve iki yüzey arasında gerçekleşen temas bölgeleri yumuşak malzemenin ayrılmasına neden olur [200].



Şekil 4.12. Yapışkan aşınma mekanizmasının şematik gösterimi. Sert ve yumuşak yüzeyin kayma teması, temas eden yüzeylerin kayma hareketiyle daha zayıf malzemenin ayrılması [201].

Malzeme sertliğine bağlı olarak aşındırıcının kayma teması sonucu malzemeden ayrılması aşındırıcı aşınma olarak nitelendirilmektedir. Yapışkan aşınmaya göre daha sert bir aşınma olup aşınma bölgesinde şerit benzeri yivli bir yüzey oluşmaktadır. En yaygın aşınma biçimi olan aşındırıcı aşınma, Şekil 4.13.'te görüldüğü gibi aşınma esnasında sert yüzeyin daha yumuşak yüzeyi sürerek malzemenin çıkarılmasına veya yer değiştirmesine neden olmaktadır. Aşındırıcı aşınma malzemenin sertliğine ve kırılma tokluğuna bağlı olarak değişkenlik gösterir. Sünek bir malzemenin yumuşak yüzeyinde kesme modu olurken gevrek malzemede ise çatlak ilerlemesi ve gevrek kırılma oluşmaktadır [202].



Şekil 4.13. Aşındırıcı aşınma mekanizmasının şematik gösterimi. Sert yüzey pürüzlü yapının yumuşak yüzeyle teması, sert yüzey pürüzlü yapının yumuşak yüzeyden malzemeyi sürmesi ve kesmesi [203].

Özellikle yuvarlanma temas alanlarında yaygın olarak tekrarlanan döngüde malzeme yorgunluğundan dolayı oluşan kırıklı yapıların neden olduğu yüzey aşınması yorgunluk aşınması olarak belirtilmektedir. Malzeme yüzeyinde tekrarlanan yükleme/boşaltma, yüzey veya yüzey altı çatlakların oluşmasına neden olabilir. Malzeme yüzeyindeki pürüzlülük, kusurlar ve homojen olmayan bölgelerde çatlak oluşumu malzemeyi ayıran ve çukurlar oluşturan çatlakları genişletmektedir. Malzeme yüzeyinde oluşan çatlak, çukur ve pullar yorgunluk aşınması belirtilmektedir [204].

Ayrıca, yorgunluk aşınması ile oluşan çatlak, dislokasyon birikmesini ve stres konsantrasyonu oluşturduğundan çatlakların hızla yayılıp diğer çatlaklarla birleşmesine neden olmaktadır. Tekrarlı kayma temas alanlarında delaminasyon aşınması olarak bilinen yorgunluk aşınmasında, yüzey altındaki çatlaklar yüzeye paralel bir şekilde yayıldığından çatlaklar birleşerek plaka benzeri aşınma kalıntılarının oluşmasına neden olur.

Atmosfer ve aşınma temas bölgesi arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucunda oluşan oksit tabakası, oksidatif (kimyasal) aşınma olarak tanımlanmaktadır. Malzeme yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar yüzeyde çatlak oluşumuna ve plastik deformasyona neden olabilir. Böylece, aşınma esnasındaki mekanik yüklenme ile aşınma kalıntıları oluşabilir. En yaygın olarak gerçekleşen kimyasal aşınma, malzeme yüzeyinde oluşan oksit tabakasıdır. Reaksiyon sonucu oluşan oksit tabakası belirli bir zaman ve sıcaklığa bağlı olarak kritik bir kalınlığa ulaşır ve oluşan bu tabaka malzemenin aşınma direncine ve aşınma oranına katkı sağlayabilmektedir. Ancak, aşınma esnasındaki temas sıcaklığı malzemenin erime noktasını aştığında oksidatif eriyik aşınması oluşabilir [205].

Sert krom kaplamaya alternatif olarak üretilen Ni-B kaplamaların sürtünme katsayı değerleri kuru kaymalı aşınmalarda 0,43 iken yağlayıcı aşınmalarda 0,12 değerine kadar düşmektedir. Aynı şekilde endüstriyel tribolojik uygulamalarda kullanılmakta olan sert krom kaplamalara göre Ni-B kaplamaların aşınma direnci daha yüksektir. Kaplamadaki bor, katı bir yağlayıcı olarak görev yaparak yapışkan ve aşındırıcı aşınma direncini arttırmaktadır. Ayrıca, karnabahar benzeri yüzey morfolojisi nedeniyle temas alanını düşürerek parçalar arasındaki sürtünmeyi azaltmaktadır [176].

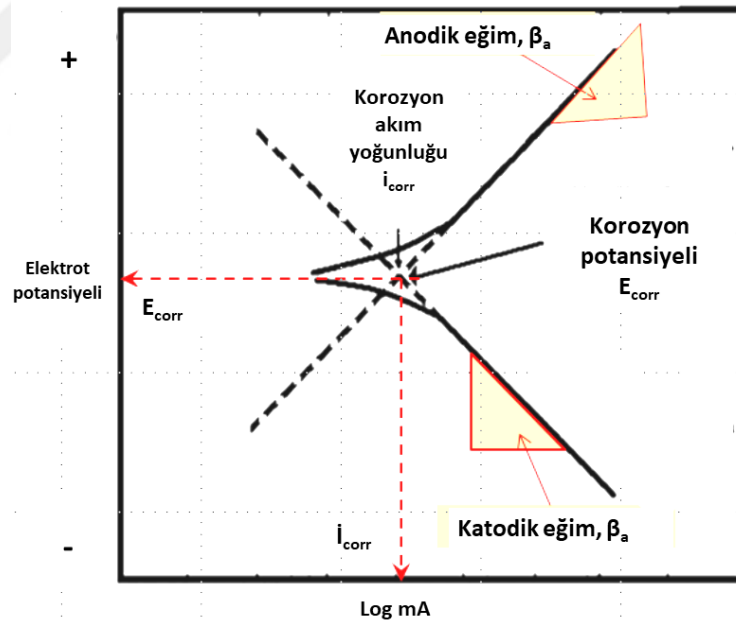
4.5.4.Ni-B kaplamaların elektrokimyasal özellikleri

Elektrokimyasal reaksiyon elektron üretir veya tüketir, böylece reaksiyona giren bir ara-yüzden elektron akışı gerçekleşmektedir. Bu elektron akışındaki akım yoğunluğu korozyon hızı ile orantılıdır. Korozyon, elektrokimyasal tekniklerle belirlenebilen elektrokimyasal bir reaksiyon olup elektrot potansiyelinden ölçülen akım değeri,

kaplamanın korozyon oranı hakkında bilgi vermektedir. Korozyon potansiyelindeki metal çözünme hızı, hidrojen oluşum hızı ile aynı olup denge potansiyelinden sapma polarizasyon olarak tanımlanmaktadır. Elektrokimyasal akım yoğunluğu ve elektrot arasında uygulanan açık devre potansiyeli polarizasyon direnci (R_p) olarak belirtilmektedir. Şekil 4.14.'te Tafel eğrisinden elde edilen anodik ve katodik eğimleri ile Tafel ekstrapolasyonunun kesişimlerinden ortaya çıkan E_{corr} ve i_{corr} birimleri gösterilmiştir. Polarizasyon direnci eşitliği (Denklem 4.16) incelediğinde korozyon hızının polarizasyon direnci ile ters orantılı olduğu görülmektedir.

$$R_p = \frac{(\beta_a \beta_b)}{2,303 i_{corr} (\beta_a + \beta_b)} \quad (4.16)$$

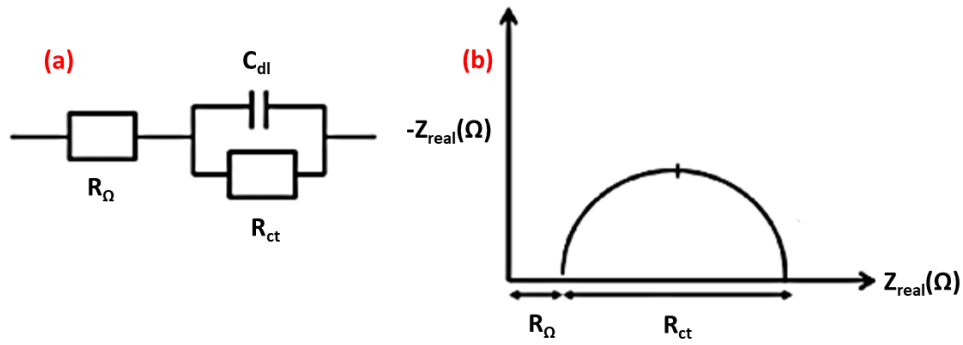
R_p polarizasyon direncini, i_{corr} korozyon akımını, β_a anodik Tafel eğimini, β_b katodik Tafel eğimini göstermektedir.



Şekil 4.14. Tafel ekstrapolasyon grafikleri [236].

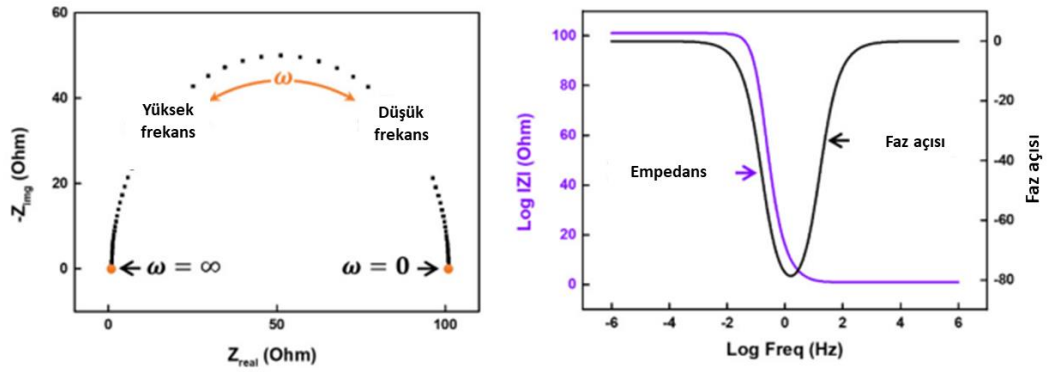
Elektrokimyasal empedans değeri, elektrokimyasal hücreye uygulanan AC potansiyelinin hücre boyunca ölçülen akımı ile tespit edilmektedir. Kapasitörler, elektrokimyasal çift katmandaki polarizasyon bölgeleri ile ilgili iken indüktörler,

elektrottaki adsorpsiyon-desorpsiyon süreçleriyle ilişkilidir. Sabit faz elementi (CPE), homojen olmayan malzemelerin gözenekli yapıları ile ilgilidir. Çözeltildeki direnç çift katmanlı bir kapasitör ve polarizasyon direnci içeren Randless hücre modeli ile belirtilmektedir. Ayrıca, Nyquist grafiği yarım daire şeklinde olup Şekil 4.15.'te Randless eşdeğer devresi ve Nyquist diyagramı gösterilmiştir. Nyquist diyagramı oluşturulduktan sonra yatay eksenini belirlemek için yarım dairenin sağ tarafının ekstrapolasyonu yapılır. Nyquist diyagramında ekstrapole edilen yarım dairenin çapı polarizasyon direncini (R_p) ve eşdeğer yük transfer direncini (R_{ct}) temsil eder. Yarım dairenin çapı ne kadar büyükse polarizasyon direnci o kadar yüksek olur ve korozyon oranı o kadar düşük olur. Nyquist grafiklerinden elde edilen veriler ile korozyon esnasında elektrot yüzeyinde meydana gelen fiziksel olayların eşdeğer elektrik devreleri oluşturulmaktadır [206].



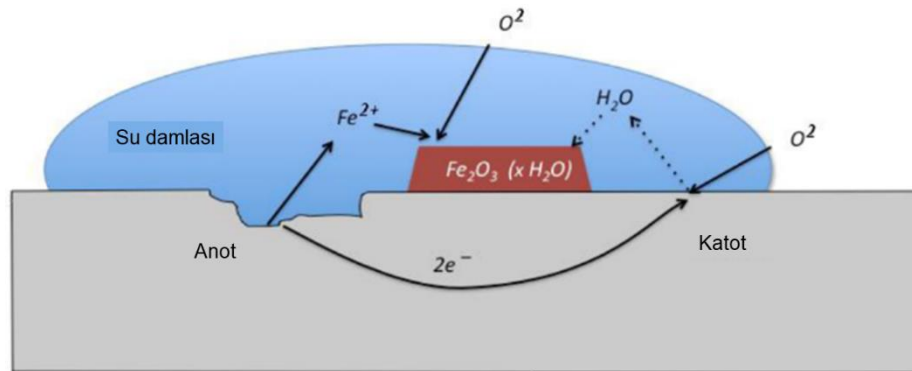
Şekil 4.15. (a) Randless eşdeğer devresi ve (b) Nyquist diyagramı [207]

Farklı frekanslarda ölçülen gerçekte kısım ve sanal kısım Nyquist diyagramı olarak tanımlanırken empedans modülünün ($\log |Z|$) logaritması ve frekansın logaritması Bode diyagramı olarak adlandırılmaktadır. Nyquist grafiğine alternatif olan Bode grafiği ile düşük frekanslı R_p belirlemelerinde daha kısa sürede ölçüm yapılabilmektedir. Geniş frekans aralığında (10 KHz ila 0,1 mHz) temsil edilen empedans verileri elektrokimyasal mekanizmaya göre konfigürasyonlar oluşturmaktadırlar.



Şekil 4.16. Nyquist ve Bode diyagramları [208].

Korozyon işlemi metallerin dışında polimer, cam ve seramik malzemelerinde görülebilir. Korozyon, homojen hızda ilerlemeyen aktif kimyasal işlem olup sıcaklık, nem, tuz konsantrasyonu ve elektrik akımı gibi dış etkenler korozyon hızına etki etmektedir [173]. Korozyon oluşumunun şematik çizimi Şekil 4.17.'de gösterilmiştir. Korozyon işleminin gerçekleşmesi için; iyonların hareket edebileceği elektrolit gibi bir ortam, metal elementlerinin elektronlarını serbest bırakması ve malzeme yüzeyinde reaksiyonun gerçekleşmesi için itici bir güce ihtiyaç vardır. Metalin çözünmesi oksidasyon ile başlar. Anotta üretilen elektronlar katot yüzeyine hareket ederek metal/elektrolit ara yüzeyinde indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Korozif ortamda gerçekleşen anodik reaksiyonda metalin çözünmesi olurken, katodik reaksiyonda elektron tüketimi gerçekleşmektedir. Anodik reaksiyonda üretilen elektron sayısı katodik reaksiyonda tüketilen elektron sayısına eşittir. Elektrolit içinde veya nemli bir bölgede birbirine yakın olan elektrotlar arasında (anottan katoda) elektron hareketliliği korozyona neden olmaktadır [206].



Şekil 4.17. Yüzey pas oluşumunu gösteren kimyasal reaksiyonun şematik çizimi

Malzeme yüzeyinde gerçekleşen lokal korozyon küçük bir alanda başlayarak yayılmaktadır. Özellikle korozif ortamdaki klor iyonlar yüzeyin zayıf kısmına nüfuz ederek metalin altına doğru hızla ilerler ve yapının bozulmasına neden olur. Korozyon çeşitleri; homojen yüzey korozyonu, galvanik korozyon, çukur (oyuk) korozyon, taneler arası korozyon ve stres korozyon çatlaması şeklinde belirtilmektedir [209]. Homojen (genel yüzey korozyonu) korozif ortamda metal yüzey alanı üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun neden olduğu en yaygın korozyon biçimidir. Elektrolitteki iki farklı metalden birisinde korozyon süreci başlarken diğer metalin korozyondan korunması galvanik korozyon olarak tanımlanmaktadır. Metaller arasındaki potansiyel farktan ötürü anottan katoda elektron akışı sağlanmaktadır. Böylece, katotta indirgenme sonucu koruyucu tabaka oluşurken anotta elektron kaybı nedeniyle yükseltgenmeden dolayı korozyona maruz kalmaktadır.

Paslanmaz çelik gibi metal yüzeylerde pasif tabakanın parçalanması sonucu metalin lokal olarak çözünmesi çukurlaşma korozyonuna neden olmaktadır. Metal yüzeyindeki pasif tabaka elektrolit içinde galvanik reaksiyon ile sonuçlanan delik ve boşluklar oluşturmaktadır. Böylece malzemenin lokal bölgelerinde çukurlar oluşmaktadır [210]. Aktif anotların pasif katotlara göre büyük oranda olması korozif iyonların derinlere nüfuz etmesini hızlandıracığından çukur korozyonunu arttırmaktadır [211].

İkincil faz partiküllerinin tane sınırları boyunca çökmesi veya kimyasal ayrışmadan dolayı korozif ortamdaki iyonların metalin tane sınırı boyunca lokal bölgelere saldırması taneler arası korozyona neden olmaktadır [212]. Malzeme üzerine uygulanan dahili ve harici gerilim strese neden olmaktadır. Bunun sonucunda malzemede oluşan çatlaklı bölgede metal çözünmesi ve gerilmeden dolayı çatlak yayılımı gerçekleşir. Gerilme altındaki hidrojen gevrekleşmesinden dolayı kırılğan bölgeler oluşur. Böyle oluşan çatlak ve kırılmaların yayılması stres korozyon çatlaması şeklinde belirtilmektedir [213].

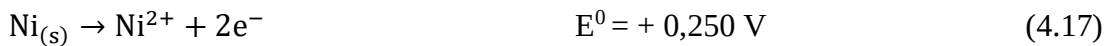
Malzeme yüzeyinde korozyon başlangıcını engellemek için metal çözünme hızı azaltılmalıdır. Korozyon pasif yüzey tabakası ile katodik koruma boyunca

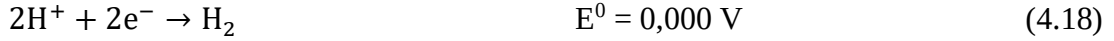
termodinamik olarak engellenebilmektedir. Pasif tabakasını iyileştirmek, korozyon ortamına maruz kalan malzemelerin hizmet ömrünün artmasını sağlamaktadır. Metal veya alaşımları sulu ortamda metal oksit ve metal hidroksit bariyeri oluşturarak metal yüzeyinde ince bir tabaka ile metalin paslanmasını engeller. Böylece, malzemenin korozyon direncini arttırmak için metalin pasivasyonunu daha da arttıran metal ile alaşımlamak gerekmektedir. Ancak, metal yüzeyindeki metal oksit tabakası çözelti sıcaklığının artırılması veya klor iyonlarının varlığı durumunda çözünmektedir. Böylece, bozulan pasif tabaka yukarıda belirtilen korozyon sorunlarının oluşmasına neden olur [214].

Saf nikel erime noktasına (1455°C) ulaşana kadar yüzey merkezli kübik kristal yapısı nedeniyle yüksek süneklik ve tokluk özelliği göstermektedir. Oksitleyici tuz içeren ortamlarda nikel metali hızlı hareket eden deniz suyuna dayanıklı iken durgun deniz suyunda metalin yüzeyinde biriken çökeltiler ciddi zararlara neden olmaktadır. Nikel, belirli malzemelerle alaşımlandığında metaller arası fazlar oluşturarak düşük ve yüksek sıcaklıklarda malzeme mukavemetini arttırmaktadır. Bundan dolayı, kararlı yapıdaki nikel yüksek sıcaklık ve yüksek korozyon koşullarında çalışan malzemeleri korumak için diğer metallerle alaşım yapmak için kullanılmaktadır [215].

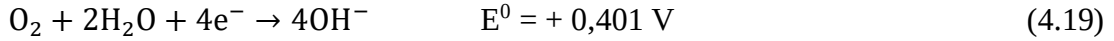
Nikel kompozit kaplamalarda, takviye edilmiş ikincil faz partiküllerinin yeni çekirdeklenme alanlarını teşvik etmesi ve nikel kristalinin düzenli büyümesini engellediğinden saf nikel kaplamalara göre daha iyi korozyon direncine sahiptir. Böylece, kompozit kaplamaların yapısı daha ince kristal yapıda olmakta ve korozyon direnci artmaktadır. Kompozit kaplamadaki partiküller korozyon akım yoğunluğunu azaltmakta ve böylece pozitif değere doğru kaplamanın korozyon potansiyelini değiştirmektedir [216].

Nikel korozyonunda gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonlar sırasıyla aşağıdaki eşitliklerde (Denklemler 4.17 ve denklem 4.18) gösterilmiştir.





Ayrıca, elektrolitte oksijenin indirgenme reaksiyonu gerçekleşmekte olup aşağıdaki eşitlikte (Denklem 4.19) belirtilmiştir:



Elektrolit çözeltisine bor iyonlarının ilavesi ile kaplama yüzeyinde oluşan borid tabakası, pasif tabakanın oluşumunu arttırarak alaşımın çözünmesini yavaşlatmaktadır [217].

Ni-B kaplamaların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile korozyon direnci incelendiğinde, alt tabakanın korozif ortamdan (ağır metaller, mineral asit ve hidroklorik asit gibi) izole edilip katodik koruma sağladığı görülmektedir. Ni-B kaplamanın ısıtıl işlem sonrası korozyon direnci ısıtıl işlem öncesine göre daha düşüktür. Bu durum, ısıtıl işlem esnasında oluşan kristal fazlar, kusurlu yapı (çatlak gibi) ve tane sınırları ile açıklanmaktadır [7].

4.6. Nikel Matrisli Alaşım Kaplama Çalışmaları

Akımlı kaplama teknikleri (DC, PC ve PRC) ile üretilen nikel bazlı alaşımlar otomobil, havacılık ve kimya endüstrilerinde kullanılmakta olup kaplamaların mekanik ve korozyon özelliklerini geliştirmek için detaylı araştırmalar yapılmaya devam etmektedir. Nikelin Cr, Fe, Co, Mo, W, Al, Ti gibi elementlerle oluşturduğu alaşımlar nikel süper alaşım olarak adlandırılmaktadır. Yüksek performanslı bu alaşımlar mekanik mukavemet, yüksek termal kararlılık, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklere sahiptir [218]. Ayrıca, Ni-P ve Ni-B gibi alaşımların kaplama çalışmaları literatürde bildirilmiş olup alaşımların tane büyüklüğü kontrolü, tane boyutu modellemesi, kaplama bileşimi, tribolojik performansı, sertlik ve korozyon direnci çalışmaları sert kaplamalara alternatif olarak araştırılmaktadır [219]. Ni-Cr alaşım kaplamaları yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerden dolayı farklı mühendislik alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca, alaşım yüzeyinde oluşan Cr_2O_3

koruyucu tabakası malzemenin korozyon direncini arttırmaktadır [220]. Ancak yüksek krom içeriğine sahip Ni-Cr kaplamalarda biriktirme prosesi esnasında gerçekleşen yüksek streten dolayı kaplamada çatlaklar oluşmaktadır [221]. Firouzi-Nerbin ve ark. [26] darbeli akım kaplama yöntemiyle pik akım yoğunluğu ve görev döngüsündeki artışa bağlı olarak Ni-Cr alaşım kaplamadaki krom içeriğinin arttığını buna karşın frekanstaki artışla azaldığını bildirmişlerdir. Kaplamadaki yüksek krom içeriğinin mikro-çatlakları oluşturduğunu ve böylece kaplamanın korozyon hızının arttığını açıklamışlardır. Görev döngüsündeki artış ve frekanstaki azalma ile kaplamanın mikro-sertliğinin artabileceğini belirtmişlerdir. Ni-W alaşım kaplaması yüksek sertlik, iyi aşınma ve korozyon direnci özelliklerinden dolayı farklı endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte zorlu çalışma ortamlarındaki talepleri karşılamak için üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [222]. Allahyazadeh ve ark. [223] ısıtıl işlem sonrası Ni-W alaşım kaplamalarının mikro-yapı ve mekanik özellikleri incelediğinde akım süresinin artmasıyla matristeki W konsantrasyonunu azaldığı belirtmişlerdir. Ayrıca, Hall-Petch tane boyutu incelmeye bağlı olarak kaplama sertliğinin arttığını bildirmişlerdir. Ni-Fe alaşım kaplamaları sensör, elektronik ve optik endüstrisinde yumuşak manyetik özellik, elektriksel iletkenlik ve korozyon direnci özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir [224]. Torabinejad ve ark. [27] Ni-Fe alaşım kaplamasının aşınma ve korozyon direncinin iyileştirilmesi gerektiğini ve bunun için seramik partikül takviyesine ihtiyaç duyulduğunu belirtmişlerdir. Buna karşın PC akımlı biriktirme ile üretilen Ni-Fe çok katmanlı kaplamaların korozyon ve aşınma direncinin geliştiğini bildirmişlerdir. Fosfor (P) içerikli nikel alaşım kaplamalar mekanik özellik, korozyon direnci ve manyetik davranış gibi özelliklerinden dolayı mühendislik alanında ilgi görmektedir. Ayrıca, termal işlem sonrası artan kaplama sertliği sert krom kaplamalara yakın veya yüksek olması alternatif çalışmaları detaylandırmıştır [225]. Dhanapal ve ark. [226] Ni-P alaşım kaplamalarındaki P konsantrasyonu % 10'nun altında iken kristal yapıda olduğunu, konsantrasyon oranının artmasıyla kristal yapının azalıp amorf yapıya dönüştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca, ısıtıl işlem sonrası kaplamada nikelin çekirdeklenerek taneler oluşturduğunu ve nikel kafesinde Ni_3P fazının oluştuğunu açıklamışlardır. Chen ve ark. [23] akımlı kaplama Ni-P numuneleri üzerinde yaptıkları çalışmada fosforca zengin ($\sim$ % 19) kaplamada Ni_3P fazlarının yoğun olduğunu ve buna bağlı olarak kaplama sertliğinin arttığını bildirmişlerdir.

Sürtünme ve aşınma direncini arttırmak için kullanılan grafen, nikel matrise dahil edilerek kompozit malzemesi olarak kullanılmıştır. Ancak, grafenin suda dağılılabirliği zayıf olduğundan grafenin oksitlenmiş molekülleri sulu çözeltide dağıtılabilmektedir [227]. Singh ve ark. [228] nikel matrisine ilave ettikleri grafen oksidin hidrofilik davranışı arttırdığı ve saf nikel kaplamaya kıyasla sürtünme ve aşınma davranışını geliştirdiğini açıklamışlardır. Çalışmada kaplamaya yük uygulandığı zaman grafen oksit partikülleri kayganlık sağlamak için alt tabaka üzerinde transfer film oluşturmuştur. Yağlanmış bir kaplamanın sürtünme katsayısı ile karşılaştırıldığında grafen oksit içeren nikel kaplamanın nerdeyse benzer sonuçlar elde ettiğini belirtmişlerdir. Chronopoulou ve ark. [229] nikel matrise homojen dağılan grafen oksitlerin kaplama sertliğini saf nikel oranla arttırdığını ve kaplama aşınma direncini geliştirdiğini belirtmişlerdir.

Ni-B kaplamalarında açıklanan yapısal özellikler bor içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Kaplamadaki bor içeriğinin ağırlıkça yüzdesine göre mikro-kristal ve amorf fazları karışımından oluşan tamamen şekilsiz bir yapı oluşabilmektedir [230]. Kaplamaya uygulanan termal işlem sonucunda sert krom kaplamaya benzer şekilde kaplama sertliğinin arttığı ve yüksek aşınma direncine sahip olduğu belirtilmektedir. Isıl işlemin Ni-B kaplamanın sertliğini arttırdığı ve altlık yüzeye yapışmasını geliştirdiği gözlenmiştir. Ayrıca, ısıtıl işlem sonrası oluşan Ni_2B ve Ni_3B fazlarının nikel matrisinde homojen dağılması kaplama sertliğini arttırdığı bildirilmiştir [231]. Nikel matrisine borun ilave edilmesiyle yüksek mukavemete ve çok iyi aşınma direncine sahip malzeme elde edilmektedir. Ni-B bazlı alaşım kaplamalar farklı çevresel koşullarda uygulanabilir olması için çalışmalar yapılmıştır. Ünal ve ark. [232] akımlı kaplama yöntemiyle yaptıkları çalışmada Ni-B alaşım kaplamasındaki bor elementinin saf nikelin özelliklerini iyileştirdiklerini bildirmişlerdir. Bununla birlikte, Ni-B alaşım matrisine takviye partiküllerin ilave edilmesiyle kaplamanın sertlik, aşınma ve korozyon direncinin önemli ölçüde arttığını açıklamışlardır. Ayrıca, saf nikel kaplamaya bor ilavesinde yapı amorf özellik sergilerken takviye partiküllerinin kaplamaya dahil edilmesiyle yapının kristalleşmesini desteklediğini bildirmişlerdir. Chang ve ark. [233] akımlı biriktirme yöntemiyle Ni-B alaşım kaplama üzerine yaptıkları çalışmada, akım yoğunluğunun kaplamadaki bor içeriğini ve buna bağlı

olarak kaplamanın mekanik ve korozyon özelliklerini etkilediğini belirtmişlerdir. % 4,38 bor içeren kaplamanın sertliği 954 HV iken bor içeriği % 18,63'e yükseldiğinde kaplama sertliğinin 802 HV'e düştüğünü ve ayrıca tane boyutuna bağlı olarak korozyon direncinin azaldığını bildirmişlerdir. Oriňáková ve ark. [234] nikel matrisine dahil olan bor partiküllerinin kaplama üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Katot yüzeyine adsorbe olan homojen dağılımlı bor partikülleri katotun aktif yüzey alanını azaltarak metal iyonlarının azalmasını engelledi ve böylece katodik polarizasyonda artış sağlandı. Bundan dolayı, yüksek bor partikül içeriğine sahip Ni-B kaplamanın potansiyodinamik biriktirmeye daha uygun olduğunu bildirmişlerdir.

4.7. Nikel Matrisli Kompozit Kaplama Çalışmaları

Akımlı kaplama yöntemi ile ilgili literatürde çok fazla kompozit kaplama çalışmaları bulunmaktadır. Bu kaplamalar içinde nikel matrisli kompozit kaplamalar Watts banyosunda nano-partikül içeren (SiC, Al₂O₃, WC, Elmas, SiO₂, CNT ve TiN gibi) süspansiyon ile gerçekleşen kaplamalardır. Nikel matrise dahil edilen partiküller diskolasyon, çekirdek alanını daraltma ve tane büyümesini engellemek gibi kombinasyonlar ile malzeme mukavemetini ve tribolojik özelliklerini arttırmaktadır [235].

Literatürde tungstenin (W) sulu çözelti içindeki birikme potansiyeli -0,51 V olarak bildirilmiştir ve metal bir katı ile oluşturduğu alaşım kaplamanın sertliğini geliştirmektedir [236]. Elias ve Hegde [237] aynı biriktirme süresinde gerçekleştirdikleri akımlı Ni-W alaşım kaplamalarında çok tabakalı kaplamanın tek katmanlı tabakaya kıyasla daha düşük korozyon oranında olduğunu ve korozyon direncindeki artışı katmanlı tabakadaki korozyonun yanal olarak yayılmasına bağlamışlardır. Das ve ark. [238] elmas takviyeli Ni-W alaşım kaplama banyosundaki akım yoğunluğu artışıyla elmas konsantrasyonu W içeriğine kıyasla daha fazla olduğunu bildirmişlerdir. Kaplamadaki W içeriği düşük olmasına rağmen kaplama sertliğini 1207 HV olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca yüksek elmas içeriğinin kaplama yüzeyindeki pürüzlülüğü azalttığını belirtmişlerdir. Wasekar ve ark. [239] Ni-W/SiC kompozit çalışmalarında ısıtıl işlem sonrası herhangi bir ikinci faz oluşmamasına

rağmen kaplama sertliğinin arttığını belirtmişlerdir. Bu durumu matris tane boyutunun ters Hall-Petch rejiminden normal Hall-Petch rejimine kaydıran tane büyümesi ile açıklamışlardır. WC, tribolojik uygulamalarda kullanılan sert bir malzemedir [240]. Elkhoshkhany ve ark. [241] akımlı kaplama prosesi ile yaptıkları Ni-Co/WC kompozit kaplama çalışmalarında kobalt ilavesinin kaplama morfolojisini karnabahar yapısına dönüştürdüğü ve çözeltideki WC konsantrasyon artışı ile Ni tane büyüklüğünün azaldığını ve buna bağlı olarak kompozitte sertlik artışı olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, çözeltideki 8 g/L WC konsantrasyonu ile biriktirilen kaplamanın polarizasyon ölçümlerinde korozyon akım yoğunluğunun azaldığını ve korozyon potansiyelindeki artış ile en iyi korozyon direncini gösterdiğini belirtmişlerdir.

TiN partikülleri malzemenin sertlik, aşınma direnci ve termal kararlılık ile ilgili özelliklerini geliştirmek için metal bazlı kaplamalarda tercih edilmektedir [55]. Li ve ark. [11] yaptıkları çalışmada akımlı kaplama yöntemiyle Ni-Cu alaşım matrisine dahil ettikleri TiN partiküllerinin kaplama yüzey pürüzlülüğünü Ni-Cu kaplamaya kıyasla daha fazla azalttığını açıklamışlardır. Ayrıca, akım yoğunluğu parametresine bağlı olarak kompozitin korozyon direncinin geliştiğini belirtmişlerdir. Zhang ve ark. [242] Ni-W alaşımına ilave ettikleri TiN partiküllerinin kaplamayı yoğun ve çatlaksız yapıya dönüştürdüğünü açıklamışlardır. Çalışmada, alaşıma gömülen partiküller yüksek yüzey enerjisi nedeniyle yeni kristallerin çekirdeklenmesini desteklemiş ve mevcut kristallerin büyümesini engelleyerek kompozitin sertliğini arttırmıştır. Akımlı kaplama parametresindeki görev döngüsü ve kaplama banyosundaki partikül konsantrasyonunun kaplamadaki TiN ve W içeriğini etkileyerek sertlik ve aşınma direncinin düzenlenebileceğini belirtmişlerdir. Zhou ve ark. [243] TiN partiküllerini akımlı kaplama prosesi ile magnezyum alaşımı üzerine biriktirilen Ni-P kaplamasına dahil ederek kompozit kaplamanın korozyon direnci etkisini incelemişleridir. NaCl çözeltisine 160 saat daldırılan Ni-P/TiN kompozit kaplamanın Ni-P kaplamaya kıyasla korozyon direncinin daha yüksek olmasını TiN partiküllerinin varlığı ile açıklamışlardır.

Süspansiyon içinde dağılabilen SiC yüksek oksidasyon direnci ve kararlılığı nedeniyle nikel metal matrise dahil edilen takviye elemanı olarak tercih edilmektedir. Ni-SiC

kompozit kaplamalar seramik tozunun düşük maliyeti ve yüksek aşınma direncinden dolayı sürtünen parçaların korunması için yaygın olarak kullanılmaktadır [244]. Jiang ve ark. [245] yaptığı çalışmada kaplama banyosuna ilave edilen SiC partiküllerinin kaplama için büyüme noktaları sağlayarak nikel kaplamanın yüzey kalitesini arttırmıştır. Ni ve SiC atomik yarıçap farkı nedeniyle kafes bozulması sergiledi ve böylece kaplama mukavemetinde artış sağlanmıştır. Ayrıca saf nikel kaplamaya kıyasla Ni-SiC kompozit kaplamanın korozyon akım yoğunluğu daha düşük olduğundan kaplamanın korozyon direnci artmıştır. Li ve ark. [246] elektrolit içinde askıda bırakılan SiC partiküllerini Ni-B kaplamasına akımlı kaplama tekniği ile dahil etmişlerdir. Kaplamaya eklenen SiC partiküllerinin ve kaplama sonrasında gerçekleştirilen ısıtma işlem prosesinin kompozit sertliğini arttırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca, SiC partikülleri kaplamada yoğun bir yapı oluşturarak korozif ortamda bariyer etkisi gördüğünü ve Ni-B kaplamanın aktif yüzey alanını azaltarak kaplamanın korozyon direncini arttırdığını bildirmişlerdir.

İnert, yüksek sıcaklıklarda kararlılık ve yağlayıcı gibi özelliklerinden dolayı altıgen yapıdaki bor nitrür (BN) kompozit kaplamalar için takviye partikülü olarak kullanılmaktadır [247]. Li ve ark. [248] yaptığı kompozit kaplama çalışmasında Ni-W matrisindeki BN konsantrasyonunun belirli bir seviyeye yükseltilmesiyle kaplamanın korozyon direncini arttırmışlardır. Ayrıca, BN takviye partiküllerinin kristal büyümeyi engelleyerek gözenekli yapıyı azalttığı ve böylece kompozit kaplamanın sertlik ve aşınma performansının geliştiğini bildirmişlerdir.

Yüksek erime sıcaklığı, yüksek sertlik, kimyasal kararlılık, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı TiC seramik malzemesi takviye elemanı olarak kompozit kaplamalarda kullanılmaktadır [249]. Li ve Zhang [42] TiC takviyeli Ni-B kompozit kaplamanın düşük yüzey pürüzlülüğünü ve aglomera olmayan morfolojisini kaplama prosesinde kullanılan ultrasonik ile açıklamışlardır. Ultrasonik dalgaların yanal göçü kolaylaştırarak dikey büyümeyi engellemesiyle TiC partiküllerinin kaplamada homojen dağıldığı ve böylece kaplamanın korozyon direncinin geliştiğini bildirmişlerdir.

Yüksek mukavemet, aşınma direnci, termal kararlılık, ticari olarak temin edilebilir olması sebebiyle inorganik oksit Al_2O_3 partikülleri genellikle kompozitlerin fiziksel ve kimyasal performansı arttırmak için ikinci faz takviye partikülü olarak kullanılmaktadır [250]. Ma ve ark. [251] Ni-B alaşım kaplamasına giren Al_2O_3 partikül içeriğini % 9,87'ye yükselterek homojen dağılmış, yoğun ve pürüzsüz yüzey elde etmişlerdir. Al_2O_3 partikülleri kaplamanın sertliğini 905 HV'ye yükseltmiştir. Ayrıca, kompozit kaplamanın korozyon akım yoğunluğunu $0,033 \mu A/mm^2$ 'ye düşürerek maksimum empedansa sahip optimum korozyon direnci göstermiştir.

CNTs mükemmel mekanik özellik ve yüksek ısı iletkenliği nedeniyle kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak kullanılmaktadır. Kim ve Oh [252] akımlı kaplama banyosuna farklı konsantrasyonlarda ilave ettikleri CNT'lerin Ni-CNT kompozit üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. CNT'lerin zayıf adhezyonunu biriktirme prosesindeki akım yoğunluğu parametresiyle ilişkilendirmişler ve sertlikteki artışın CNT miktarından bağımsız olduğunu belirtmişlerdir. Ancak, kaplama banyosundaki CNT içeriğinin kaplamanın korozyon potansiyelini artırarak kompozitin düşük korozyon direnci gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, yüksek CNT konsantrasyonlarında kaplamanın daha gözenekli hale geldiğini ve böylece yüzey alanı korozyon ortamına maruz kalarak kompozitin korozyon direncini olumsuz etkilediğini açıklamışlardır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Giriş

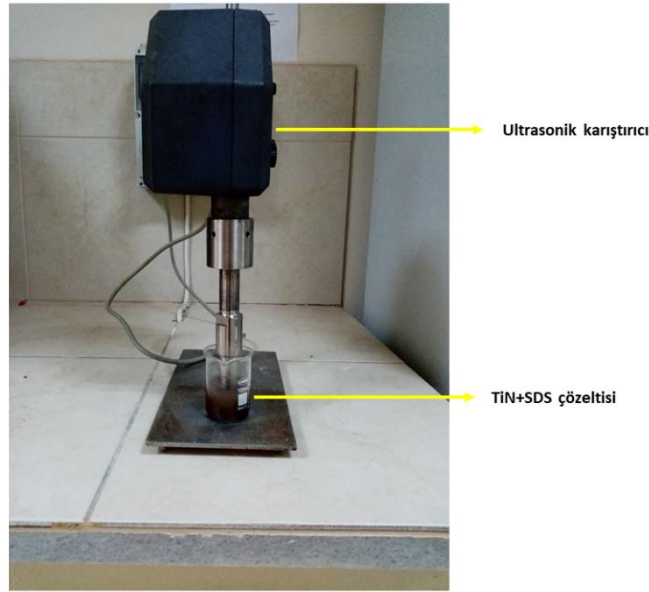
Bu tez çalışmasında Ni-B-TiN kompozit kaplamaların optimizasyonu için elektrolit içindeki TiN partikül konsantrasyonu ile akımlı kaplama prosesindeki akım yoğunluğu ve iş çevrimi parametreleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kaplamanın sertlik, tribolojik ve anti-korozyon kabiliyeti üzerindeki etkileri incelenmiştir.

5.2. Altlık Malzemesinin Hazırlanması

Altlık malzemesi olarak yaklaşık % 0,31 ila % 0,60 arasında bir karbon içeren ST37-2 çelikler kullanılmıştır. Elektrolit içinde katot işlevi gören altlık malzeme ölçüleri 40 mm x 30 mm x 5 mm olarak ayarlandı. Kaplama prosesinden önce altlık yüzeyler bir dizi yüzey temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Mekanik temizleme işlemi sırasında altlıklar sırasıyla 400, 600, 800, 1000 ve 1200 gözenek aralığındaki SiC zımpara kağıtları kullanılarak altlık yüzeyindeki pürüzlülük giderildi. Daha sonra altlık yüzeyinde kalan tortular alümina macunu (0,5 µm) ile temizlendi. Bundan sonra, numuneler sırasıyla alkol ve aseton ile yağdan arındırıldı ve damıtılmış su ile yıkandı. Son olarak altlıkların yüzeylerini aktifleştirmek ve altlık yüzeyindeki kaplamanın kuvvetli yapışması için yaklaşık 30 saniye boyunca % 20 HCl çözeltisine daldırıldı ve damıtılmış su ile yıkandı. Dağlama işlemi ile aktifleşen altlık malzemesinde korozyon reaksiyonu gerçekleşmeden kaplama çözeltisine yerleştirilmiştir.

5.3. PC Kaplama Prosesi ile Ni-B-TiN Kompozit Kaplamaların Üretilmesi

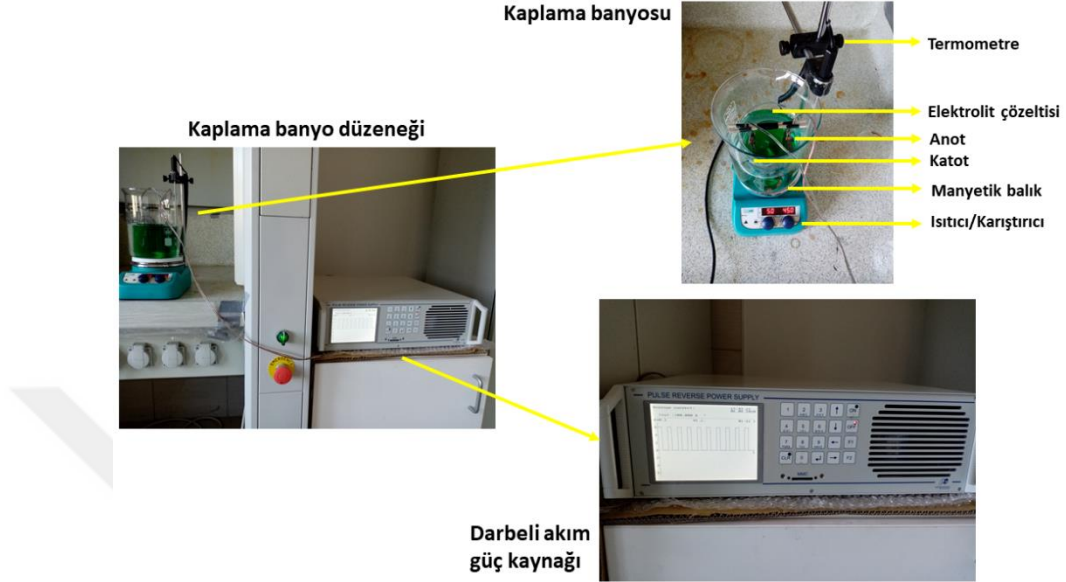
Kaplama prosesinden önce TiN partiküllerini elektrolit içinde uygun bir şekilde dağıtmak ve askıda kalmasını sağlamak için seramik partiküller ve yüzey aktif madde içeren çözelti manyetik bir karıştırıcı yardımıyla 30 dakika süreyle ultrasonik çalkalama ile dağıtıldı (Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. SDS yüzey aktif madde ve TiN partikül içeren çözeltinin ultrasonik karıştırıcı ile homojen dağıtılması

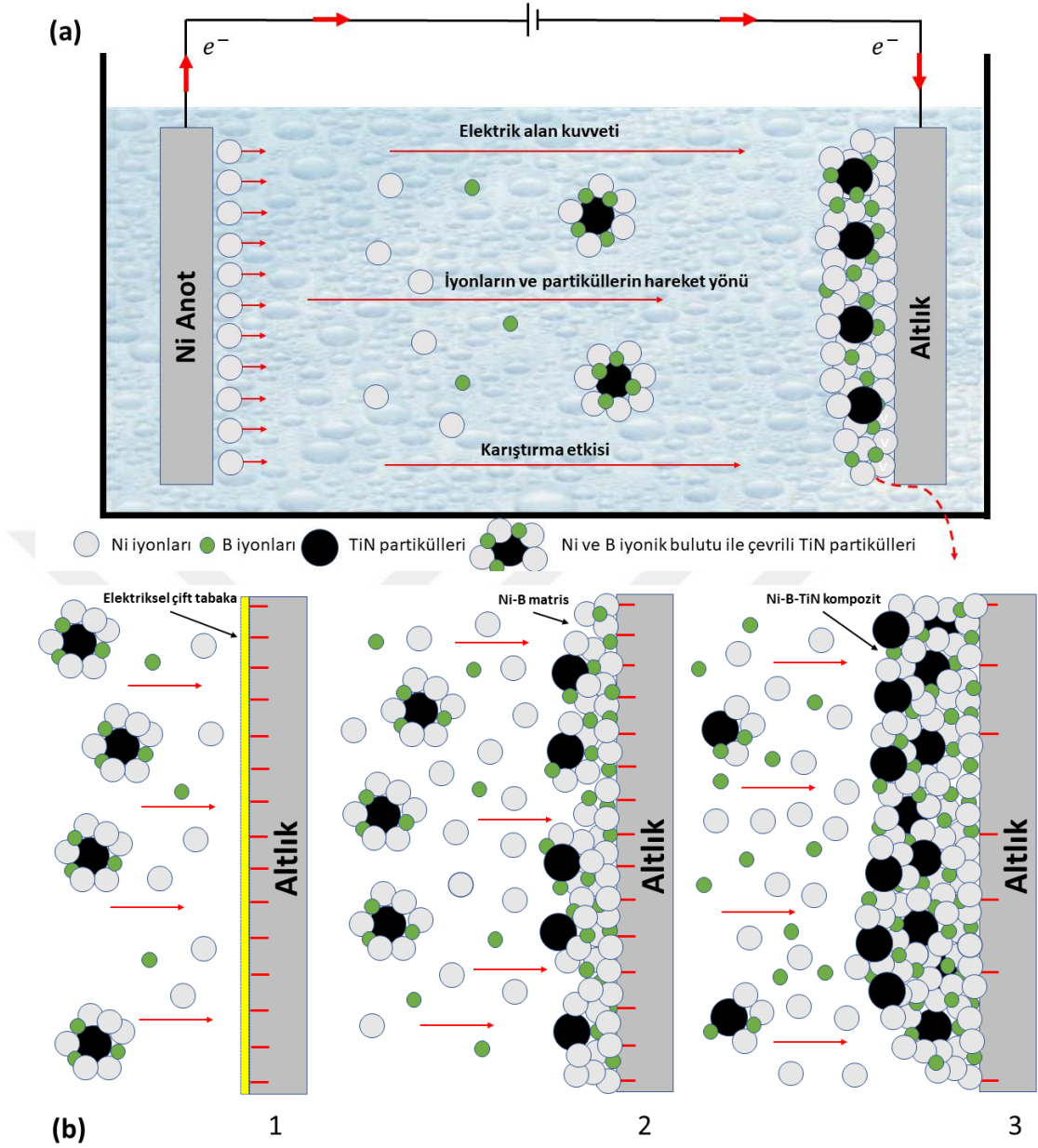
Kaplama banyosuna kimyasallar eklendikten sonra banyonun pH'sı tampon çözelti kullanılarak 3,5'e sabitlendi. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların altlık üzerine biriktirilmesi sürecinde ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı ve kaplama banyosu sıcaklığı 1°C/dak. hızında 50°C sıcaklığa ulaştı ve elektrolit çözeltisi 1 saat boyunca 450 rpm hızında karıştırıldı. Sonra, farklı bir çözelti içinde dağıtılan TiN partikülleri kaplama banyosuna eklendi ve 10 dakika boyunca karıştırıldı. Hazırlanan kaplama banyosuna anot olarak 60 mm x 40 mm x 5 mm ölçülerinde % 99,9 saflıkta nikel plaka ve daha önce yüzey temizliği yapılan 40 mm x 30 mm x 5 mm ölçülerindeki katot malzemesi yerleştirilmiştir. Elektrolit içinde birbirine paralel olan anot ve katot elektrotları arasındaki mesafe 30 mm olarak ayarlanmıştır. Akımlı kaplama prosesinden sonra numuneler damıtılmış su ile yıkandı ve sonra sıcak hava ile kurutuldu. Ni-B-TiN kompozit kaplama çalışmalarında TiN partikül konsantrasyonu,

akım yoğunluğu ve iş çevrimi parametrelerinin kaplama üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kaplama banyosunun deney düzeneği Şekil 5.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Ni-B-TiN kompozit kaplama banyosunun düzeneği

Ni-B-TiN kompozit kaplamaların biriktirme mekanizması ağırlıklı olarak Gugliemi'nin Şekil 5.3.'te gösterilen modeline uyduğuna inanılmaktadır. Gugliemi'nin absorpsiyon modeline göre, Ni-B-TiN kompozit kaplamanın akımlı biriktirme işleminin şematik diyagramı üç aşamada incelenebilir [132]. Birincisi, elektrolitte yüzey aktif maddeler yardımıyla potansiyel gradyan ile TiN partiküllerinin yüzeyine adsorbe olan nikel/bor iyonları iyonik bulut oluşturarak elektrik alanın etkisi altında katot yüzeyine hareket eder. İkincisi, iyonik bulutlarla çevrili TiN partikülleri elektriksel çift tabaka boyunca dağıtılır. Daha sonra, bu partiküller elektrik alanın kuvveti altında alt tabakaların yüzeyine zayıf bir şekilde adsorbe olur. Üçüncüsü, partiküllerin yüzeyine adsorbe olan nikel/bor iyonları katot yüzeyinde indirgenir ve TiN partikülleri nikel/bor atomları tarafından yakalanarak kompozit kaplamaya dahil edilir.



Şekil 5.3. (a) Akımlı kaplama prosenin şematik çizimi, (b) Ni-B-TiN kompozit kaplamanın Guglielmi modeli ile açıklanması.

TiN seramik partiküllerinin Ni-B alaşım matrisine dahil edilmesi için darbe akımlı kaplama prosenin elektrolit bileşimi ve çalışma parametreleri sırasıyla, Tablo 5.1.'de farklı konsantrasyonlarda kaplama banyosuna ilave edilen TiN partikül miktarı, Tablo 5.2.'de farklı akım yoğunluklarında biriktirilen kaplamalar ve Tablo 5.3.'te farklı iş çevriminde biriktirilen kaplamalar gösterilmiştir. Tablolarda kaplanan numunelerin kodlar A, B ve C olarak belirtilmiştir. A kodu TiN konsantrasyonundaki, B kodu akım yoğunluğundaki ve C kodu iş çevrimindeki farklılıkları göstermektedir. Literatürde

kompozitlerin üretilmesi için farklı banyo bileşimleri ve çalışma parametreleri bulunmaktadır. Ancak, Ni-B-TiN kompozit kaplama için yapılan herhangi bir çalışma olmadığından deneysel çalışma parametreleri literatür bilgisine dayanılarak belirlenmiştir.

Tablo 5.1. Farklı TiN konsantrasyonlarda biriktirilen kaplamaların elektrolit bileşimi ve çalışma parametreleri

	Elektrolit bileşimi			
	A1	A2	A3	A4
NiSO ₄ .6H ₂ O	240 g/L	240 g/L	240 g/L	240 g/L
NiCl ₂ .6H ₂ O	45 g/L	45 g/L	45 g/L	45 g/L
H ₃ BO ₃	30 g/L	30 g/L	30 g/L	30 g/L
TMAB (Trimetilamin boran)	3 g/L	3 g/L	3 g/L	3 g/L
SDS (Sodyum dodesil sülfat)	0,10 g/L	0,10 g/L	0,10 g/L	0,10 g/L
TiN	5 g/L	10 g/L	15 g/L	20 g/L
	Çalışma parametreleri			
pH	3,5	3,5	3,5	3,5
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50
Karıştırma hızı (rpm)	450	450	450	450
Biriktirme süresi (dk.)	60	60	60	60
Akım yoğunluğu (A/dm ²)	4,5	4,5	4,5	4,5
İş çevrimi (%)	40	40	40	40
Anot	Saf nikel	Saf nikel	Saf nikel	Saf nikel
Katot	ST37-2 çelik	ST 37-2 çelik	ST37-2 çelik	ST37-2 çelik

Tablo 5.2. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen kaplamaların elektrolit bileşimi ve çalışma parametreleri

	Elektrolit bileşimi			
	B1	B2	B3	B4
NiSO ₄ .6H ₂ O	240 g/L	240 g/L	240 g/L	240 g/L
NiCl ₂ .6H ₂ O	45 g/L	45 g/L	45 g/L	45 g/L
H ₃ BO ₃	30 g/L	30 g/L	30 g/L	30 g/L
TMAB (Trimetilamin boran)	3 g/L	3 g/L	3 g/L	3 g/L
SDS (Sodyum dodesil sülfat)	0,10 g/L	0,10 g/L	0,10 g/L	0,10 g/L
TiN	15 g/L	15 g/L	15 g/L	15 g/L
	Çalışma parametreleri			
pH	3,5	3,5	3,5	3,5
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50
Karıştırma hızı (rpm)	450	450	450	450
Biriktirme süresi (dk.)	60	60	60	60
Akım yoğunluğu (A/dm ²)	1,5	3,0	4,5	6,0

Tablo 5.2. (Devamı)

Çalışma parametreleri				
İş çevrimi (%)	40	40	40	40
Anot	Saf nikel	Saf nikel	Saf nikel	Saf nikel
Katot	ST37-2 çelik	ST 37-2 çelik	ST37-2 çelik	ST37-2 çelik

Tablo 5.3. Farklı iş çevriminde biriktirilen kaplamaların elektrolit bileşimi ve çalışma parametreleri

Elektrolit bileşimi				
	C1	C2	C3	C4
NiSO ₄ .6H ₂ O	240 g/L	240 g/L	240 g/L	240 g/L
NiCl ₂ .6H ₂ O	45 g/L	45 g/L	45 g/L	45 g/L
H ₃ BO ₃	30 g/L	30 g/L	30 g/L	30 g/L
TMAB (Trimetilamin boran)	3 g/L	3 g/L	3 g/L	3 g/L
SDS (Sodyum dodesil sülfat)	0,10 g/L	0,10 g/L	0,10 g/L	0,10 g/L
TiN	15 g/L	15 g/L	15 g/L	15 g/L
Çalışma parametreleri				
pH	3,5	3,5	3,5	3,5
Sıcaklık (°C)	50	50	50	50
Karıştırma hızı (rpm)	450	450	450	450
Biriktirme süresi (dk.)	60	60	60	60
Akım yoğunluğu (A/dm ²)	4,5	4,5	4,5	4,5
İş çevrimi (%)	20	40	60	80
Anot	Saf nikel	Saf nikel	Saf nikel	Saf nikel
Katot	ST37-2 çelik	ST 37-2 çelik	ST37-2 çelik	ST37-2 çelik

5.4. Zeta Potansiyel Testleri

Farklı konsantrasyonlarda TiN partikülü içeren Tablo 5.1.'de belirtilen süspansiyon halindeki elektrolitlerin zeta potansiyelleri Malvern Zetasizer (Nano-SZ) cihazı ile belirlendi. Tüm ölçümler oda sıcaklığında beş kez tekrarlandı ve ortalama değerler alındı. Elde sonuçlara göre kaplama banyosuna ilave edilecek partikül konsantrasyonu belirlendi.

5.5. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalara Uygulanan Isıl İşlem

Karakterize edilmeden önce kompozit kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerini geliştirmek için 1 saat boyunca Argon/Hidrojen gaz karışımı içeren tüp fırınındaki

inert atmosferde 5°C/dakika ısıtma hızıyla 400°C'de ısıtılma tabi tutuldu. Isıl işlem sonrası kompozit kaplamaların sertlik ve tribolojik özelliklerindeki gelişmeler analiz edildi.

5.6. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamaların Karakterizasyonları

5.6.1. X-ışın kırınım (XRD) analizleri

Isıl işlem sonrası oluşan kristal yapıların kırınım paternleri ASTM tarafından belirlenen toz kırınım standartları dikkate alınarak tespit edilmiştir. Biriktirilen kaplamaların kristal yapıları, fazları ve tercih edilen yönelimleri, Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışını jeneratörü ve 1,54059 Å dalga boyuna sahip Cu K α radyasyon difraktometresi kullanılarak XRD tekniği ile karakterize edildi. Kırınım paternleri 1°/dk. tarama hızında 30°<2 θ <80° arasında analiz edilmiştir. TiN takviye partiküllerinin ve ısıtılma sonrası oluşan Ni₂B ve Ni₃B kristal fazların Ni kristal boyutu ve kafes gerilimi üzerindeki etkileri Debye-Scherrer denklemi [253] ve Williamson-Hall [254] yöntemi kullanılarak X-ışını çizgisi genişlemesi ile tespit edilmiştir.

Ni-B-TiN kompozit kaplamalar için hesaplanan kristal boyutu X-ışını kırınımındaki maksimum yarı tam genişlikler (FWHM) kullanılarak aşağıda gösterilen Debye-Scherrer denklemi (Denklemler 5.1) kullanılarak hesaplandı.

$$d = \frac{0.93 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (5.1)$$

Burada d nikelin hesaplanan ortalama kristal boyutunu, λ radyasyonun dalga boyutunu (1,542 Å), B radyan cinsinden uzantıyı, θ_B Bragg açısını (44,12°) göstermektedir. Ni-B-TiN kompozit kaplamadaki Ni matrisinin kafes bozulması, kristal düzlemlerdeki yansımalar ile hesaplanır. Ni-B-TiN kaplamanın kafes sabitleri ve kompozit matrislerindeki sapma, kafes bozulması olarak belirtilir. Kafes sabiti, bir yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapısı için aşağıda belirtilen eşitliğe göre (Denklemler 5.2) göre hesaplanmıştır.

$$a^2 = \left(\frac{\lambda^2}{4\sin^2\theta} \right) (h^2 + k^2 + l^2) \quad (5.2)$$

Kafes sabitinin sapması veya bozulması aşağıda verilen eşitlik (Denklem 5.3) ile tahmin edildi.

$$\text{Kafes bozulması \%} = 100 \left(1 - \frac{a_1}{a_0} \right) \quad (5.3)$$

Burada a_1 elektrolit çözeltisinde farklı miktarlarda TiN konsantrasyonu ile üretilen kompozit kaplamalar için kafes sabitini, a_0 biriken saf nikelin kafes sabitini göstermektedir.

Williamson-Hall yöntemi, Scherrer denklemindeki gibi $1/\cos\theta$ yerine $\sin\theta$ kullanılmaktadır. Bu temel fark mikro-yapısal, küçük kristal boyutu ve mikro gerilim ile genişleyen bir yansıma ayırımına izin vermektedir [255]. Buna göre aşağıda verilen eşitlikle (Denklem 5.4) kristal boyut ve kafes gerilimi hesaplanabilmektedir.

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta \quad (5.4)$$

Burada β 2θ derecede orta maksimumdaki tam genişliği, θ kırınım açısını, k 0,94'e eşit bir sabiti, λ X-ışını dalga boyunu (0,1542 nm), D nano-metre cinsinden kristal boyutu, ϵ kafes gerilimini göstermektedir.

5.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

Darbe akımlı kaplama prosesi ile üretilen kompozit kaplamaların mikro-yapıları ve kaplama kalınlığı üzerinde çalışma parametrelerinin etkisi olduğu bilinmektedir. Böylece, Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yüzey morfolojileri ve kaplama kalınlığını gösteren kesit görüntüleri hem FEI Quanta FEG 450 hem de JEOL 6060LV tarama elektron mikroskopları kullanılarak incelendi. Ayrıca, aşınma testlerinden sonra aşınma izinde oluşan yapılar SEM cihazı kullanılarak karşılaştırmalı olarak analiz edildi. Bunlara ilave olarak, elementel Ni, B, Ti ve N içerikleri SEM cihazına bağlı

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve ayrıca kaplamadaki B element yüzdesi İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma (ICP-MS) spektrometresi ile analiz edildi.

5.6.3. Yüzey pürüzlülüğü analizleri

Kompozit kaplamaların yüzey morfoloji analizlerinden sonra kaplamaların yüzey pürüzlülüğü hesaplandı ve homojen partikül dağılımlı tespit edildi. Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü (R_a) ölçümünde 1 mm/s tarama hızında bir yüzey profilometre (KLA Tencor-P6) cihazı kullanıldı ve numunelerin beş farklı bölgesinden ölçüm alınarak ortalama değerler hesaplandı. Ayrıca, kaplamaların aşınma testlerinden sonra aşınma izindeki oluşumu detaylandırmak için 3D yüzey analizleri yapıldı.

5.7. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamaların Mekanik Testleri

5.7.1. Nano-sertlik testleri

Kompozit kaplamaların sertlik ölçümleri nano-indentasyon tekniği ile kesitsel mikro yapılarından test edildi. Kompozit kaplamaların sertlik testleri Vickers nano sertlik belirleyici (Anton Paar Nano-indentasyon test cihazı: NHT³) kullanılarak ölçülmüştür. Her bir kompozit kaplamanın sertliği enine kesit bölgesinin beş farklı bölgesinden ölçüldü ve ortalama değer hesaplandı. Nano sertlik testlerinde elmas Berkovich uç kullanılarak 100 mN/dak. yükleme ve boşaltma hızlarında maksimum 50 mN yük altında 10 saniye süreyle gerçekleştirilmiştir. Berkovich girintisi, girinti işlemi sırasında önceden belirlenmiş maksimum yüke (plastik deformasyon) ulaşılan kadar numuneye nüfuz eder. Sıfır yüke ulaşılan boşaltma (elastik deformasyon) yükü ve indenter numuneden geri çekildiğinde nihai derinlik ölçüldü.

5.7.2. Aşınma testleri

ASTM G133'e göre disk üzerindeki kaplamaların tribolojik davranışı Tribometre cihazıyla (CSM Instruments TRB 18-317) 6 mm (2100 HV sertlik) çapındaki Al_2O_3 bilyasına karşı kayarak incelenmiştir. Al_2O_3 küresi yüksek sertliği ve kaplanmış

yüzeyle düşük yapışma etkileşimi nedeniyle aşınma sonuçlarını kolaylaştırmak için karşıt yüzey olarak tercih edildi. Standart sapmalarıyla elde edilen aşınma testleri her bir kompozit kaplama için beş kez tekrarlandı ve ortalama değerler hesaplandı. Oda sıcaklığında ve % 45-50 bağıl nemde kuru kayma aşınma testleri yapılmıştır. 40 cm/s kayma hızında 5,0 N sabit uygulama yükünde aşınma testleri gerçekleştirilmiş ve toplamda 750 m kayma mesafesi seçilmiştir. İleri-geri hareket +6 mm ve -6 mm ile 12 mm'ye ayarlandı ve her numune aşınma ve sürtünme özellikleri için güvenilir veriler elde etmek için aynı koşulda test edildi. Aşınma yollarının ve aşınma mekanizmalarının morfolojisini araştırmak için SEM cihazı kullanıldı. Aşınma izlerinin 3 boyutlu yüzey araştırmaları KLA Tencor-P6 yüzey profili ölçüm cihazı kullanılarak analiz edildi. Ayrıca, aşınma testinden sonra optimum şartlar elde edilen numunelerin aşınma izi çevresi 785 nm lazer ile birleştirilmiş Raman spektrometresi (Kaiser RXN1) ile analiz edildi.

5.8. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamaların Elektrokimyasal Testleri

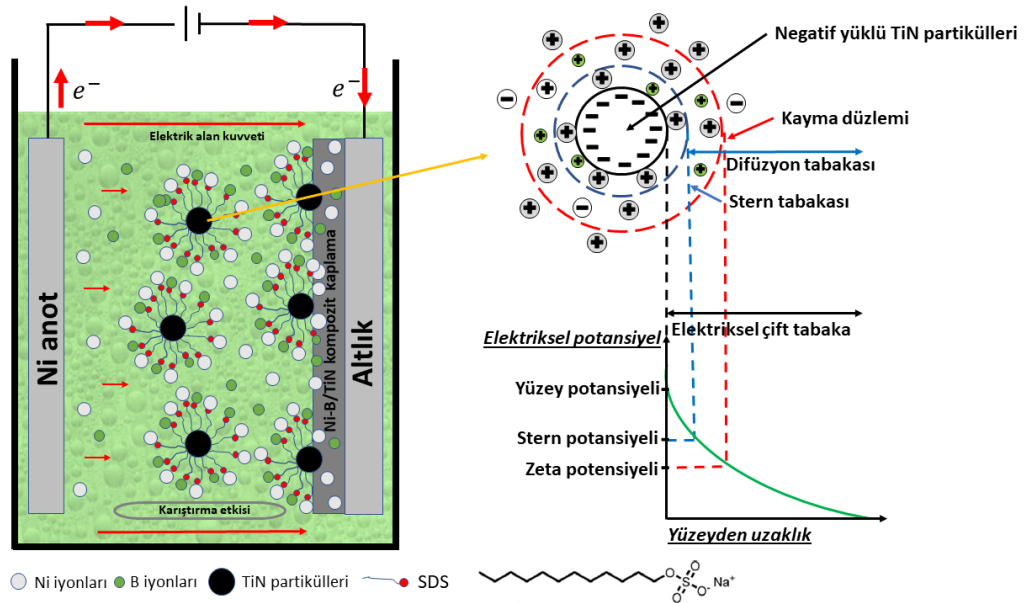
Kompozit kaplamaların korozyon dirençleri 1 cm² yüzey alanında Gamry Reference 3000 Potentiostat ile gerçekleştirildi. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) oda sıcaklığında ağırlıkça % 3,5 NaCl çözeltisinde üç elektrotlu hücrede, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE), karşı elektrot grafit elektrot ve çalışma elektrotu olarak kaplanan numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümlerden önce kaplanmış yüzeyler kararlı durum potansiyeline ulaşılan kadar 1 saat açık devre koşullarına maruz bırakıldı. Empedans verileri açık devre potansiyelinde 0,01 Hz ile 100 kHz frekans aralığında uygulanan 10 mV sinüzoidal sinyal genlikle ölçülmüştür. Kompozit kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve korozyon akımı yoğunlukları (i_{corr}) potansiyodinamik polarizasyon diyagramı ile hesaplanmıştır. Polarizasyon çalışmaları 0,1 mV/s sabit potansiyel tarama hızıyla açık devre potansiyeline (OCP) karşı -1,0 V ile + 1,0 V arasındaki potansiyelin taranmasıyla gerçekleştirildi. EIS verileri, Gamry'nin Echem analist yazılımı kullanılarak polarizasyon grafikleri çizildi.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Ni-B Kompozit Kaplamadaki TiN Partikül Konsantrasyonunun Zeta Potansiyel Analizleri

Zeta potansiyeli, partikül ve elektrolit ara-yüzeyindeki elektrik potansiyelidir ve partikül yüzey yükü ile ilgilidir. Anyonik yüzey aktif madde olan SDS molekülleri, partiküllerin negatif yüzey yüklerini arttırmak için hidrofobik kısımları ile partiküller üzerinde adsorbe olur ve negatif kısımları ile elektrolite doğru dönerler [26]. Şekil 6.1.'de yüklü bir yüzeye yakın elektrostatik stabilizasyon mekanizması elektrikli çift katmanlı model ile gösterilmiştir. Literatüre [132] göre, sulu çözelti içindeki partiküllerin yüzeyine adsorbe edilen SDS molekülleri partikül yükünü negatif hale getirerek zeta potansiyel değerini ve partiküller arasındaki itici elektrostatik kuvveti artırır. Ayrıca, elektrolitteki metal iyonlarının partikül yüzeyine adsorbe edildiği, iyonların elektroforetik hareketle katot yüzeyine hareket ettiği ve böylece altlık yüzeyinde oluşan kaplamadaki partikül miktarının arttığı belirtilmektedir. Bununla beraber, elektrolit içerisindeki SDS konsantrasyonu optimum değerden fazla ise moleküller elektrolit görevi görerek banyonun iyonik kuvvetini artırdığı ve partiküller arasındaki elektrostatik itmenin azalmasıyla topaklaşmanın fazlaştığı bildirilmiştir. Bu incelemelere dayanarak, TiN partikül yüzeyine adsorbe edilen SDS molekülü, partikül yüzeyini negatif bir elektrik yüküyle şarj eder. Elektriksel çift katman nötrdür ve partikülü çevreleyen yüzeyde zıt yüklü dağılım ortamını içeren katmandır. Dispersiyon ortamındaki partiküle bağlanan tabakanın sınırı, kesme düzlemidir ve bu düzlemdeki elektrik potansiyelinin değeri partiküllerin yüzey aktif madde etkileşimi ile ilgili zeta potansiyel parametresidir [256]. Uzun SDS molekül zincirleri, Ni ve B iyonlarını Van der Waals etkileşimleriyle TiN partikül yüzeyine adsorbe eder. Böylece, agrega yapılarının oluşumu engellenerek misellerin modifikasyonu gerçekleştirilir. Çözeltide birbirine yaklaşan iyonların bir sonucu olarak iyonlar arasında çekme veya itme kuvveti oluşur. İyonlar arasındaki çekme kuvvetleri itme

kuvvetlerinden daha büyük olduğunda partiküller topaklanma eğilimindedir. Ancak çözelti içerisindeki SDS, Ni ve B iyonlarının TiN partikül yüzeyine adsorbe ederek katot yüzeyinde homojen dağılımlı kompozit kaplama oluşturur. SDS miselleri, katot yüzeyinde biriken Ni iyonlarının indirgenmesi ile oluşan ad-atomların kümelenmiş yapı oluşumunu engeller [257]. SDS moleküllerinin hidrofobik kısımları TiN partiküllerini adsorbe eder ve yüzey aktif maddenin negatif kısımları elektrolite dönerek partiküllerin negatif yüzey yükü artar. [258]. SDS, adsorbe edilmiş molekülleri katot yüzeyinden ayırarak aktif yüzey alanını artırır ve katodik reaksiyonları hızlandırabilir. Genellikle partiküllerin katot yüzeyine adsorpsiyonu, artan SDS konsantrasyonu ile artar. Katot yüzeyindeki pozitif yüklü nikel ve bor iyonları, negatif yüklü SDS molekülleri tarafından adsorbe edilen TiN partiküllerini çekerek matristeki partikül içeriğini artırır. Bu nedenle, çözeltiye SDS yüzey aktif maddesi ilave edilerek TiN partiküllerinin yüzey yük değişimi katot yüzeyindeki metal iyonlarının miktarı üzerinde etkili olabilir [259].



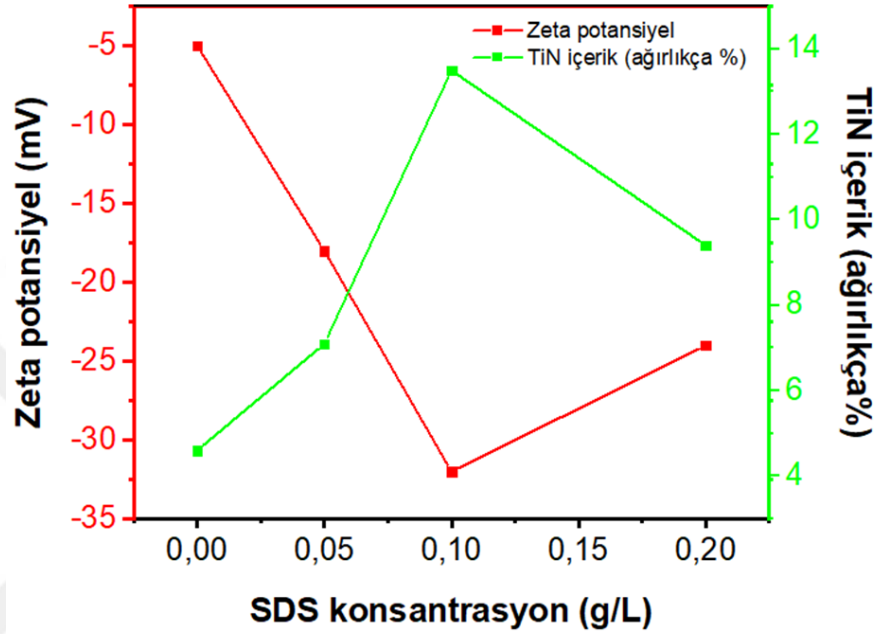
Şekil 6.1. Akımlı biriktirme esnasında kaplama çözeltisindeki SDS, partikül ve iyonların iletkenliği arasındaki mekanizmayı gösteren şematik çizim.

Şekil 6.2. akımlı kaplama banyosundaki TiN partikül miktarının SDS konsantrasyonuna karşı Zeta potansiyel değişim değerlerini göstermektedir. SDS molekülleri tarafından çevrelenen TiN partikülleri negatif hale geldiğinden partiküller arasında elektrostatik itme kuvveti artar. Şekilde görüldüğü gibi, Zeta potansiyeli

değeri elektrolitte artan SDS konsantrasyonu ile negatife doğru artmaktadır. Literatürde, zeta potansiyeli ± 30 mV'tan yüksek olan koloit sistemlerin daha stabil olduğu belirtilmiştir [260]. 0,10 g/L SDS zeta potansiyel değerinin diğer yüzey aktif madde konsantrasyonlarına göre daha negatif (-33 mV) olduğu, böylece TiN partikül yüzeyindeki negatif yüklerin arttığı ve dolayısıyla partiküller arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin artacağı söylenebilir. SDS, TiN partiküllerinin zeta potansiyelini daha negatif bir seviyeye değiştirdikçe partiküllerin Ni-B alaşım matrisine dahil edilme oranını artırır ve altlık üzerinde elektrostatik absorpsiyon olasılığını artırabilir [261]. Bu nedenle, 0,10 g/L SDS kullanılarak stabil TiN partikül dispersiyonları oluşturulmuştur. Ning ve ark. [262], elektrolite eklenen SDS'nin partiküllerin zeta potansiyelini daha negatif değerlere çıkardığını, böylece kaplamadaki partikül içeriğini artırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca, optimum SDS konsantrasyonu aşıldığında partiküller ile katot arasındaki itme kuvveti arttığından kaplamadaki partikül içeriğinin azaldığını bildirmişlerdir. Jiang ve ark. [263], elektrolitteki partiküllerin taşıma verimliliğinin fiziksel ve elektroforetik güçle arttığını bildirmiştir. Buna göre, katot yüzeyinde partiküller üzerine adsorbe edilen metal iyonlarının indirgenmesi, partiküllerin kaplamaya gömülmesini kolaylaştırır. Ayrıca, katot yüzeyindeki tüm partiküllerin kaplamaya gömülmediğini, böylece partiküllerin katot yüzeyine uzun süre adsorbe edilmesinin yüzey yüküne ve partikül ile katot arasındaki yakınlığa bağlı olduğunu bildirdiler. SDS ilavesiz yapılan kaplamada TiN partiküllerinin katot yüzeyine taşınması için gerekli elektrostatik itme kuvveti olmadığı için sadece fiziksel taşıma ile taşınmaya çalışılmıştır. Düşük SDS konsantrasyonlarında partiküllerin düşük zeta potansiyel değeri nedeniyle elektroforetik hareket zayıftır ve partiküller arasında kümeleşmeler oluşabilir.

SDS konsantrasyonunu 0,10 g/L'ye yükselterek, kaplamadaki TiN içeriği ağırlıkça ~%14'e yaklaştı. Bu durum, SDS moleküllerinin TiN partikül üzerinde daha fazla negatif yük sağlayarak pozitif yüklü metal iyonlarını çekmesi ve katot yüzeyindeki birikimi kolaylaştırması ile açıklanabilir. Bu nedenle, SDS yüzey aktif maddesinin ayrılmadığı ve stabil kaplamaya sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca, partiküller arasındaki elektrostatik itme kuvveti kaplama esnasında partiküllerin katot yüzeyine hareketini sağladı ve partiküller metal iyonları ile altlık üzerine adsorbe edildi.

Böylece, yüksek partikül içeriğinin alaşım matrisine homojen dağılımı sağlanmıştır. Elektrolitteki SDS konsantrasyonu 0,20 g/L'ye arttırıldığında zeta potansiyel değeri pozitif yöne doğru kaydığından partiküllerin topaklanma eğiliminde artış olduğu söylenebilir.



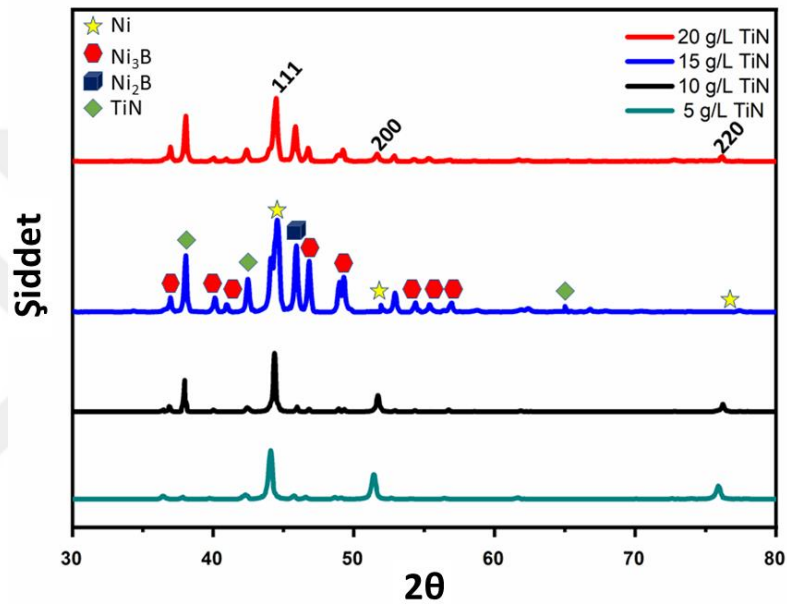
Şekil 6.2. Farklı SDS konsantrasyonlarına karşı kompozit kaplamadaki elektrolit ve TiN partikül içeriğinde Zeta potansiyeli ölçümleri.

6.2. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalara TiN Partikül Konsantrasyonunun Etkisi

6.2.1. XRD analizleri

Tablo 6.1.'de verilen elektrolit çözeltisindeki farklı TiN konsantrasyonlarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların XRD modelleri Şekil 6.3.'te gösterilmiştir. Ni-B-TiN kompozit kaplamanın XRD spektrumları sırasıyla nikel matris fazının (111), (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen 44,6°, 51,8°, 76,2°'de tepe piklerini vermiştir. Ayrıca Ni₃B'nin pikleri 37,1°, 41,8°, 42,9°, 46,5°, 48,8°, 52,9°, 55,3°, 50,5° ve Ni₂B'nin piki 45,9°'de tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten 37,16°, 42,79° ve 65,82° açılarında TiN seramik partiküllerine atfedilmiştir. Kaplama banyosunda TiN konsantrasyonunun artmasıyla Ni (220) yoğunluğu azalmakta ve Ni (111) pik yoğunluğu artmaktadır. A4 numunesinde Ni (111) yoğunluğu azalırken (220) nin

yoğunluğu artar. Elektrolitteki SDS miktarı sabit olmasına rağmen, artan TiN partikül konsantrasyonları kaplamanın tercih edilen yönünü değiştirmiştir. Yasin ve ark. [264] birlikte biriktirme sürecinde tane boyutundaki azalmanın SDS konsantrasyonu ile gerinim enerjisi yoğunluğu arasındaki ilişkiye göre tercih edilen yönelimleri etkilediğini bildirmişlerdir. Bu değerlendirmeye göre, birim partikül başına SDS konsantrasyonu azaldıkça gerinim enerjisi yoğunluğunun arttığını ve böylece artan tane boyutu kaplamanın tercih edilen yönünü değiştirdiğini bildirebiliriz.



Şekil 6.3. Farklı TiN partikül konsantrasyonu içeren elektrolit banyosunda biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların X ışını kırınım modelleri.

Farklı TiN konsantrasyonu ile biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların eşitlik 5.1’de verilen Debye-scherrer denklemi ile hesaplanan kristal boyut değerleri ve eşitlik 5.3’te verilen denklem ile tahmin edilen nikel kristalinin en şiddetli pik yönelmesi olan (111) düzleminin kafes bozulma yüzde değişimi Tablo 6.1.’de gösterilmiştir. Ayrıca, eşitlik 5.4.’te verilen Williamson-Hall denklemi kullanılarak hesaplanan kristal boyut ve kafes gerilimi Tablo 6.1.’de belirtilmiştir. Genel olarak, kaplamanın kristal boyutundaki azalma, X-ışını kırınım piklerinin genişliğinin tersiyle orantılıdır. Kaplama banyosundaki TiN konsantrasyonunun artırılmasıyla nikelin kristal boyutu 15 g/L TiN konsantrasyonuna kadar doğrusal bir azalma gösterirken partikül konsantrasyonu 20 g/L’ye arttırıldığında artmaya başladı. 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L seramik partikül konsantrasyonunda biriktirilen kompozit kaplamalar için nikelin

(111) düzlemindeki kristal boyutları sırasıyla 53, 44, 33, 39 nm (Debye-Scherrer) ve 37, 23, 12, 19 nm (Williamson-Hall) olarak hesaplanmıştır. Biriktirme işlemi sırasında, TiN seramik partikülleri Ni-B alaşım matrisinde tane inceltme görevi görmenin yanı sıra kristallerin büyümesini ve nikelin yüzey difüzyonunu engellemektedir. Ni-B-TiN kompozit kaplamadaki Ni matrisinin kafes bozulması kristal düzlemlerden gelen yansımalarla hesaplanır. Ni-B-TiN kaplamanın kafes sabitleri ve kompozit matrislerdeki sapma, kafes distorsiyonu olarak belirtilmektedir. XRD analizinde tercihli yönelim düzleminde incelenen (111) kafes bozulmalarında Ni (fcc) kafeslerinde çözünen atomlar ve matris içine gömülü takviye partikülleri dislokasyon hareketini engellemekte ve böylece kafes bozulmasına neden olmaktadır.

Elektrolitteki TiN partikül konsantrasyon artışıyla nikel kafesine gömülü partikül sayısı artar ve nikel matrisi ile partikül arasındaki artık basınç stresi nikel kafesinin bozulmasını artırır. Tablo 6.1.'de görüldüğü gibi TiN partikül konsantrasyonu 15 g/L'ye yükseltildiğinde kristal boyutundaki küçülme nedeniyle nikel matrisin bozulmasına neden olmuştur. Şekil 6.3.'te verilen XRD sonuçları dikkate alındığından en şiddetli pik olan nikelin (111) tercihli yönelimindeki kafes bozulmasının (200) ve (220) düzlemlerinden daha fazla olduğu sonucuna varılabilir. Nikel kafes bozulmasındaki artış matristeki alaşımları oluşturan TiN partikülleri ve B atomları ile açıklanabilir. Ni (111) kafesinde çözünen atomlar ve takviye partiküllerin yoğunluğu diğer düzlemlere ((200) ve (220)) göre daha yüksek olduğundan dislokasyon hareketi daha fazla engellenir ve böylece (111) düzlemindeki kafes bozulması artar. Elektrolite eklenen TiN partikülleri nikelin çekirdeklenmesini destekler ve tane büyümesini engellemektedir. Böylece, tane boyutundaki azalma kristal nikelin yoğunluğunu artırabilir. Bununla birlikte, Ni-B alaşım matrisinde azalan TiN partikül içeriği (20 g/L) nikel çekirdeklenme hızının nikel kafesini bozan kristalizasyon hızından daha yüksek olmasına neden olur. Zhang ve ark. [265] kaplamaya dahil edilen partiküllerin tercih edilen yönde tane inceltme büyümesini teşvik ettiğini açıklamıştır. Dolayısıyla, TiN partiküllerinin tane inceltme etkisine bağlı olarak (111)'in baskın düzleminde kristal boyutunu azalttığı söylenebilir. Bu nedenle, kaplamaya TiN partikülünün dahil edilmesi kompozit kaplamadaki gerilimi artırabilir. Matristeki partikül içeriğinin azalması tane sınırları, dislokasyon ve iç gerinim gibi kusurların oluşumunu azalttığı

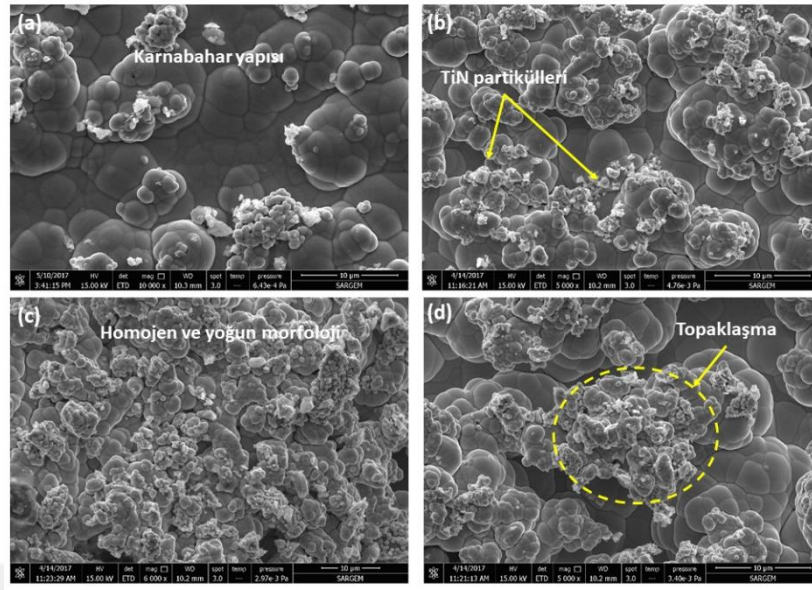
için nikel kafes bozulması azalır. Chen ve ark. [23] atom boyutu daha küçük olan metallerin Ni kafeslerine girerek kafes bozulmasına neden olabileceğini bildirmiştir. Aynı şekilde Ni-B alaşımlı kaplamadaki bor atomlarının nikel kristal kafeslere girerek kafes bozulmasına neden olabileceğini de bildirebiliriz. Mikron-altı seramik faz takviyeli kompozitlerin kafes ve altlık yüzey arasındaki farklı gerilmeler; kafes sabit sapması, kafes gerilmesi ve termal gerilmeyle açıklanabilir [266]. Jiang ve ark. [245] kaplamanın içerdiği partiküllerin artık kafes bozulması nedeniyle gerilmelere neden olabileceğini belirtmişlerdir. Kompozit kaplamada daha büyük yarıçaplı TiN partiküllerinin neden olduğu artık gerilmenin kafes bozulmasına neden olabileceğini açıklayabiliriz. Ayrıca, çözücü kafeste çözünen atomlar veya matrise eklenen ikinci faz partiküllerinin neden olduğu kafes bozulması ile dislokasyon hareketi önlenir ve malzemenin performansı artar [267]. Bu nedenle, nikel matrisi ile seramik partikülleri arasında oluşan artık gerilmeler kaplanmış tabakadaki partiküllerin içeriği ile artar [268]. Matristeki gerilimin artması tane içindeki daha küçük kristallerin yönünü değiştirir ve yeni tane sınırlarını oluşturur. Böylece, kristalin tane boyutu küçültülerek dislokasyon hareketi engellenir ve kaplamanın mukavemeti artar. Ayrıca, kaplamaya yoğun ve homojen bir şekilde dahil olan takviye partiküllerinin tane sınırlarına yerleşmesi ile kristal kafes içinde çözünen bor atomlarının oluşturduğu nikel borid fazlarının tane inceltme etkisiyle kaplamanın kafes gerilimini arttırdığı belirtilebilir [269].

Tablo 6.1. Kompozit kaplamaların Debye-Scherrer ve Williamson-Hall ile hesaplanan nikel (111) düzlemi için kristal boyutları ve kafes bozulmaları

Kompozit kaplamalar	Debye-Scherrer		Williamson-Hall	
	Kristal boyut (nm)	Kafes bozulması (%)	Kristal boyut (nm)	Kafes gerilimi
A1	53	0,29	37	$1,44 \times 10^{-4}$
A2	44	0,32	23	$2,89 \times 10^{-4}$
A3	32	0,35	12	$6,41 \times 10^{-4}$
A4	39	0,33	19	$4,56 \times 10^{-4}$

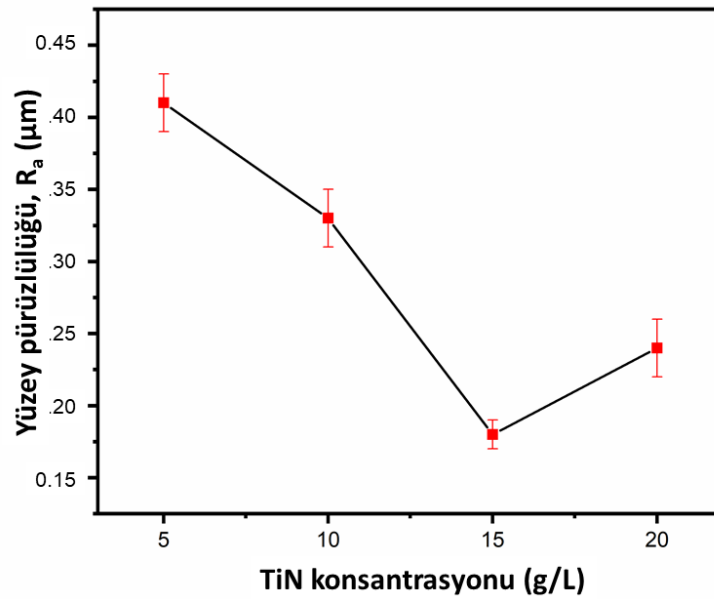
6.2.2. Yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve kesit analizi

Kaplama banyosunda farklı TiN konsantrasyonları ile üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların morfolojileri Şekil 6.4.'te gösterilmiştir. 5 g/L partikül konsantrasyonu ile biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplama nispeten yoğun nodüler yapıdadır. TiN seramik partikül konsantrasyonunun 5 g/L'den 15 g/L'ye yükselmesiyle yumrulu yapıların daha ince tanelere dönüştüğü görülmektedir. Özellikle, 15 g/L seramik konsantrasyonu ile biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamanın yüzey morfolojisi Şekil 9.4c.'de gösterildiği gibi en yoğun mikro yapıya sahiptir. Safavi ve ark. [270] tarafından yapılan çalışmada kaplamaya partiküllerin dahil edilmesi ile kristal boyutun azaldığını bildirmişlerdir. Ayrıca, Allahyarzadeh ve ark. [271] katot yüzeyindeki partiküllerin kaplamadaki çekirdeklenme bölgelerini arttırdığını belirtmişlerdir. Literatürdeki değerlendirmeler göz önüne alındığında TiN partiküllerinin matris içine gömülmesi mevcut Ni kristallerinin büyümesini engellediği ve yeni Ni kristal çekirdeklenmesini desteklediği söylenebilir. Bu mikro-yapısal özellikler, Ni-B-TiN kompozit kaplamanın zeta potansiyeli ile mikro-yapısal arasında yakın bir ilişki olması gerektiğini göstermektedir. Bu nedenle Allahyarzadeh ve ark. [271], artan zeta potansiyelinin biriken tabakalarda tane ve kristal boyutunun azalmasına neden olduğunu bildirmişlerdir. TiN seramik partikül konsantrasyonu 20 g/L'ye yükseltildiğinde biriken Ni-B ve seramik partikül topaklaşmasının diğer kompozit kaplamalara göre arttığı gözlemlenmiştir. 20 g/L TiN eklenmiş elektrolit karışımının zeta potansiyel değeri düşük olduğundan askıda kalan TiN partikülleri kısmen ayrılmıştır. Böylece, biriken tabakada TiN partiküllerinin homojen olmayan dağılımına neden olur.



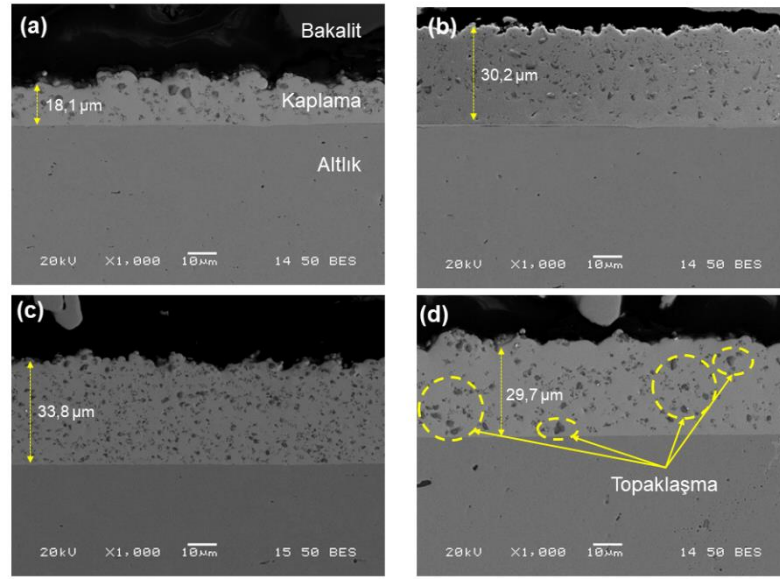
Şekil 6.4. Farklı TiN konsantrasyonlarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların SEM görüntüleri: (a) 5 g/L; (b) 10 g/L; (c) 15 g/L ve (d) 20 g/L.

Farklı TiN konsantrasyonlarında biriktirilen Ni-B alaşımlı kompozitlerin ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri Şekil 6.5.'te verilmiştir. Ni-B alaşım matrisine takviye partikülleri eklenmesi yumrulu yüzey morfolojisini ve yüzey pürüzlülüğünü değiştirdi. Artan partikül konsantrasyonu ile kompozit kaplama yüzey pürüzlülüğünün azaldığı ve ardından artan TiN konsantrasyonu ile arttığı görülmektedir. Elektrolit çözeltisindeki TiN partikül konsantrasyonu 15 g/L'ye yükseltildiğinde partiküllerin kaplama boyunca homojen dağılımı ile kaplamanın yüzey pürüzlülüğü azaldı. Yüzey pürüzlülüğündeki azalma kaplama yüzeyindeki çıkıntıların aşırı olmaması ile de açıklanmaktadır [272]. Ayrıca Shakoore ve ark. [273], Ni-B kaplamaya eklenen partiküllerin tane inceltme etkisiyle kaplama yüzey pürüzlülüğünün değiştiğini belirtmişlerdir. Buna göre, kaplama yüzey pürüzlülüğündeki azalma Ni-B alaşım kaplamasına eklenen TiN partiküllerinin tane inceltme etkisi ile açıklanabilir.



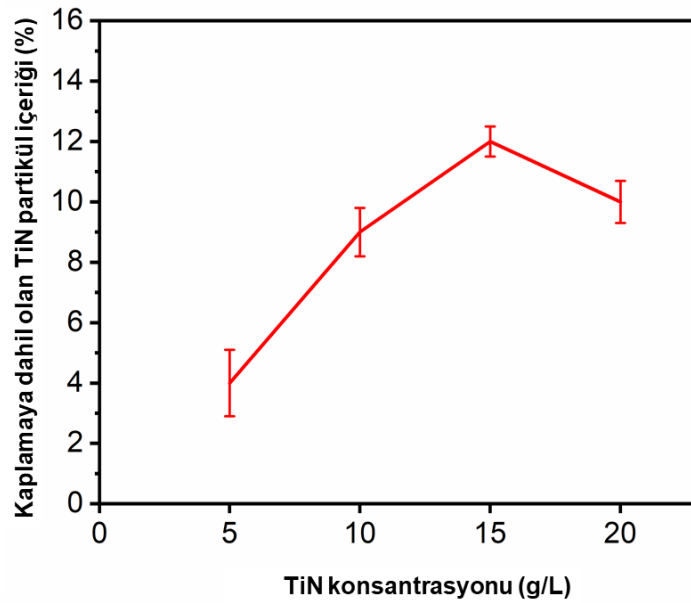
Şekil 6.5. Elektrolit çözeltisindeki TiN konsantrasyonunun Ni-B alaşımlı kompozit kaplamaların yüzey pürüzlülüğüne etkisi.

Ni-B-TiN kompozit kaplamaların kesitsel SEM morfolojileri Şekil 6.6.'da gösterilmektedir. Kompozit kaplamaların kalınlığı elektrolitteki TiN partikül konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Elde edilen sonuçlara göre kaplama kalınlığının analizi elektrolitteki partikül konsantrasyonu ile zeta potansiyeli arasında güçlü bir ilişki olduğunu ortaya koydu. Zeta potansiyeli ölçümünde, 0,10 g/L SDS konsantrasyonu, tüm kompozit kaplamalar için en yüksek potansiyeli sağlayan optimum değer olarak tespit edilmiştir. Elektrolit içindeki partikül konsantrasyonu 15 g/L'ye arttırıldığında kaplama kalınlığı artarken bu konsantrasyonun ötesinde azalma eğilimi göstermiştir. A1 numunesindeki kaplama kalınlığı $\sim 18.1 \mu\text{m}$ iken A2 numunesinde $\sim 30.2 \mu\text{m}$ 'ye yükselir. 15 g/L SDS konsantrasyonu ile biriktirilen A3 numunesi $\sim 33,8 \mu\text{m}$ ile en yüksek kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Partikül konsantrasyonunun 20 g/L'ye yükseltilmesi (A4) kaplama kalınlığının $30 \mu\text{m}$ ($\sim 29,7 \text{ m}$) altına düşmesine neden oldu. Bu kaplama kalınlıkları, Şekil 6.2.'de verilen zeta potansiyeli ile karşılaştırıldığında, zeta potansiyeli ile hemen hemen aynı eğilimleri izlediği kolayca anlaşılabılır. Bu nedenle, elde edilen sonuçlar kompozit kaplamaların biriktirme mekanizmalarını desteklediği ve Gugliemi'nin Şekil 5.3.'te verilen modeline uyduğu belirtilebilir.



Şekil 6.6. Farklı konsantrasyonlarda biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamadaki TiN partiküllerinin kesitsel SEM görüntüleri: (a) 5 g/L; (b) 10 g/L; (c) 15 g/L, (d) 20 g/L.

Bunlara ilaveten, Ni-B alaşım kaplamasına gömülen TiN partikül miktarı EDS tekniği kullanılarak elde edilmiş olup Şekil 6.7.'de gösterilmiştir. Ni-B alaşımına dağıtılan TiN seramik partikül miktarı elektrolitteki partikül konsantrasyonunun optimum bir miktara (15 g/L) kadar artmasıyla artarken partikül konsantrasyonu daha fazla artırıldığında (20 g/L) ise azalmıştır. Seramik partikül içeriği Ni-B-TiN (15 g/L) kompozit kaplama için ağırlıkça ~%12 olarak tespit edilirken 20 g/L TiN seramik partikül konsantrasyonunda azaldı. Bu durum, elektrolit içindeki partikül ayrışması nedeniyle bazı partiküllerin katot yüzeyinde tutunamaması şeklinde açıklanabilir.

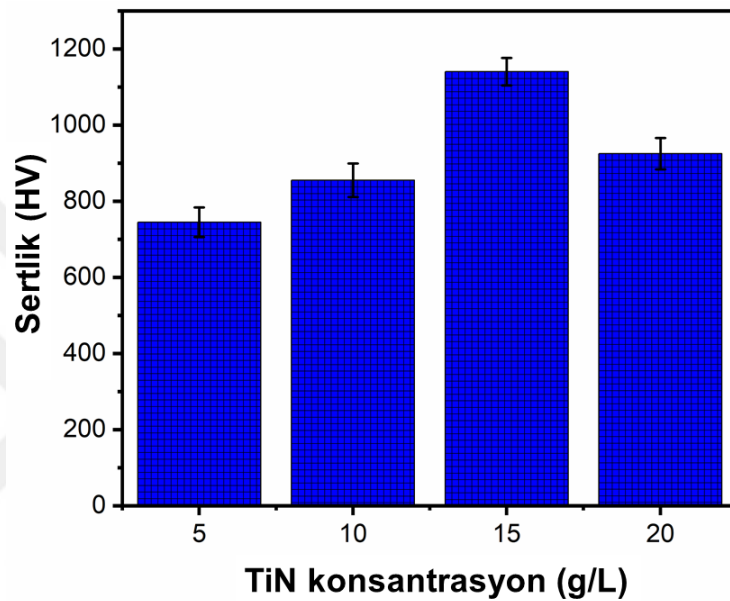


Şekil 6.7. Ni-B matrisindeki TiN seramik partikül içeriğinin değişimi.

6.2.3. Nano-mekanik analizler

Şekil 6.8. kaplama banyosunda farklı seramik partikül konsantrasyonları ile biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların sertlik sonuçlarını göstermektedir. Ni-B alaşım matrisine dağıtılan seramik partiküllerinin kaplama sertliğini iyileştirildiği bilinmektedir. TiN seramik partikül konsantrasyonundaki artış ile kompozit kaplama sertliğinin kademeli olarak arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, TiN partikül konsantrasyonu 15g/L'nin üzerine çıktığında seramik partiküllerin topaklaşması nedeniyle kompozit kaplamanın sertliği azalmıştır. TiN seramik partikül konsantrasyonu 15g/L olduğunda kaplama sertliği 1140 HV olarak ölçüldü. Kaplama sertliğindeki artış Ni-B alaşım matrisine gömülü TiN partiküllerinin nikel çekirdeklenmesini desteklemesi ve kristal büyümeyi engelleyemesiyle açıklanabilir. 1 saat boyunca 400°C'de ısıtılma işlemi sonrası Ni matrisinde Ni_2B ve Ni_3B fazlarının oluşması kompozit kaplamanın sertliğini arttırmıştır. Bu artan sertlik Orowan mekanizması ve dispersiyon sertleştirme mekanizmaları ile açıklanabilir. Gugliemi modelinde açıklandığı gibi TiN partikülleri Ni-B alaşım matrisinin heterojen çekirdeklenmesine neden olduğundan Hall-Petch tane inceltme sertleştirmesinin sertlik artışı üzerindeki başka bir etkisi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, artık gerilmelerin oluşumu ve TiN partiküllerinin heterojen çekirdeklenme etkisi Ni_2B ve

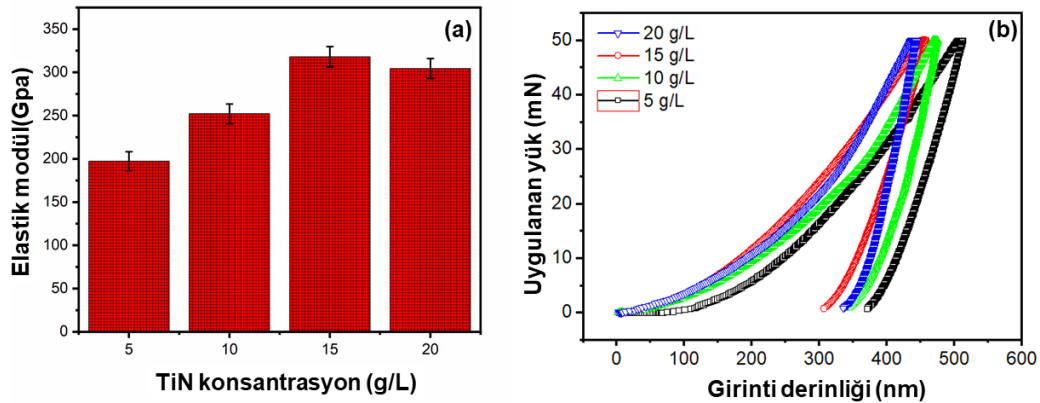
Ni_3B çökeltileri nikel matrisinin kristal boyutunu azaltır. Bu nedenle, tüm bu faktörler kaplamanın sertlik artışını desteklemektedir. TiN konsantrasyonu içeriği 20 g/L'ye yükseltildiğinde kaplamanın sertliği 895 HV'ye düşmüştür. Bu azalma, TiN seramik partikülleri arasında gerçekleşen topaklaşma ve gözenekli yapı ile ilişkili olabilir. Ayrıca, matris ve TiN partikülleri arasındaki ara-yüzey bağının zayıf olması sertliğin azalmasına neden olur [274].



Şekil 6.8. Farklı TiN konsantrasyonlarında biriktirilen kompozit kaplamaların Vickers sertlikleri.

Malzemenin sertliğiyle ilgili diğer bir özellik olan elastik modül sonuçları, yük-yer değiştirme eğrisi kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 6.9a.'da gösterilmiştir. Kaplama banyosundaki TiN partikül konsantrasyonu 15 g/L'ye arttırıldığında kaplamanın elastik modülü artmıştır. Ni-B alaşım matrisinde TiN partiküllerinin homojen dağılımı ile partikül/matris ara-yüzündeki yük transfer verimliliği kompozit kaplamanın elastik modülünü artırır. Kaplamaya uygulanan yük ile artan elastik modül, kaplamadaki TiN partiküllerinin Ni matrisinden daha fazla gerilimi absorbe etmesiyle belirtilebilir. Takviye partikül konsantrasyonu 20 g/L'ye yükseltildiğinde alaşım matrisindeki partiküllerin topaklaşması kaplamanın elastik modülünü azaltmıştır. Topaklaşma TiN partikülleri ile Ni matrisi arasındaki temas alanını azaltır ve böylece agregayı oluşturan partiküller ve matris arasında gözenekli bir yapı oluşur. Sonuç olarak, gözenekli yapı kaplamanın mekanik özelliklerini azaltacağı söylenebilir [275]. Farklı TiN partikül

konsantrasyonlarında yük-derinlik eğrilerindeki değişiklikler Şekil 6.9b.'de gösterilmektedir. Yükleme süresi boyunca sabit yük altında girinti derinliğinin arttığı görülmektedir. Girinti, kaplama alanına bastırıldığında hem elastik hem de plastik deformasyonlar meydana gelir ve girintinin şekline uyan bir oluşumla sonuçlanır. Girinti kaplamadan çekildiğinde yer değiştirmenin sadece elastik kısmının geri kazanıldığı varsayılır [190]. 15 g/L konsantrasyonda üretilen kompozit kaplama için girinti derinliği azalması kaplama sertliğindeki artışı ve 50 mN maksimum yükten sonra kazanılan elastik enerjinin büyüklüğü kompozit kaplamadaki mukavemet artışını göstermektedir. Sertlikteki bu artış kaplamaya dahil olan takviye partiküllerinin ve nikel borid fazlarının tane sınırlarına yerleşmesiyle oluşan ince tane yapısına ve dispersiyon sertleşmesine atfedilebilir. TiN partikül konsantrasyonu 20 g/L'ye artırıldığında, takviye partiküllerin Ni-B alaşım matrisindeki zayıf dağılımı ve kümeleşmelerinden dolayı malzemeye uygulanan yükün homojen dağıtılamaması kaplama sertliğinin azalmasına neden olmuştur.



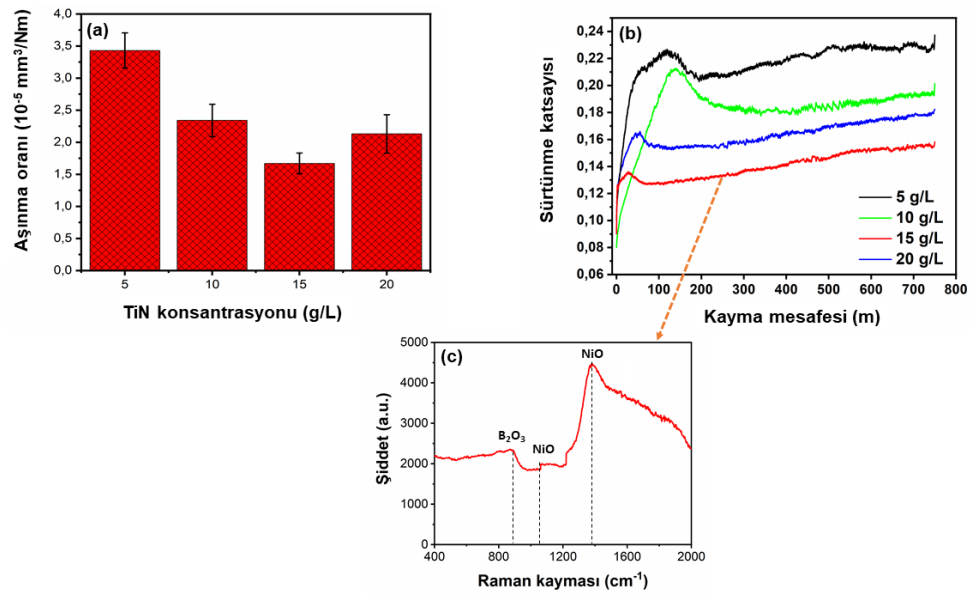
Şekil 6.9. Elektrolit banyosunda TiN partikül içerikli Ni-B kompozit kaplamaların elastik modül ve yük-derinlik değişimleri.

6.2.4. Triboloji analizleri

Şekil 6.10. elektrolitte farklı TiN konsantrasyonlarında üretilen Ni-B-TiN kaplamaların aşınma oranlarını ve sürtünme katsayılarını göstermektedir. Bilye ile ileri-geri aşınma testleri sonra, 4,5 A/dm² sabit akım yoğunluğunda TiN konsantrasyonları ile biriktirilen kompozit kaplamalar için hesaplanan aşınma oranları elektrolitteki 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L ve 20 g/L TiN konsantrasyonları için sırasıyla 3,43,

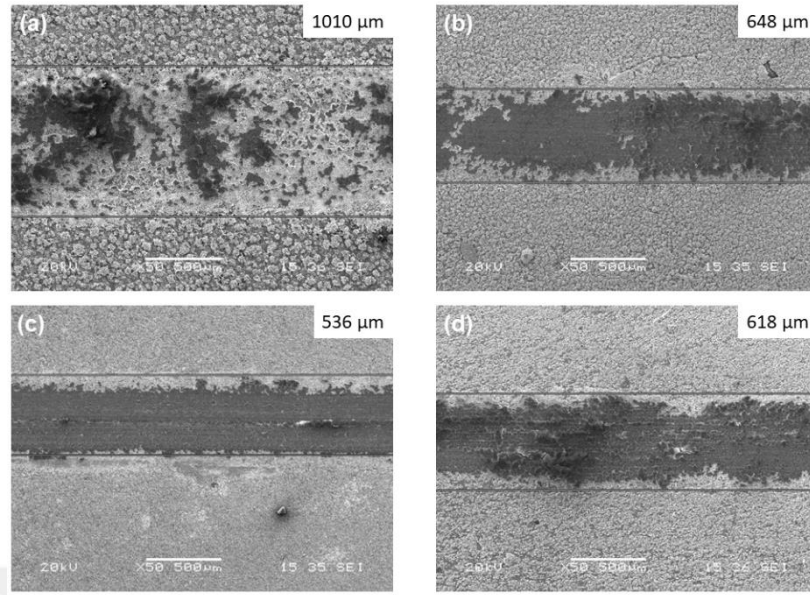
2,34, 1,67 ve $2,13 \times 10^{-5}$ mm³/Nm olarak elde edilmiştir. Şekil 6.10a.'da gösterildiği gibi kaplama banyosunda seramik partikül konsantrasyonunun arttırılması ile aşınma oranı sürekli olarak azalır ve 15 g/L TiN konsantrasyonunda minimum bir değere ulaştı. TiN konsantrasyonu 15 g/L'den 20 g/L'ye yükseltildiğinde aşınma oranı $1,67 \times 10^{-5}$ mm³/Nm'den $2,13 \times 10^{-5}$ mm³/Nm'ye yükseldi. Zeta potansiyel değişimi ve ilgili mikro-yapısal değişiklik dikkate alındığında kaplama banyosundaki TiN partiküllerinin topaklaşması; TiN/Ni-B arasındaki ara-yüzeyde daha az miktarda TiN partikülünün birikmesi ile açıklanabilir [276]. 15 g/L TiN konsantrasyonu ile üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamanın en iyi aşınma direncini gösterdiği belirtilmiştir. Bu sonuç, Orowan ve Hall-Petch mekanizmalarına göre nikel matrisinin dayanıklılığını ve sertliğini artıran TiN seramik partiküllerinin rolüne atfedilir. Choi ve ark. [277] homojen dağılmış partikül içeriğinin kaplamanın sertlik artışı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu bildirmiştir. Benzer şekilde, Ni-B alaşım kaplamadaki TiN partikül içeriğinin artması ve kaplamadaki homojen dağılım, kompozit kaplamanın sertlik artışı ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, Arif ve ark. [278], CNT ve MoS₂ takviye partiküllerinin kaplama/karşıt yüzey arasında doğrudan teması önleyen ve aşınma kaybını azaltan bir yağlama tabakası oluşturduğundan bahsetmişlerdir. Buna ek olarak, Lin ve Horng [279] kaplama yüzeyindeki TiN tabakasının kaplamanın aşınma hacmini büyük ölçüde azaltabileceğini bildirmişlerdir. Bu sonuçlara göre, kompozit kaplama yüzeyindeki TiN seramik partiküllerinin kaplama yüzeyi ile karşıt yüzey arasındaki doğrudan teması azaltarak kaplama ile Al₂O₃ bilyesi arasındaki yapışkan aşınmayı önlediği ve böylece kaplama yüzeyindeki aşınma oranını azalttığı söylenebilir. Şekil 6.10b. TiN takviyeli kompozit kaplamaların sürtünme katsayısındaki değişimi göstermektedir. Elektrolitteki artan TiN konsantrasyonu ortalama sürtünme katsayısı değerlerinde önemli bir düşüşe neden olur. Örneğin, elektrolit içinde 5 g/L TiN konsantrasyonda kaplanmış Ni-B alaşımının ortalama sürtünme katsayısı 0,23 civarında iken bu değer 10 g/L TiN konsantrasyonda 0,19'a ve 15 g/L TiN konsantrasyonda 0,14'e düşmektedir. Şekil 6.10b'de başka bir sonuç da TiN konsantrasyonundaki artışın kayma mesafesi ile daha kararlı bir sürtünme katsayısı ile sonuçlanmasıdır. Ayrıca, artan partikül konsantrasyonunun statik sürtünme katsayısında önemli bir düşüşe neden olması statikten dinamik sürtünmeye geçişte daha düşük bir yanal sürtünme kuvveti ile sonuçlandığını göstermektedir. Şekil 6.10b.

ayrıca elektrolit içindeki partikül konsantrasyonuna ve 5 N'lik normal bir yük altında Al_2O_3 bilyesine karşı ileri geri hareket eden tribolojik testler sırasında kayma mesafesine bağlı olarak sürtünme katsayısının yapısını gösterir. Tüm Ni-B-TiN kompozit kaplamaların sürtünme katsayıları 50 ve 100 m'lik kayma mesafesine kadar sürekli bir artış gösterir ve kaplamalar ile seramik bilye arasındaki nominal temas alanına ulaştıktan sonra neredeyse sabit bir karakter sergiler. Bununla birlikte, tüm sürtünme katsayısı eğrilerindeki nispeten artan eğilim temas halindeki iki madde arasındaki yüzey etkileşimiyle açıklanabilir. Buna göre, kayma mesafesi arttıkça pürüzlü yüzeylerin düzeltilmesi için yeterli zaman vardır. Böylece, kaplama ile karşıt yüzey arasındaki gerçek temas alanının artmasından dolayı kaplamaların sürtünme katsayısı eğilimlerinin düzleşmediğini söyleyebiliriz. Bununla birlikte, neredeyse tüm kaplamalar benzer sürtünme eğrisi gösterir. Ancak 5 g/L TiN ile kaplanmış kompozit kaplamada bazı dalgalanmalar görülmektedir. Bu dalgalanmaların, homojen olmayan kaplama yüzeyinde oluşan pürüzlülüğün kaynaklandığına inanılmaktadır. Buna karşın, 20 g/L TiN partikül konsantrasyonu ile üretilen kaplamanın sürtünme katsayısı eğrisinde seramik partiküllerin yüzeyden ayrılmasına rağmen dalgalanmalar azalmıştır. Allahyarzadeh ve ark. [280] tribo-layer plastik deformasyon olduğunda kaplamanın yükü taşıyabileceğini ve indüklenen aşınma nedeniyle gerilmeleri geciktirebileceğini belirtmiştir. Buna göre, 15 g/L TiN partikül konsantrasyonu ile üretilen kaplamanın yük taşıma kapasitesinin diğer kaplamalara göre yüksek olması kaplamada birlikte biriken TiN partiküllerinin artışıyla bağlanabilir. Bunlara ilaveten, 15 g/L TiN partikül konsantrasyonu ile biriktirilen numunenin aşınma izi çevresinde oluşan Raman bantları Şekil 6.10c'de gösterilmiştir. B_2O_3 ve NiO fazlarına karşılık gelen Raman spektrumları sırasıyla 816 cm^{-1} , 1066 cm^{-1} ve 1385 cm^{-1} civarında ortaya çıkan bantlardır. Aşınma testi esnasında oluşan oksit tabakaların aşınma izi bölgesinden hemen ayrılmadığı ve böylece oksitli tabakaların kaplama sürtünmesini azaltarak kaplamanın daha düşük sürtünme katsayısı değeri gösterdiği belirtilebilir.



Şekil 6.10. (a) Farklı TiN konsantrasyonu ile üretilen kompozit kaplamaların aşınma oranı, (b) sürtünme katsayısı üzerindeki etkisi ve (c) 15 g/L TiN konsantrasyonu ile üretilen kaplamanın raman analizi.

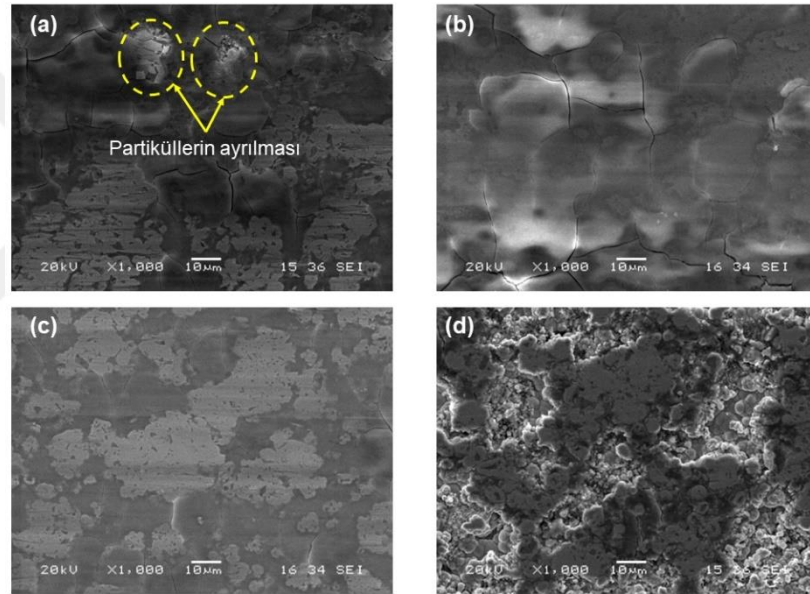
Elektrolitte farklı TiN konsantrasyonlarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların aşınma izleri Şekil 6.11.'de gösterilmiştir. Kaplama banyosundaki seramik partikül konsantrasyonunun artmasıyla aşınma iz genişliğinin sürekli olarak azaldığı, 15 g/L'de minimum bir değere ulaştıktan sonra 20 g/L'lik partikül konsantrasyonunda aşınma iz genişliğinin arttığı görülmektedir. Sonuç olarak, maksimum güçlendirme içeriğine ve sertliğe sahip Ni-B-TiN (15 g/L) kompozit kaplama en iyi aşınma direncine ve en düşük aşınma izi genişliğine sahiptir. Düşük büyütmeli aşınma izi SEM resimlerinden, 15 g/L TiN konsantrasyonu ile kaplanan numunenin yüzeyden malzeme transferini homojen bir şekilde gerçekleştirdiği görülmekte ve böylece diğer numunelere kıyasla en kararlı yapıda olduğu söylenebilir.



Şekil 6.11. Farklı TiN konsantrasyonlarına sahip kompozit kaplamaların düşük büyütmeli SEM mikro-grafilerindeki aşınma izlerinin görüntüleri: (a) 5 g/L, (b) 10 g/L, (c) 15 g/L ve (d) 20 g/L.

Şekil 6.12. farklı TiN konsantrasyonlarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların aşınmış yüzeylerinin yüksek büyütmeli SEM görüntülerini göstermektedir. Genellikle, numunelerin neredeyse tüm aşınmış yüzeyleri bir dereceye kadar plastik deformasyon sergiler [223]. Ni-B-TiN (5 g/L) kompozit kaplamanın yüzeyi ciddi plastik deformasyona ve ardından plastik deformasyon sertleşmesi nedeniyle çatlak oluşumuna maruz kalmıştır. Ayrıca, aşınmış yüzey ayrılmasından kaynaklı aşınma döküntüsü oluşumu Şekil 6.12a.'da oklarla gösterilmiştir ve bu ayrılma bölgelerindeki çatlaklar çekirdeklendirmeye başlamıştır. Elektrolitteki partikül içeriğinin artmasıyla (10 g/L TiN) artan kaplama katmanında biriken partikül miktarı, aşınmış yüzey pürüzlülüğünü azaltmıştır ancak aşınma yüzeyindeki çatlak uzunluğunda artış olmuştur (Şekil 6.12b). Bunun nedeni, daha fazla miktarda TiN takviyesi içeren yüzeyin plastik bozulmayı kısıtlaması ve böylece plastik deformasyon sertleşmesini arttırmasıdır. Bu nedenle, TiN partikül miktarındaki artışın yorulma çatlaklarının oluşumuna neden olduğu sonucuna varılmıştır. Elektrolitteki TiN partikül içeriği 15 g/L'ye yükseltildiğinde aşınmış yüzeyde, Şekil 6.12c.'de görüldüğü gibi, bazı kısa çatlaklar görülmesine rağmen mükemmel pürüzsüzlük sağlanmıştır. A3 numunesi en yüksek zeta potansiyeli sergilediğinden elektrolitteki TiN süspansiyonunun diğer numunelere kıyasla daha iyi olması numunenin Gugliemi biriktirme modeline uyumlu olduğunu ispatlamaktadır. Böylece, en yüksek miktarda biriken partiküller ve

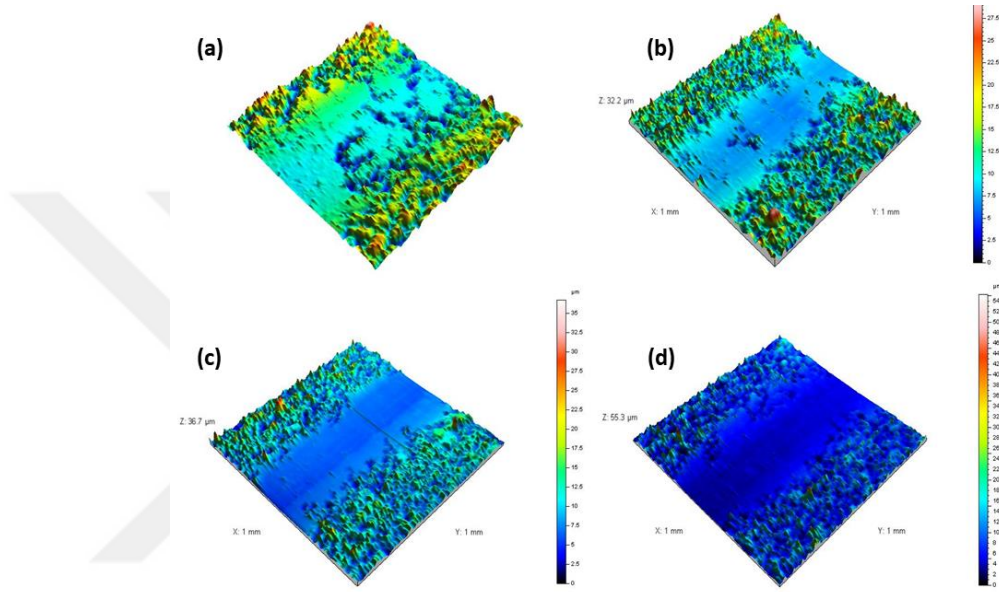
kaplanmış katmanda en iyi homojen partikül dağılımı sağlanmıştır. Birlikte biriken TiN partiküllerinin homojen dağılımı aynı zamanda homojen yük taşıma davranışı sağlar. Bu nedenle, yüzeydeki plastik deformasyon azalır. Zeta potansiyeli ve mikro-yapısal incelemelerden görülebileceği gibi elektrolitteki partikül içeriğinin daha fazla arttırılması (20 g/L) partikül kümelenmesi nedeniyle biriken yüksek yüzey pürüzlülüğü ve partikül ayrımı sergiler. Yüksek büyütmedeki aşınmış yüzey görüntüsünde (Şekil 6.12d.) lokal plastik deformasyon baskın görünmektedir. Al_2O_3 küresi ile biriken katman arasındaki temas alanı düşük olmasına rağmen aşınma miktarı ve yanal kayma nedeniyle sürtünme katsayısı artmıştır. Bu nedenle, aşınma mekanizması pürüzler üzerindeki plastik deformasyona dönüşmüştür.



Şekil 6.12. Sırasıyla (a) 5 g/L, (b) 10 g/L, (c) 15 g/L ve (d) 20 g/L TiN konsantrasyonları ile üretilen kompozit kaplamaların yüksek büyütmeli SEM mikro-graflarının aşınma izleri.

Akımlı kaplama ile üretilen Ni-B-TiN kompozitlerin aşınma izlerinin üç boyutlu resimleri Şekil 6.13'te gösterilmektedir. 5 g/L TiN konsantrasyonu ile üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yüksek yüzey pürüzlülüğü mikro-yapısal sonuçlarla uyumlu olduğu gözlemlendi. 15 g/L kompozit kaplama diğer kaplamalarla karşılaştırıldığında çok pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, aşınma yolunun derinliği diğer kompozit kaplamalardan daha küçüktür. Bu durum, kaplamanın yüksek sertliğine, ince taneli yüzey morfolojisine ve matris içindeki seramik partiküllerinin homojen dağılımına bağlanabilir. Ayrıca, TiN partikülleri

aşınma testi sırasında alaşım matrisi ile karşı bilye arasında doğrudan teması önleyecek şekilde bilye ile numune arasında yük taşıyıcı bileşenler olarak işlev görür. Kaplama banyosunda TiN partikül konsantrasyonu 20 g/L'ye yükseltildiğinde kompozit kaplamanın aşınma iz genişliği artması yüzey hasarının oluştuğunu göstermektedir. Sonuç olarak, 15 g/L TiN seramik konsantrasyonu ile hazırlanan Ni-B-TiN kompozit kaplama en iyi aşınma direnci performansını sergilemektedir.



Şekil 6.13. Akımlı biriktirme yöntemiyle üretilen Ni-B-TiN kaplamaların 3 boyutlu profilometre aşınmış yüzey morfolojileri: (a) 5 g/L, (b) 10 g/L, (c) 15 g/L ve (d) 20 g/L.

6.2.5. Elektrokimyasal analizler

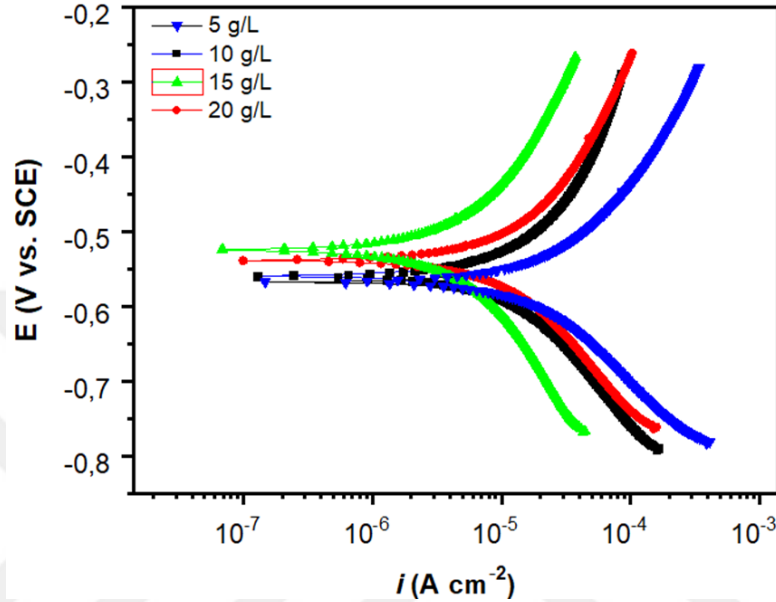
Kaplama banyosunda farklı TiN konsantrasyonları ile hazırlanan Ni-B-TiN kompozit kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 6.14.'te gösterilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon diyagramlarından hesaplanan korozyon akımı yoğunluğu ve korozyon potansiyeli değerleri Tablo 6.2.'de gösterilmiştir. Kaplama banyosundaki TiN konsantrasyonu arttıkça kaplamanın E_{corr} değeri pozitif potansiyele doğru kayarken i_{corr} değeri azalır ve daha sonra artan TiN konsantrasyonu ile artar. Elektrolitte farklı TiN konsantrasyonlarında biriktirilen kaplamaların korozyon potansiyeli (E_{corr}) değerleri SCE'ye göre sırasıyla -0,565 V, -0,557 V, -0,516 V ve -0,548 V olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.14.'te gösterildiği gibi 15 g/L TiN seramik partikül konsantrasyonu ile üretilen kompozit kaplamanın korozyon potansiyeli pozitif

yönde değişir ve diğer kaplamalara göre daha düşük bir korozyon akımı yoğunluğuna sahiptir. Literatürde, TiN partiküllerinin hem yük transfer direncini arttırarak hem de korozyon akımı yoğunluğunu azaltarak kaplamanın korozyon direncini geliştirdiği bildirilmiştir [223]. Buna göre 15 g/L TiN içeren Ni-B-TiN kompozit kaplamanın korozyon direncindeki artış TiN partiküllerinin miktarının artması ve Ni-B alaşım matrisindeki homojen dağılım ile açıklanabilir. Kaplama yüzeyine dağılan TiN partikülleri aşındırıcı çözelti ile kaplama matrisi arasındaki temas alanını azaltarak kusurları doldurabilir. Bununla birlikte, TiN konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan kaplama yüzeyinde oluşan yoğun ve çatlaksız mikro-yapı malzemenin korozyon önleme kabiliyetini arttırmıştır [242]. Farklı TiN konsantrasyonlarında üretilen kompozit kaplamalarda elde edilen en iyi değer A3 numunesi ile elde edilmiş olup kaplamanın korozyon akımı yoğunluğu, i_{corr} ($\sim 1,64 \times 10^{-6}$ A/cm²) ve korozyon potansiyel değeri, E_{corr} (-0.516 V) olarak hesaplanmıştır. Kompozit kaplamadaki TiN konsantrasyonu 20 g/L'ye yükseltildiğinde kaplamanın korozyon potansiyeli -0,548 V'a düşerken korozyon akımı yoğunluğu $2,56 \times 10^{-5}$ A/cm²'ye yükseldi. Kompozit kaplamada kusur miktarının artmasına ve gözenekli bir yapıya neden olan partiküllerin kümeleşmesi korozyon direncinde dikkate değer bir bozulmaya yol açar. Bunlara ilaveten, kompozit kaplamaların korozyon oranlarını belirlemek için korozyon akımı yoğunluğu (i_{corr}) değerleri kullanılmıştır. Deo ve ark. [281] karnabahar morfolojisindeki homojen olmayan birikme nedeniyle oluşan yapılar arasındaki boşluklardan koroziv iyonların kolayca nüfuz ederek kaplamanın korozyon oranını artırdığını belirtmişlerdir. Buna göre Ni-B alaşım kaplamada biriken TiN partiküllerinin kaplamadaki boşlukları doldurarak kaplamanın korozyon oranını düşürdüğü düşünülebilir. Korozyon oranı (r_{corr}) aşağıda verilen eşitliğe (Denklem 6.1) göre i_{corr} değeri kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$r_{corr} = \frac{kM}{n\rho} i_{corr} \quad (6.1)$$

burada k sabit değeri (3270 mol A⁻¹), M molar kütle, n yük sayısını, ρ altlığın yoğunluğunu göstermektedir [265]. Denkleme göre, düşük i_{corr} değeri kaplamanın korozyon oranını yavaşlatır. Kaplama solüsyonunda 15 g/L TiN partikül içeren numunenin polarizasyon eğrisi daha pozitifdir ve diğer numunelere göre daha düşük

korozyon akımı yoğunluğu göstererek korozyon oranının azalmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, tane sınır bölgelerinde iyi dağılmış partiküller hem kaplama tabakasındaki kusurların sayısını azaltabilir hem de TiN partiküllerinin artması kaplamanın korozyon özelliklerini artırabilir.



Şekil 6.14. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların ağırlıkça %3,5 NaCl sulu çözeltisine daldırıldıktan sonra farklı TiN konsantrasyonlarında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

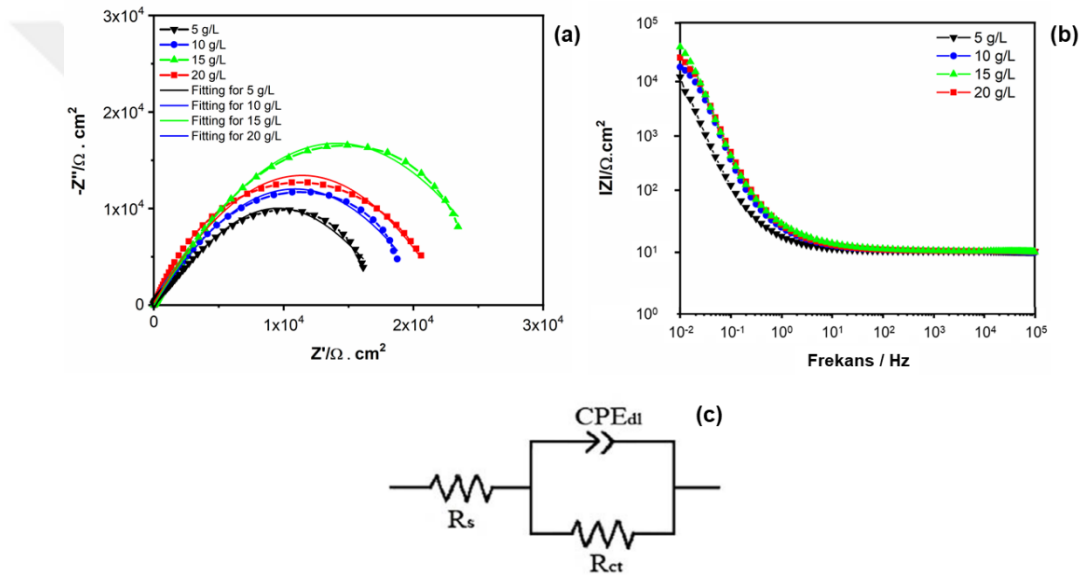
Tablo 6.2. Farklı TiN konsantrasyonlarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların elektrokimyasal korozyon verileri.

TiN konsantrasyon (g/L)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	r_{corr} (mm.y ⁻¹)
5	$3,78 \times 10^{-5}$	-0,565	0,0462
10	$3,29 \times 10^{-5}$	-0,557	0,0402
15	$1,64 \times 10^{-6}$	-0,516	0,0020
20	$2,56 \times 10^{-5}$	-0,548	0,0312

1 saat boyunca ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisine batırılmış farklı TiN konsantrasyonuyla hazırlanan Ni-B-TiN kompozit kaplamaların Nyquist grafikleri Şekil 6.15a.'da gösterilmektedir. Literatüre göre, Nyquist diyagramındaki empedans yarım daire şeklindeki ark yarıçapı korozyon direncini gösterir ve yarıçapın büyümesi ile korozyon direncinin arttığı bildirilmiştir [282]. Nyquist eğrileri incelendiğinde, düz kapasitif yarım daire korozyonunun yük transfer işlemi ile kontrol edildiğini göstermektedir. Yüksek frekans aralığındaki yarım daire, kompozit kaplama/çözelti

ara-yüzündeki yanıtı gösterirken düşük frekans aralığındaki yarım daire altlık/çözelti ara-yüzündeki reaksiyonları gösterir. Yarım daire eğrilerin yarıçapındaki artış korozyon direncinin arttığını göstermektedir [283]. Zhang ve ark. [284], elektrolit içindeki TiN partikül konsantrasyonunu arttırarak empedans yarım dairesinin yarıçapının arttığını ve böylece kaplamanın yüksek korozyon direnci gösterdiğini bildirmişlerdir. Buna göre, Ni-B-TiN kompozit kaplamaların Nyquist eğrileri incelendiğinde, TiN konsantrasyonunun artması Nyquist eğrilerinin yarıçapını arttırdığı görülmektedir. Bu artış, TiN partiküllerinin koruyucu bir film oluşturmak için metal yüzeye adsorbe edildiğini gösterir. TiN ilavesi kompozit kaplamaların korozyon önleyici özelliklerinin Nyquist grafiğindeki kapasitif yarım dairenin en büyük yarıçapı ile iyileştirildiği anlamına gelir. 15 g/L TiN konsantrasyonu ile üretilen kompozit kaplamanın Nyquist grafiği diğer kaplamalardan daha büyük bir yarıçapa sahiptir. Nyquist grafiğinde yarım dairelerin farklı yarıçapları farklı aktif reaksiyon alanlarını ve korozyon sürecinde nikelin çözünmesini temsil eder. Ali ve ark. [285] Nyquist grafiğinde yüksek frekanslı kapasitif döngü olduğunu ve kaplama korozyonunun yük transfer mekanizması tarafından kontrol edildiğini belirtmiştir. Ayrıca, Li ve ark. [246], partiküllerin Ni-B kaplamaya gömülmesiyle oluşan yoğun yapının korozif ortama karşı bariyer etkisi yaptığını dolayısıyla kaplamanın korozyon direncini arttırdığını bildirmişlerdir. Bu nedenle, kaplamadaki TiN partiküllerinin homojen dağılımı kaplama ile aşındırıcı ortam arasındaki temas alanını azalttığı ve kompozit kaplamanın korozyon direncini geliştirdiği söylenebilir. Kaplama banyosundaki TiN konsantrasyonu daha fazla arttırıldığında (20 g/L) alaşım matrisindeki TiN partiküllerini topaklaşması ile oluşan gözenekli yapı kaplamanın korozyon direncini azaltmıştır. Aynı zamanda nikel matrisinde koruyucu bir tabaka oluşumunun yeni çekirdeklenme alanlarının azalmasına bağlı olarak daha yavaş oluşu ile açıklanabilir [286]. Şekil 6.15b.'deki Bode-Z grafikleri incelendiğinde korozyon direncinin önce arttığı ardından artan TiN konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. TiN konsantrasyonunun 15 g/L'ye çıkarılmasıyla kaplamanın Z modülü 0,01 Hz'de maksimum değere ulaştı. 15 g/L TiN partikül konsantrasyonu ile kaplanan numunenin faz grafiği diğer numunelere göre yoğun ve homojen yapısı nedeniyle geniştir. Daha yüksek eğimli kompozit kaplamanın kaplama boyunca korozif ortamdaki iyonların altlık yüzeyine geçişini azaltan kapasitif davranış sergilediğini göstermektedir [287].

Gözenekleri dolduran ve tane sınırını yoğunlaştıran TiN takviye partiküllerinin oluşturduğu yoğun ve homojen yapının akımlı kaplama sırasında korozyonu engellediği söylenebilir. Nyquist ve Bode grafiklerinde tüm kompozit kaplamaların elektrokimyasal reaksiyonlara maruz kaldığı görülebilir. Liu ve ark. [288], nikelin alaşım/çözelti ara-yüzünde çözünmesini önleyen yüzey tabakasının kaplamanın korozyon mekanizmasını iyileştirebileceğini belirtmişlerdir. Bode-Z grafiğinin altlık yüzeyinde biriken TiN partikül takviyeli kompozit kaplamanın elektrolit/altlık ara-yüzündeki iyon yük transferini azaltarak korozyon direncini artırdığını gösterdiğini söyleyebiliriz.



Şekil 6.15. Ağırlıkça %3,5 NaCl sulu çözeltisine daldırıldıktan sonra farklı TiN konsantrasyonlarında Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) Nyquist grafikleri, (b) Bode grafikleri ve (c) kompozit kaplamanın eşdeğer devre diyagramı.

Ni-B-TiN kompozit kaplamaların eşdeğer devre modellemesi Şekil 6.15c.'de gösterilmiştir. İncelenen frekans aralığında yalnızca bir zaman sabitinin gözlenmesi yük transfer sürecinde korozyonun sınırlandırılabilirliğini göstermektedir [289]. EIS eğrilerinden hesaplanan eşdeğer devre parametreleri Tablo 6.3.'te sunulmuştur.

Tablo 6.3. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların eşdeğer parametreleri.

Ni-B-TiN	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} ($\mu F/cm^2$)	n-değeri
5 g/L	7,51	6,07	82,45	0,83
10 g/L	8,19	18,48	71,44	0,88
15 g/L	13,25	35,89	34,62	0,94
20 g/L	10,69	19,73	39,26	0,91

R_s , R_{ct} ve CPE_{dl} sırasıyla metal/elektrolit ara-yüzündeki çözelti direncini, yük aktarım direncini ve elektriksel çift katman kapasitesini temsil etmektedir. Rezistans elemanına paralel bağlanan CPE, yüzey yapısını temsil eder ve altlık/elektrolit ara-yüzünde çift katmanlı kapasitansın gözeneklilik yapısını ve frekans dağılımını gösterir [290]. CPE'nin empedansı aşağıdaki eşitlikte (Denklem 6.2) verilmiştir:

$$Z(CPE) = \frac{1}{[Q_C(j\omega)^n]} \quad (6.2)$$

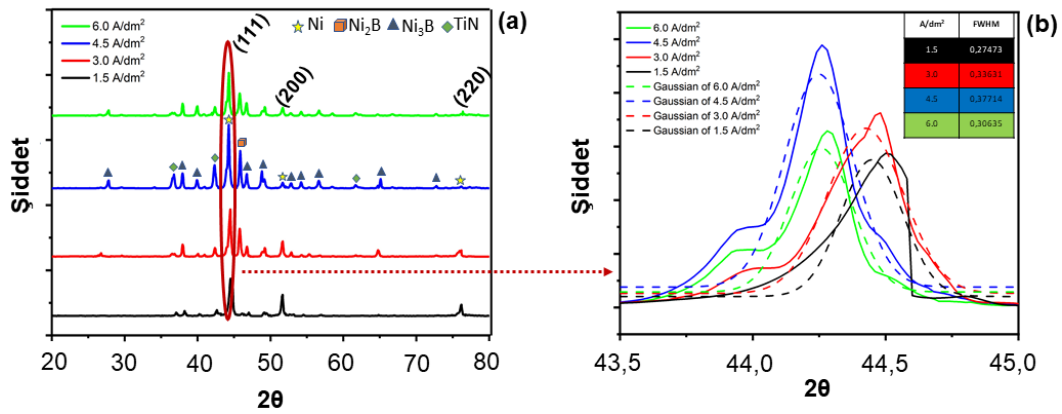
Yukarıdaki denklemde Q, n=1 için CPE sabitini, j sanal sayıyı ($\sqrt{-1}$), w açısal frekansı ($2\pi f$) ve n CPE'lerin üslü faktörünü göstermektedir. CPE, CPE- Y_0 ve CPE-n olmak üzere iki parametre ile tanımlanır. Üstel faktör CPE-n, düzensiz akım dağılımı ve 0 ile 1 arasında değişen yüzey pürüzlülüğü ile ilgilidir. İdeal bir kapasitör CPE-n=1 olarak tanımlanır [291]. Tablo 6.3.'te görüldüğü gibi kaplama çözeltisindeki TiN konsantrasyonu düşük olduğunda daha yüksek CPE_{dl} ve daha düşük n değeri elde edilmiştir. Bu nedenle, altlık/elektrolit ara-yüzündeki ince çift tabakadaki mikro çatlakların ve pürüzlü yüzeylerin artması kaplama boyunca korozyon çözeltisinden korozif iyonların difüzyonunu kolaylaştırmıştır. 15 g/L TiN konsantrasyonu ile üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplama, en yüksek empedans ve maksimum korozyon direncini ($R_{ct}=35,89 k\Omega.cm^2$) göstermiştir. Ayrıca, ara-yüzeyde çift tabaka oluşumunu temsil eden düşük CPE_{dl} değeri ve yüzey homojenliğini gösteren daha yüksek n değeri kaplamanın korozyon direncini kanıtlamaktadır [292]. Düşük CPE_{dl} değerinin kaplama yüzeyinde çözünme reaksiyonunu önleyen dielektrik sabitinin azaltılmasına yardımcı olması TiN partiküllerinin alaşım yüzeyinde güçlü adsorpsiyonunu kanıtlamaktadır. Korozif ortamda ve yoğun ve düşük gözenekli kaplama yüzeyinde Cl^-

iyonlarının altlık yüzeyine difüzyonunu önlemek en yüksek n değerini teyit eder. Ni-B alaşım matrisine eklenen TiN partikül konsantrasyonu 20 g/L'ye yükseltilmesi CPE_{dl} değerini arttırdı ve n değerini düşürdü. Böylece kaplama yüzeyinde oluşan alt kalınlıktaki çift tabakanın gözenekli yapısından korozif iyonların difüzyonu kolaylaşmıştır.

6.3. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalara Akım Yoğunluğunun Etkisi

6.3.1. XRD analizleri

Akım yoğunluğunun Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yapısı üzerine etkisi Şekil 6.16'da XRD pikleri ile gösterilmektedir. Düzlemler yüzey merkezli kübik (fcc) nikel yapısındadır ve kaplamalardaki kristal düzlemler: $44,51^\circ$, $51,84^\circ$ ve $76,37^\circ$ 2θ açıları için sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemleri ile eşleşmektedir. TiN, XRD pikleri $37,16^\circ$, $42,79^\circ$ ve $61,62^\circ$ 2θ açıları için (111), (200) ve (220) düzlemleri ile tespit edilmiştir. TiN kübik yapısına karşılık gelen pikler literatürde elde edilen değerlere çok yakındır [293]. Ayrıca, ısıtılma işlem sonrası Ni_2B ve Ni_3B fazları gözlenmiştir. Ni kristallerinin baskın tercihli büyümesi (111) düzleminde görülmektedir. Akımlı kaplama prosesindeki akım yoğunluğu parametresinin değişmesiyle alaşım matrisindeki TiN partikül içeriğinin artışı (111) düzleminde Ni kristallerinin tercihli büyümesini teşvik ettiği söylenebilir. Şekil 6.16a.'da görüldüğü gibi kaplamanın akım yoğunluğu $4,5 \text{ A/dm}^2$ 'ye kadar çıktığında (220) ve (200) kırınım piklerinin yoğunluğu hafifçe azalırken (111) kırınım piki artmıştır. Ardından akım yoğunluğunun daha da artmasıyla (6 A/dm^2) azalır. Şekil 6.16b akım yoğunluğuna bağlı olarak 2θ açısında (111) piki için tepe kaymasını göstermektedir. $4,5 \text{ A/dm}^2$ ile üretilen kompozit kaplamada Ni (111) piki için yarı maksimumda (FWHM) tam genişlik, diğer kaplamalardan daha geniştir. Akım yoğunluğunun artmasıyla kaplamadaki partikül içeriğindeki artış kaplamadaki kristal boyutun azalmasına yol açan tepe genişlemesine neden olur.



Şekil 6.16. Farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) XRD modelleri ve (b) (111) düzleminden difraksiyon tepe genişlemesi.

Farklı akım yoğunlukları ile biriktirilen kompozit kaplamaların kristal boyutları ve en şiddetli pik olan (111) düzlemi için kafes bozulmaları Tablo 6.4.'te gösterilmiştir. Ni (111) düzleminin FWHM'sine göre kompozit kaplamanın kristal boyutu eşitlik 5.1'de verilen Debye-Scherrer denkleminde hesaplandı ve kafes bozulması eşitlik 5.3'te verilen denklem ile belirlendi. Ayrıca, eşitlik 5.4.'te verilen Williamson-Hall denklemi kullanılarak kaplamaların Ni-(111) düzlemi için kristal boyutları ve kafes gerilimleri hesaplanmıştır. Akım yoğunluğu arttırıldığında kaplamanın kristal boyutu önce azaldı sonra 6,0 A/dm² akım yoğunluğu ile üretilen kompozit kaplama için yükseldi. Bu, Mirzamohammadi ve ark. [294] tarafından bildirilen sonuçlarla uyumlu olan kristallerin çekirdeklenme alanlarını destekler ve mevcut kristallerin büyümesini engelleyerek Ni-B alaşım matrisinde birlikte biriken TiN partiküllerinin en yüksek içeriği ile açıklanabilir. Kaplamadaki TiN partikülleri kristal büyümesini engelleyerek yeni Ni çekirdeklenmesine olanak sağlamaktadır. Böylece uygun çekirdeklenme alanlarında artan çekirdeklenme hızı kristal boyutun azalmasını sağlamıştır. Ayrıca, Tablo 6.4.'te Williamson-Hall eşitliği ile hesaplanan kaplamaların kafes gerilim sonuçlarına göre 4,5 A/dm² akım yoğunluğunda biriktirilen kaplamadaki takviye partiküllerinin matristeki kafes gerilimini arttırdığı görülmektedir. Buna karşın, akım yoğunluğu 6,0 A/dm²'ye yükseltildiğinde hem TiN partikül konsantrasyonundaki azalma hem de kaplamada kümelenmiş partiküller Ni kristal kafesinin azalan iç gerilimi sonucu kristal boyutunun artmasına neden olmuştur [295].

Tablo 6.4. Farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların Debye-Scherrer ve Williamson-Hall ile hesaplanan nikel (111) düzlemi için kristal boyutları ve kafes bozulmaları

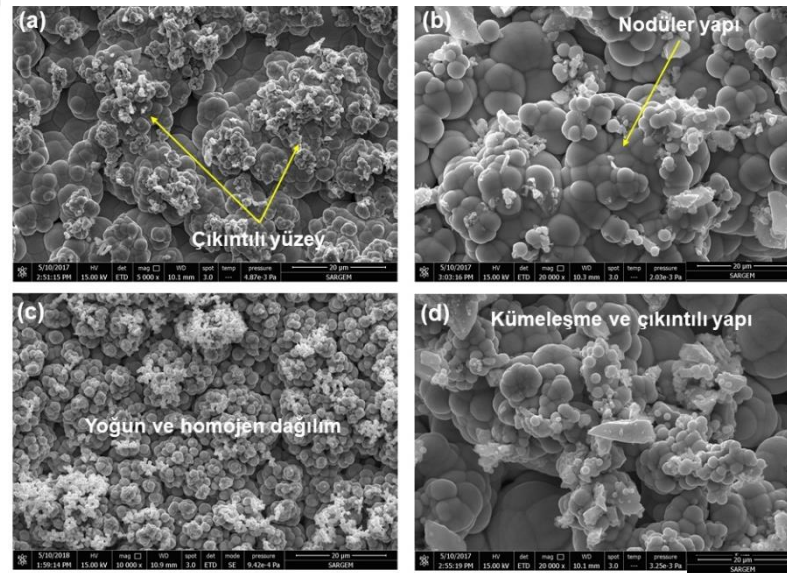
Kompozit kaplamalar	Debye-Scherrer		Williamson-Hall	
	Kristal boyut (nm)	Kafes bozulması (%)	Kristal boyut (nm)	Kafes gerilimi
B1	55	0,27	37	$1,83 \times 10^{-4}$
B2	47	0,31	23	$3,74 \times 10^{-4}$
B3	38	0,41	9	$7,15 \times 10^{-4}$
B4	51	0,35	28	$2,65 \times 10^{-4}$

Dislokasyonlara ve kafes bozulmasına bağlı düşük açılı tane sınırları kristal yapıda tane incilmesi ile ilişkilidir [296]. Akım yoğunluğu arttıkça Ni matrisinde negatif kafes bozulmaları meydana geldi. Partikül takviyeli MMK'lerde negatif kafes bozulması; kafes parametresi uyumsuzluğu, termal gerilmeler ve artık gerilme ile açıklanabilir [297]. XRD analizinde daha önce tartışıldığı gibi artan akım yoğunluğu ile kristal düzlemin (200) ve (220) yoğunluğu azalırken (111) düzleminin yoğunluğu arttı. Ni-B alaşım matrisine eklenen takviye partikülleri kimyasal bağından dolayı kafes genişlemesine veya daralmasına neden olabilir. Artan akım yoğunluğuna bağlı olarak TiN partikülleri Ni-B alaşım matrisinde nikelin kafes bozulmasını arttırdı. Kompozit malzemenin kafes bozulması alt tabaka ara-yüzü ve kaplama arasındaki kafes uyumsuzluğu ile açıklanmaktadır. Diğer bir neden belirli kaplama koşullarından kaynaklanan artık veya gerçek gerilmelerdir [298].

6.3.2. Yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve kesit analizi

Tablo 6.2.'de verilen parametrelere göre hazırlanan Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yüzey morfoloji görüntüleri Şekil 6.17.'de gösterilmiştir. Düşük akım yoğunluklarında üretilen B1 ve B2 numune yüzeyleri homojen olmayan bir şekilde dağıldığı ve Ni-B alaşım kaplamasının üzerine biriken partiküllerin çıkıntılı yapılar oluşturduğu Şekil 6.17a. ve Şekil 6.17b.'de görülmektedir. Bu sonuçlar, katot yüzeyine ulaşan TiN partiküllerinin düşük yüzey enerjisi ile ilişkilendirilebilir [299]. Buna karşın, akım yoğunluğu $4,5 \text{ A/dm}^2$ 'ye yükseltildiğinde katot yüzeyindeki çıkıntılar ve boşluklar azalmaktadır. Ayrıca, Şekil 6.17c.'de görüldüğü gibi kaplama yüzeyi diğer kaplamalara göre daha yoğundur ve TiN partikülleri kaplama yüzeyinde homojen bir

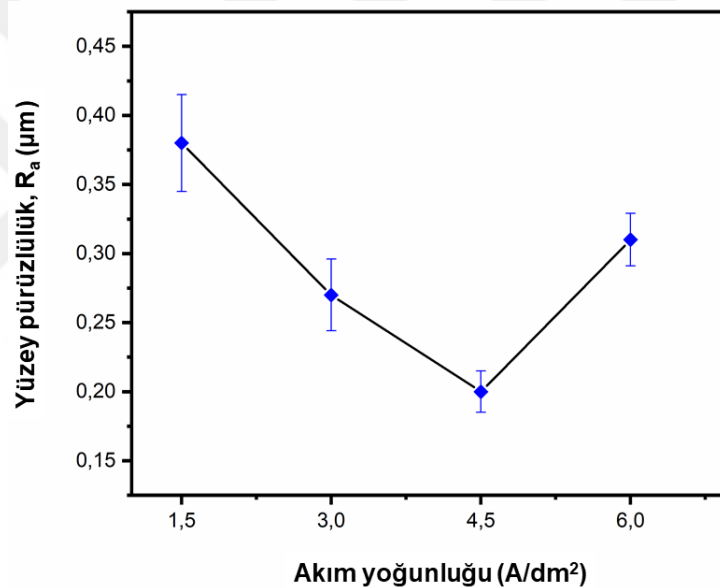
şekilde dağılmıştır. TiN partikülleri Ni-B alaşım matrisinin taneleri arasındaki ara-yüzeylere yerleşerek nodüler yapı üzerine muntazam bir şekilde adsorbe oldu ve böylece kaplama yüzeyinin çıkıntılı yapılarını azalttı [281]. Benzer şekilde Radwan ve ark. [300], partiküllerin nikel bazlı matrise dahil edilmesini katot yüzeyinde Van der Waals çekici kuvvetleriyle oluşan adsorpsiyon ile tanımlamış ve partiküllerin nikel iyonları ile bağlanmasını mekanik kilitleme olarak adlandırmıştır. Daha yüksek akım yoğunluklarında ($6,0 \text{ A/dm}^2$), metal iyonlarının katot yüzeyine doğru hareketi elektrik alan kuvvetindeki artış nedeniyle hızlanabilir ve bu da farklı biriktirme hızları nedeniyle kaba yüzey morfolojisinin ortaya çıkmasına neden olabilir. Partiküllerin hareketi desteklendiği için katot yüzeyine hareket eden partikül miktarı artar. Öte yandan, akım yoğunluğu yüksek bir bölgedeki nikel iyonlarının indirgenme oranı, TiN partiküllerinin çökeltme hızından daha yüksek olduğu için nikel matrisine katılan partikül miktarı azalmaktadır. Ayrıca, Şekil 6.17d.'de görüldüğü gibi kaplama yüzeyinde oluşan partiküllerin kümeleşmesi yüksek akım yoğunluğundaki TiN partiküllerinin zayıf dağılımı ile açıklanabilir [301].



Şekil 6.17. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yüzey morfolojileri: (a) $1,5 \text{ A/dm}^2$, (b) $3,0 \text{ A/dm}^2$, (c) $4,5 \text{ A/dm}^2$ ve (d) $6,0 \text{ A/dm}^2$.

Temassız bir yüzey profili kullanılarak ölçülen kompozit kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) değerleri Şekil 6.18.'de gösterilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ve yüzey morfolojisi kompozit kaplamaların farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak

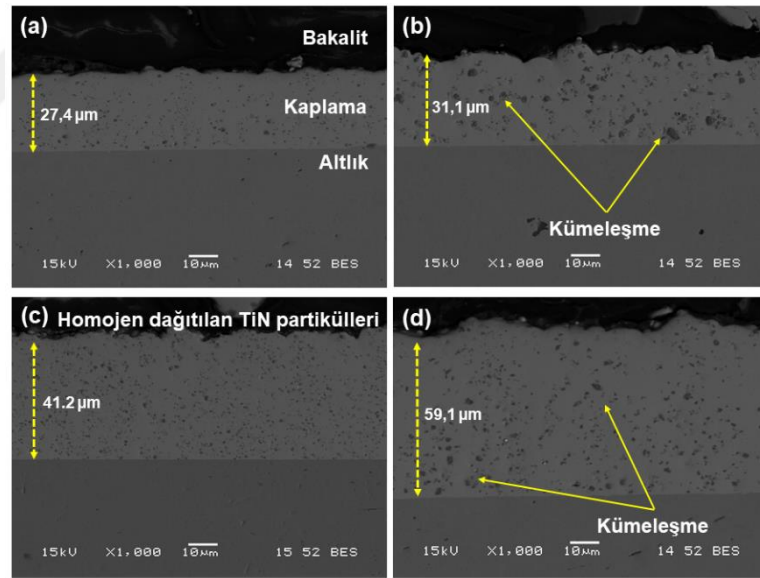
değişmiştir. Kaplamadaki akım yoğunluğunun artması ile artan TiN partikül içeriğindeki artış göz önüne alındığında matris içerisindeki seramik partikülleri eşit olarak dağıldı ve kaplama yüzeyinin pürüzlülüğü azaldı. Benzer şekilde Xu ve ark. [302], kompozit kaplamadaki partikül konsantrasyonunun artırılmasının kaplama yüzeyini daha pürüzsüz hale getirdiğini açıklamışlardır. Yoğun yüzey ve ince taneli yapı elde etmenin nedeni heterojen çekirdeklenme etkisine bağlanmıştır. Bu durum, nikel matrisi üzerinde daha fazla çekirdeklenme bölgesinin $4,5 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda mevcut olduğu ve pürüzlülüğün $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ 'ye düşmesiyle açıklanabilir. Bununla birlikte, akım yoğunluğundaki daha fazla artış ($6,0 \text{ A/dm}^2$), pürüzlü yüzeyin $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ 'den $0,32 \text{ }\mu\text{m}$ 'ye çıkmasına neden oldu.



Şekil 6.18. TiN takviyeli Ni-B kompozit kaplamaların farklı akım yoğunluklarındaki yüzey pürüzlülük değerleri.

Farklı akım yoğunluklarında üretilen kompozit kaplamaların kesitsel SEM görüntüleri Şekil 6.19.'da gösterilmiştir. Tüm kompozit kaplamalarda altlık/kaplama arayüzünün çatlaksız bir yapıya sahip olduğu ve biriktirme sırasında iyi bir yapışma sağlandığını görülmektedir. Sonuçlar, Ni-B alaşım matrisine dahil olan seramik partikül miktarının ve kaplama kalınlığının akım yoğunluğundan büyük ölçüde etkilendiğini ortaya koymaktadır. Literatürde akımlı kaplama işleminin erken aşamalarında katot üzerindeki metalik iyonların yüksek oranda indirgenmesinin kaplama kalınlığını ve partikül içeriğini etkilediği belirtilmiştir [303]. Akım

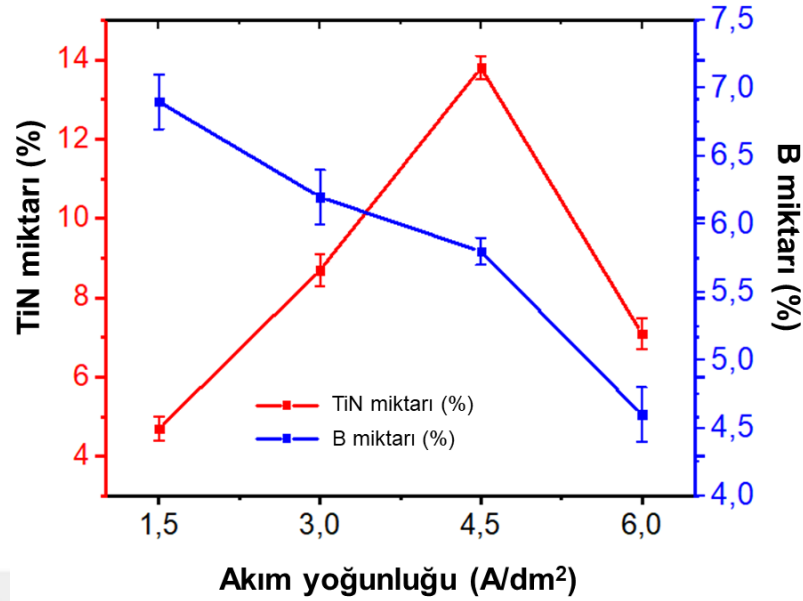
yoğunluğu artışına bağlı olarak artan kaplama kalınlığı dikkate alındığında, yüksek akım yoğunluğunda katot yüzeyine hızla taşınan TiN partikülleri (iyonlarla çevrili) Ni-B alaşım kaplamanın kalınlığının artmasına neden olur. Şekil 6.19a. ve Şekil 6.19b.'de düşük akım yoğunluklarında Ni-B alaşım matrisine katılan TiN partikül içeriğinin düşük olduğu ve kaplama kalınlığının sırasıyla 1,5 A/dm² ve 3,0 A/dm² akım yoğunluklarında ~27,3 µm ve ~31,1 µm olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, düşük akım yoğunluklarında katot yüzeyine ulaşan metalik iyonların yavaş hareketi olabilir. 4,5 A/dm² akım yoğunluğunda biriktirilen kompozit kaplamanın enine kesit görüntüsünde (Şekil 6.19c.) TiN partiküllerinin diğer kaplamalara göre daha homojen bir şekilde dağıldığı ve kaplama kalınlığının ~41,2 µm'ye arttığı görülmektedir. Şekil 6.19d.'de ise 6,0 A/dm² akım yoğunluğundaki birikme koşulunda kalınlık artışına rağmen TiN partiküllerinin kaplama içinde düzensiz dağıldığı ve kümeleştiği görülmektedir.



Şekil 6.19. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların kesitsel SEM mikro-grafları: (a) 1,5 A/dm², (b) 3,0 A/dm², (c) 4,5 A/dm² ve (d) 6,0 A/dm².

Şekil 6.20. Ni-B alaşım matrisinde akım yoğunluğuna karşı TiN partikül ve B miktarını göstermektedir. Alaşım matrisindeki TiN miktarı akım yoğunluğunun 1,5 A/dm²'den 4,5 A/dm²'ye çıkarılmasıyla artarken akım yoğunluğu 4,5 A/dm²'nin üzerine çıktığında azalmıştır. Şekil 6.19.'daki kesit görüntüleri ile ilişkilendirildiğinde, akım yoğunluğundaki artış Ni-B-TiN kompozit kaplamaların birikme oranını arttırdığı

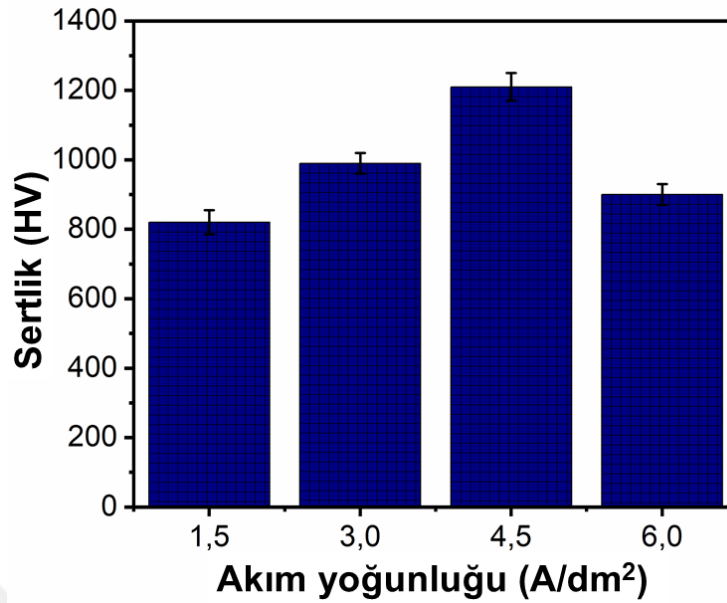
sonucuna varılabilir. Zhou ve ark. [304] tarafından da bildirildiği üzere katot yüzeyine adsorbe edilen partiküller çekirdeklenme merkezi olarak kaplamadaki birikme hızının artışı ile artar ve böylece kaplama kalınlığını da arttırır. Bilindiği gibi metal iyonları ile çevrili partiküllerin altlık yüzeyine birikmesi ve metal iyonlarının katot yüzeyine indirgenmesi elektrolit içindeki partikül taşınmasına bağlıdır [132]. Bu nedenle, düşük akım yoğunluklarında TiN partiküllerinde azalma yerine Ni ve B elementlerinin çökmesi katot yüzeyinde yüksek metal matris oluşumu ile açıklanabilir. Kompozit kaplamadaki partikül içeriğinin azalmasının bir başka nedeni, yüksek akım yoğunluğunda TiN partiküllerinin difüzyon hızından daha yüksek nikel iyonlarının birikme hızına bağlı olabilir. Bununla birlikte, akımlı kaplama sırasında artan akım yoğunluğu ile katot yüzeyine hareket eden iyon transferi arttıkça Ni iyonlarının indirgeme oranı artar. Alizadeh ve Cheshmpish [305], yüksek akım yoğunluklarında kaplamaya katılan partikül içeriğinin, metal iyonlarının indirgenme oranını arttırdığı ve yüksek akım yoğunluklarında partikül birikiminin düşük akım yoğunluklarına kıyasla daha az olduğunu açıklamışlardır. Ni-B-TiN kompozit kaplamalarda akım yoğunluğunun artmasıyla alaşım matrisindeki B miktarının azaldığı görülmüştür. Akım yoğunluğu $4,5 \text{ A/dm}^2$ 'ye yükseltildiğinde elektroforetik itme kuvveti etkisi kompozit kaplamadaki TiN partikül içeriği arttırdı ve böylece B iyonlarının Ni iyonları ile çökmesi sınırlandı. Akım yoğunluğu daha fazla arttırıldığında ($6,0 \text{ A/dm}^2$) elektrolit içindeki TiN partikülleri yüksek akım yoğunluğunun etkisiyle daha fazla etkileşime girdiler ve kümeleşme oluşturmaları kolaylaştı. Sonuç olarak, kaplamaya katılan daha büyük boyutlu TiN partikülleri B iyonlarının birikmesini engellemiştir. Benzer şekilde Mehr ve ark. [306] partikül takviyeli Ni-B kompozit kaplamada akım yoğunluğunun artmasıyla matris alaşımındaki bor içeriğinin azaldığını belirtmişlerdir.



Şekil 6.20. Akım yoğunluğuna bağlı olarak kaplamadaki TiN ve B miktarının değişimi.

6.3.3. Nano-mekanik analizler

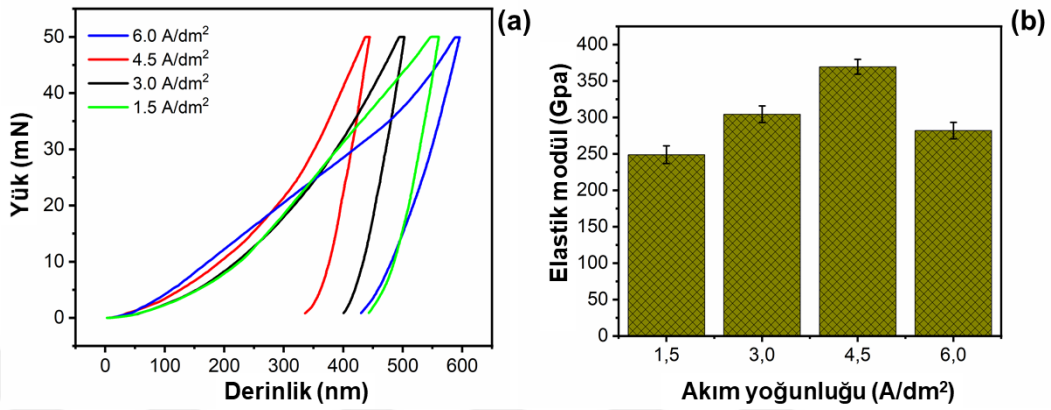
Farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların sertlik değerleri Şekil 6.21.'de gösterilmiştir. Akım yoğunluğu $4,5 \text{ A/dm}^2$ 'ye yükseltildiğinde gözlenen sertlikteki artış, akım yoğunluğunun $6,0 \text{ A/dm}^2$ 'ye artırılmasıyla azaldı. Örneğin, $1,5 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda biriktirilen kaplamanın sertlik değeri $\sim 800 \text{ HV}$ iken, akım yoğunluğu $4,5 \text{ A/dm}^2$ 'ye çıkarıldığında kompozit kaplamanın sertliği yaklaşık %56,8 artarak $\sim 1210 \text{ HV}$ değerine ulaşmıştır. Kaplama sertliğindeki artış alaşım matrisindeki seramik partikül artışı ve bor içeriği ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, sertlikteki artış seramik partiküllerin dislokasyon hareketini engellemesi ve plastik deformasyona karşı dirence katkıda bulunması ile açıklanabilir. Literatürde, kaplama sertliğindeki artış matris tane inceltme (Hall-Petch) ve takviye fazı sertleştirme (Orowan) mekanizmaları ile açıklanmıştır [302]. Ayrıca, kompozit kaplamada yüksek oranda dağıtılmış TiN partiküller arasındaki mesafe azaldığından, mevcut kristallerin büyümesi ve dislokasyon hareketi önlenmiştir [307]. Tao ve ark. [267] Ni-B kaplama sertliğinin katı çözeltili takviyesi ve ince tane güçlendirme etkileri ile arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca, kaplama sertliğindeki artışın ısıtılma sonrası oluşan sert Ni_3B fazlarının oluşumuyla ilgili olduğunu açıklamışlardır.



Şekil 6.21. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların sertlik değerleri.

Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen kompozit kaplamalarda nano-indentasyon tekniği kullanılarak elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri Şekil 6.22a'da gösterilmiştir. Nano-indentasyon eğrilerinde eğilmenin olmaması kaplamaların çatlaksız olduğunu kanıtlamaktadır. Elde edilen sonuçlara göre 1,5 A/dm² akım yoğunluğunda biriktirilen kaplamanın nano-indentasyon eğrisinin diğer kaplamalara göre daha yüksek penetrasyon derinliğine sahip olması düşük takviye partikül içeriğinden dolayı daha yumuşak olduğunu göstermektedir. Akım yoğunluğunun 4,5 A/dm²'ye artmasıyla kaplamadaki partiküllerin girintiye karşı direnci arttığından girinti penetrasyon derinliği ~330 nm'ye düştü ve dolayısıyla kaplamanın mekanik özelliklerini arttığı söylenebilir. Ayrıca, yükleme esnasında harcanan enerjiden sonra maksimum 50 mN'da kazanılan elastik enerji incelendiğinde kaplamadaki tane incelme ve dispersiyon sertleşmesi sonucu kaplama sertliğinin arttığı belirtilebilir. 6,0 A/dm²'de, girinti derinliği 4,5 A/dm²'ye kıyasla 1,5 kattan fazla arttı ve ~440 nm'ye ulaştı. Şekil 6.22b.'de gösterilen nano-indentasyon testlerinden elde edilen elastik modül sonuçlarına göre kaplamanın elastik modülü akım yoğunluğunun artmasıyla 370 GPa'ya kadar yükseldi. Daha sonra akım yoğunluğu 4,5 A/dm²'den 6,0 A/dm²'ye arttırıldığında elastik modül 280 GPa değerine düşmüştür. Bilindiği gibi sert malzemeler yükleme sırasında daha az plastik deformasyona uğrarken yumuşak malzemeler daha büyük plastik deformasyona maruz kalır [308]. Buna göre, sert Ni-

B-TiN kompozit kaplamanın yüksek elastik gelişimi, akımlı kaplama parametresindeki akım yoğunluğu ile kaplamadaki TiN partikül miktarı artışa bağlanabilir.

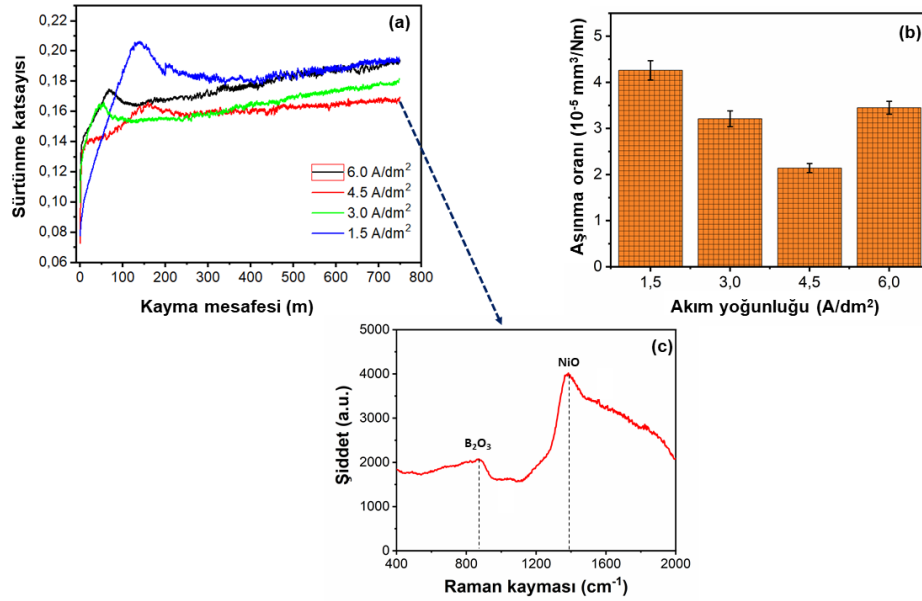


Şekil 6.22. Farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) elastik modül ve (b) yük-derinlik eğrileri.

6.3.4. Triboloji analizleri

Çelik alt tabaka üzerine biriktirilen ısıtılmış Ni-B-TiN kompozit kaplamaların tribolojik özellikleri kuru kayma aşınma testleri ile gerçekleştirilmiş olup kaplama üzerindeki etkilerini açıklayan sürtünme katsayısı değerleri ve aşınma oranları Şekil 6.23'te gösterilmiştir. Sürtünme katsayısı değerleri akım yoğunluğundaki artışla 0,16'dan 0,20'ye yükselmiştir. 3,0 A/dm²'de hazırlanan Ni-B-TiN kompozit kaplamanın sürtünme katsayısı, 1,5 A/dm²'de biriktirilen kaplamaya göre önemli ölçüde azaldı. Kompozit kaplamalar karşılaştırıldığında 4,5 A/dm²'de biriktirilen kaplamanın 0,16 olan sürtünme katsayı değeri diğer kaplamalara göre sırasıyla yaklaşık %6, %18 ve %25 daha düşük olduğu gözlenmiştir. 4,5 A/dm²'de biriken kaplamanın düşük sürtünme katsayısı, aşınma sırasında yükü taşıyan TiN partiküllerinin Ni-B alaşım matrisinde homojen olarak dağılması ve partiküller arasındaki mesafenin azalmasıyla açıklanabilir [309]. Daha yüksek akım yoğunluğunda (6,0 A/dm²) artan sürtünme katsayısı kaplamadaki düşük TiN partikül içeriğine ve dolayısıyla kaplamadaki düşük sertliğe bağlanabilir. Şekil 6.23b'da görüldüğü gibi Ni-B-TiN kompozit kaplamanın aşınma oranı ilk olarak akım yoğunluğunun 1,5 A/dm²'den 4,5 A/dm²'ye yükselmesiyle azalırken akım

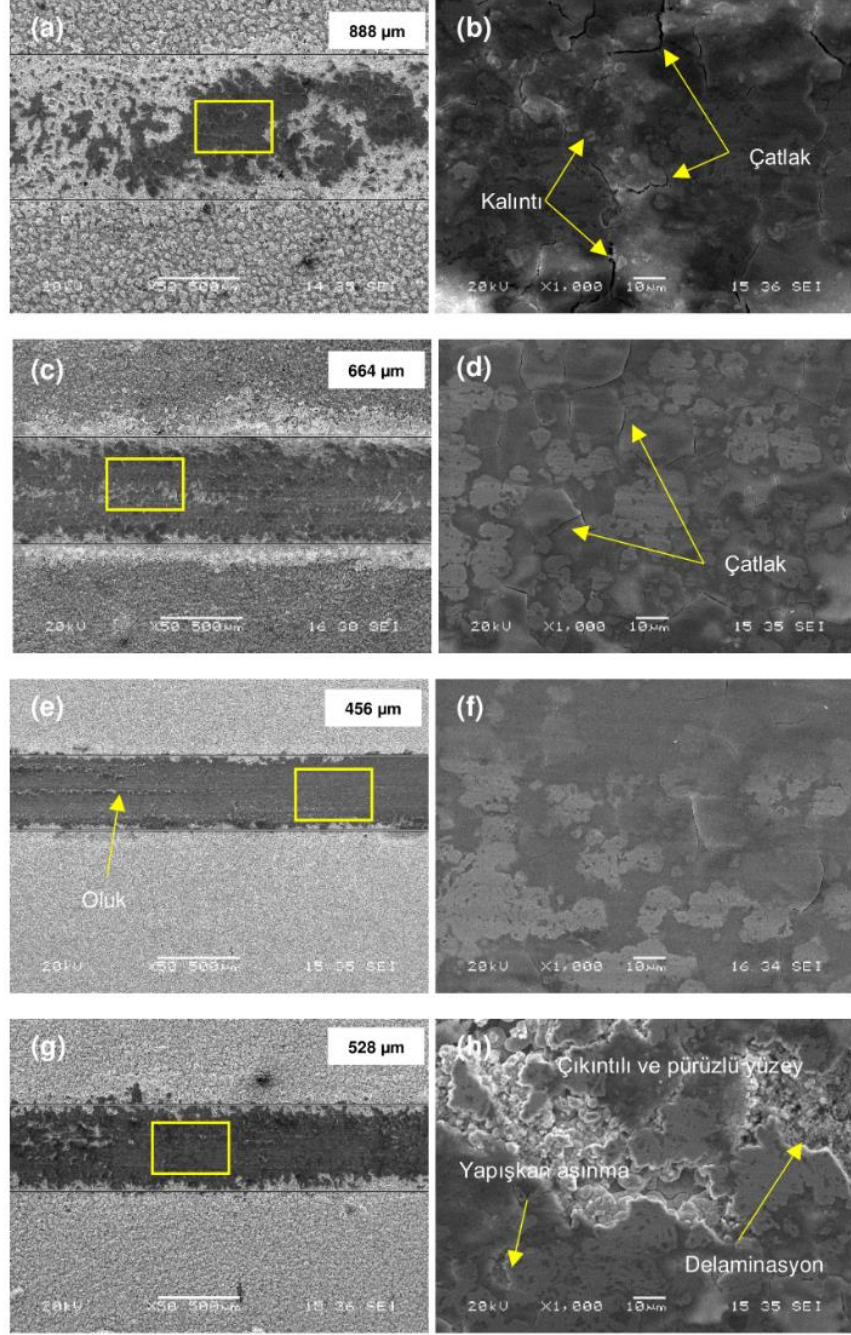
yoğunluğunun $6,0 \text{ A/dm}^2$ 'ye yükselmesiyle kaplamanın aşınma oranında artış gözlemlendi. Örneğin, $3,0 \text{ A/dm}^2$ 'de biriktirilen kaplamanın aşınma oranı ($3,21 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) ile karşılaştırıldığında, $1,5 \text{ A/dm}^2$ 'de üretilen kaplamanın aşınma oranı $4,26 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Akım yoğunluğu $4,5 \text{ A/dm}^2$ 'ye yükseltildiğinde, kaplamanın aşınma oranı $1,5 \text{ A/dm}^2$ 'de biriktirilen kaplamadan neredeyse iki kat daha düşüktür ($2,14 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$). Wasekar ve ark. [239], kompozit kaplamadaki partikül içeriğinin kaplamanın aşınma oranını etkilediğini bildirmişlerdir. Buna göre, Ni-B-TiN kompozit kaplamadaki azalan aşınma oranı, alaşım matrisindeki seramik partikül içeriğini artışıyla artan sertliğe bağlanabilir. Ayrıca, aşınma oranındaki azalma kaplama yüzeyine adsorbe olan TiN partiküllerinin kaplama tabakası/karşıt yüzey arasındaki temas alanını azaltmasıyla açıklanabilir. Bunlara ilaveten, Şekil 6.19.'da gösterilen kompozit kaplamanın enine kesit görünümündeki partiküllerin yakınlığı aşınma sırasında yükün eşit taşınmasına atfedilebilir. Kaplama prosesindeki akım yoğunluğu daha da arttığında, artan elektroforetik kuvvet nedeniyle partiküller alaşım matrisinde üst üste toplanır. Böylece $6,0 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda, aşındırıcı yüzey ile kaplama arasındaki teması azaltmak için yeterli partikülün olmaması kaplamanın aşınma oranı $3,45 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 'ye yükselmiştir. Sonuç olarak, Ni-B alaşım matrisindeki TiN partikülleri literatürde Archard ilişkisi ile belirtilen sertlik/aşınma oranı ilişkisine paralel olarak kompozit kaplamanın sertliğini arttırmış ve kaplamanın aşınma oranını azaltmıştır [305]. Ayrıca, $4,5 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda üretilen kaplamanın aşınma testi sonrası aşınma izi bölgesinden alınan Raman spektrumları Şekil 6.23c'de gösterilmiştir. Numunenin aşınma izi bölgesinde B_2O_3 (886 cm^{-1}) ve NiO (1385 cm^{-1}) bantlarının olduğu görülmektedir. Aşınma esnasında kaplamadan ayrılan nikel ve bor atomlarının sürtünme ile oluşturdukları oksitli tabakalar kaplama ile aşındırıcı yüzey arasında bariyer oluşturarak kaplamanın sürtünme katsayısı değerini azalttığı söylenebilir.



Şekil 6.23. Farklı akım yoğunluğu ile kaplanan kompozit kaplamaların (a) sürtünme katsayısı, (b) aşınma oranı üzerindeki etkisi ve (c) 4,5 A/dm² akım yoğunluğunda üretilen kaplamanın raman analizi.

Şekil 6.24. farklı akım yoğunlukları ile üretilen kompozit kaplamaların düşük ve yüksek büyütme aşınmış yüzeylerini göstermektedir. Şekil 6.24.'te (a-c-e-g) düşük büyütme aşınmış yüzeylerde görüldüğü gibi akım yoğunluğu 1,5 A/dm²'den 4,5 A/dm²'ye yükseltildiğinde aşınma iz genişliği sürekli olarak azaldı ancak 4,5 A/dm²'den 6,0 A/dm²'ye artırıldığında kümeleşmiş seramik partiküller nedeniyle aşınma iz genişliğinde artış gözlemlendi. Örneğin, 1,5 A/dm²'de kaplamanın düşük sertliği ve kaplama yüzeyinde partikül birikimlerinin zayıf adsorpsiyonu nedeniyle kaplamanın aşınma iz genişliği 3,0 A/dm²'de biriken kaplamaya kıyasla daha geniş olduğu görülmektedir. Şekil 6.24e'de görüldüğü gibi akım yoğunluğunun 4,5 A/dm²'ye yükseltildiğinde kaplamanın aşınma iz genişliği (456 µm) diğer kaplamalardan daha dardır. Bu, kaplama yüzeyinde sert özelliklere ve dolayısıyla kaplama yüzeyinde düşük düzensizliklere sahip TiN partiküllerinin homojen adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Yüksek büyütme aşınma yüzeyleri incelendiğinde (Şekil 6.24. (b-d-f-h)) 1,5 A/dm² ile kaplanan kompozit kaplama için aşınma testi sırasında yüzeyde yüksek kesme gerilimi bulunduğundan, aşınan yüzeylerde mikro çatlaklar gözlemlenir ve bu yapışkan aşınmasının tipik pürüzlü görünümünü ve yorulma aşınma çatlaklarını gösterir [39]. Uygulanan akım yoğunluğu 3,0 A/dm²'ye yükseltildiğinde Şekil 6.24d.'de görüldüğü gibi mikro-çatlaklar önemli ölçüde azaldı ve ada benzeri tabakalar gözlemlendi. Ancak, akım yoğunluğu 4,5 A/dm²'ye artırıldığında

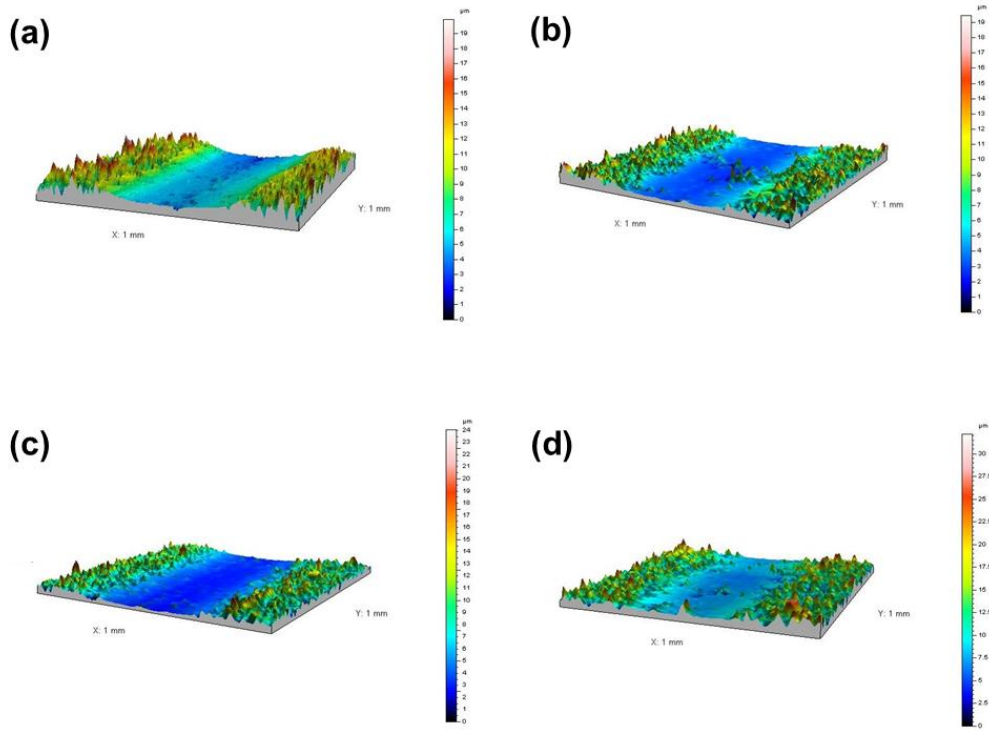
aşınmış yüzeyde pürüzsüz bir tabaka ve küçük pullar görülmektedir. Ayrıca, kompozit kaplama için aşınmış yüzeyde çatlak oluşumu minimum düzeyde görünmektedir. Bu nedenle, alaşım matrisine eklenen partikül miktarını arttıran akım yoğunluğu ile dislokasyon hareketi önledi ve Ni-B alaşım matrisinin plastik deformasyon direnci ve yük taşıma kapasitesinde artış olduğu sonucuna varılmıştır [304]. 6,0 A/dm²'de biriken kompozit kaplama için, yüksek plastik deformasyon nedeniyle aşınmış yüzeyde gösterilen aşınma izlerinden kaynaklanan mikro-çatlak ve dökülme gözlenmektedir. Bu nedenle, aşınmış yüzeyde oluşan çatlaklar ara-yüzey boyunca büyüyecek ve daha sonra delaminasyona yol açacaktır. Bu hem düşük miktarda TiN partikülü hem de kaplamada yüksek akım yoğunluğunda ciddi partikül kümeleşmesine atfedilebilir. Daha önce de belirtildiği gibi 6,0 A/dm²'de biriktirilen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü yüksektir. Böylece, yüksek yüzey pürüzlülüğünün ve yüksek kesmenin neden olduğu yerel plastik deformasyon bir diğer önemli neden olduğu düşünülmektedir. Böylelikle, Ni-B alaşım matrisine katılan partiküllerin miktarındaki azalma nedeniyle oluşan yüksek plastik deformasyon ve kaplamanın ayrılması, alaşım matris ve seramik partikülleri arasındaki zayıf ara-yüzey bağlarının aşınma oranında artışa neden olduğu belirtilebilir.



Şekil 6.24. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamalar için düşük ve yüksek büyütmeli SEM aşınma izleri: (a-b) 1,5 A/dm², (c-d) 3,0 A/dm², (e-f) 4,5 A/dm², (g-h) 6,0 A/dm².

Kompozit kaplamaların aşınmış yüzeylerinin aşınma mekanizmaları üzerindeki etkisi 3D profilometre ile analiz edilmiştir. Kompozit kaplamalar için 3D profilometre sonuçları Şekil 6.25.'te gösterilmiştir. Düşük akım yoğunluğundaki (1,5 A/dm²) yüzey pürüzlülüğü akım yoğunluğu 3,0 A/dm² olan kaplama ile kıyaslandığında azalma eğilimi göstermektedir. Akım yoğunluğu 4,5 A/dm²'ye çıkarıldığında matristeki

partikül içeriğinin artması nedeniyle aşınma yüzey pürüzlülüğünün azaldığı görülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi Ni-B kaplama sırasında birlikte biriken yüksek partikül içeriği nedeniyle daha pürüzsüz yüzeyler elde edildi. Biriktirilen katmandaki yüksek partikül içeriği matrisin yüksek çekirdeklenmeye ve düşük kristal büyüme oranına yol açarak yoğun ve düşük yüzey pürüzlülüğü yapısının ortaya çıkmasına neden olur. 4,5 A/dm²'de biriktirilen kaplamanın 1,5 A/dm², 3,0 A/dm² ve 6,0 A/dm²'de üretilen kaplamalara kıyasla çok pürüzsüz yüzeyler sergilediği sonucuna varılmıştır. Böylece, aşınma yüzeyindeki yüzey hasarının ve plastik deformasyonun azaldığı söylenebilir [276]. Şekil 6.25d.'den görülebileceği gibi 6,0 A/dm²'de biriktirilen kaplamada ciddi yüzey hasarının meydana geldiğini gösteren çok pürüzlü bir yüzey vardır.

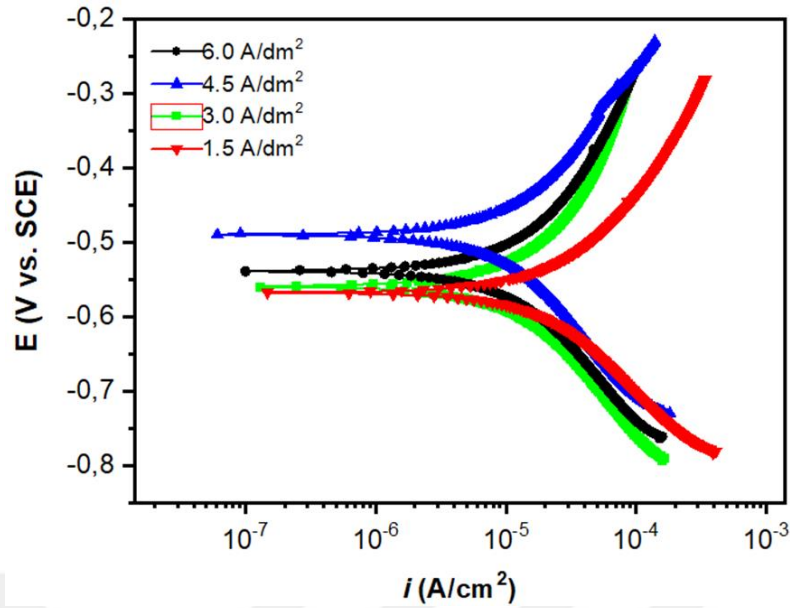


Şekil 6.25. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların 3D profilometre sonuçları: (a) 1,5 A/dm², (b) 3,0 A/dm², (c) 4,5 A/dm², (d) 6,0 A/dm².

6.3.5. Elektrokimyasal analizler

Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların korozyon davranışları, Tafel eğrileri ve EIS ölçümleri ile analiz edilmiştir. Şekil 6.26., 1 saat

boyunca ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini gösterir. Tafel yöntemi ile hesaplanan E_{corr} , i_{corr} ve r_{corr} değerleri Tablo 6.5.'te sunulmuştur. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri incelendiğinde kaplamanın akım yoğunluğu $4,5 \text{ A/dm}^2$ kaplaması için E_{corr} değeri pozitif yöne kayarken ve i_{corr} değeri de $1,1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 'ye düşmüştür. Ayrıca, eşitlik 6.1'e göre hesaplanan en düşük korozyon hızı $4,5 \text{ A/dm}^2$ kaplamasında elde edilmiştir. Xu ve ark. [302] nikel matris içinde homojen olarak dağılmış seramik partiküllerin kaplama ile korozi ortam arasında fiziksel bir bariyer oluşturarak korozyonu önleyebileceği belirtilmiştir. Buna göre, TiN partikülleri kaplama yapısındaki gözenek ve boşluk gibi kusurları doldurarak korozi ortamdan iyon difüzyonunu engelleyebilir. Ayrıca, Ni-B alaşım matrisinde dağılan takviye partiküller nikelin çözünmesini engelleyen yoğun kompozit yapıyı oluşturan çekirdeklenme bölgelerinin artmasına neden olur. Bu nedenle, kompozit kaplama korozyona karşı yüksek direnç gösterir. [310]. Akım yoğunluğu $6,0 \text{ A/dm}^2$ 'ye yükseltildiğinde i_{corr} değeri $2,9 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 'ye yükseldi. Böylece, yüksek akım yoğunluğunda biriken kompozit kaplamadaki TiN partikülleri kaplama yüzeyinde fiziksel bir bariyer oluşturamadığından anodik çözünmeyi ve korozyonu önlemek için yetersiz kalmıştır. Elde edilen sonuçlar; banyonun kimyasal bileşimi, matrisin kristal boyutu ve matristeki TiN partikül dağılımı, Ni-B-TiN kompozit kaplamanın korozyon direncini etkilediğini göstermektedir [311].



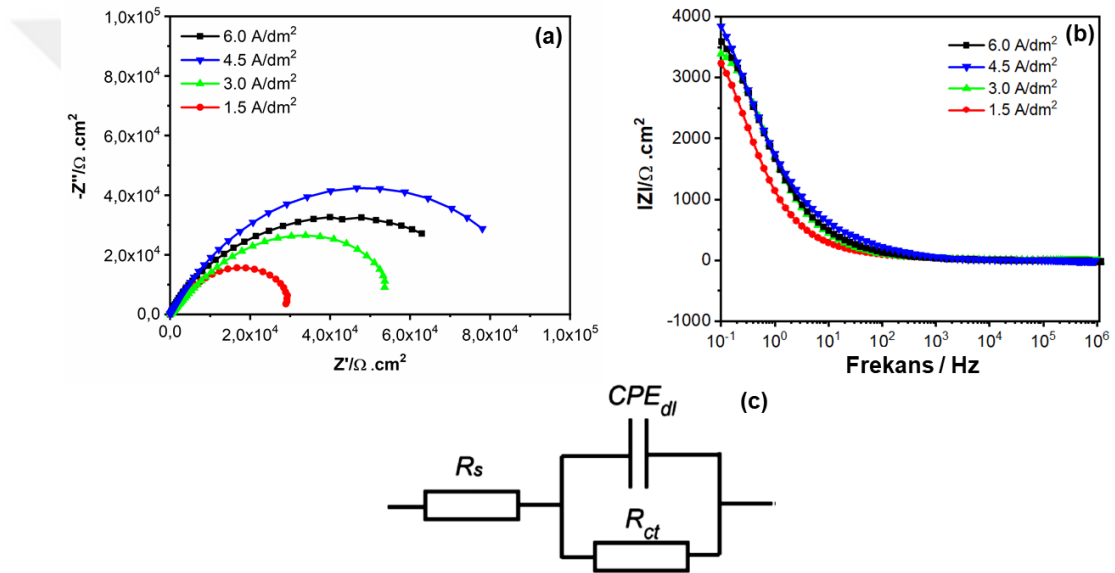
Şekil 6.26. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların farklı akım yoğunluklarındaki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Tablo 6.5. Farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların elektrokimyasal korozyon verileri.

Akım yoğunluğu (A/dm ²)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	r_{corr} (mm.y ⁻¹)
1,5	$1,7 \times 10^{-5}$	-0,565	0,0670
3,0	$3,6 \times 10^{-5}$	-0,551	0,0391
4,5	$1,1 \times 10^{-6}$	-0,492	0,0013
6,0	$2,9 \times 10^{-5}$	-0,543	0,0207

Şekil 6.27.'de gösterilen Nyquist ve Bode grafikleri kompozit kaplamaların korozyon yeteneklerini daha detaylı incelemek için analiz edildi. Farklı yarı dairesel Nyquist grafiklerinin yarıçapı kompozit kaplamaların polarizasyon direncini ve daha büyük yarıçaplı korozyon önleme kapasitesini açıklar [50]. Şekil 6.27a.'de görüldüğü gibi en büyük yarı dairesinin yarıçapı 4,5 A/dm²'de biriktirilen kaplamada elde edilmiştir. Kaplama yüzeyine eşit olarak dağılan TiN partikülleri Cl⁻ iyonun aşındırıcı ortamdan kaplamaya geçişini önleyen bir katman oluşturarak kaplamanın korozyon direncini artırır [312]. Ancak, akım yoğunluğu 6,0 A/dm²'ye arttırıldığında azalan yarıçap sonucunda, kaplamadaki taneciklerin büyüme hızı arttı ve malzeme yüzeyinde oluşan gözenekli yapının yayılması ile malzemenin korozyon direnci azaldı [313]. Şekil 7.27b.'deki Bode-Z grafiklerinde görüldüğü gibi 4,5 A/dm² ile biriktirilen kaplamada 0,01 Hz'de maksimum |Z| değeri elde edilmiştir. Korozi ortamındaki iyonların alt

tabakaya ulaşması engellenebildiğinden $4,5 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğuna sahip kaplamanın korozyon direnci diğer kaplamalardan daha iyidir. Aynı daldırma süresinde test edilen diğer kaplamaların daha gözenekli bir yapıya sahip olması korozyon önleme kapasitelerinin daha zayıf olduğunu göstermektedir. Bode grafikleri kompozit kaplamanın optimum akım yoğunluğunun anti-korozyon etkisini doğrulamaktadır. Şekil 6.27c.'deki elektrik eşdeğer devreleri empedans diyagramı ile gösterilen tek zamanlı sabit model olan korozyon parametrelerini hesaplamak için kullanılmıştır. Empedans eğrisinin göreceli yarıçapı korozyon direncini tanımlamak için kullanılabilir [48].



Şekil 6.27. Ağırlıkça %3,5 NaCl sulu çözeltide elektrikleştirilmiş farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) Nyquist grafikleri, (b) Bode grafikleri ve (c) eşdeğer elektrik devresi modeli.

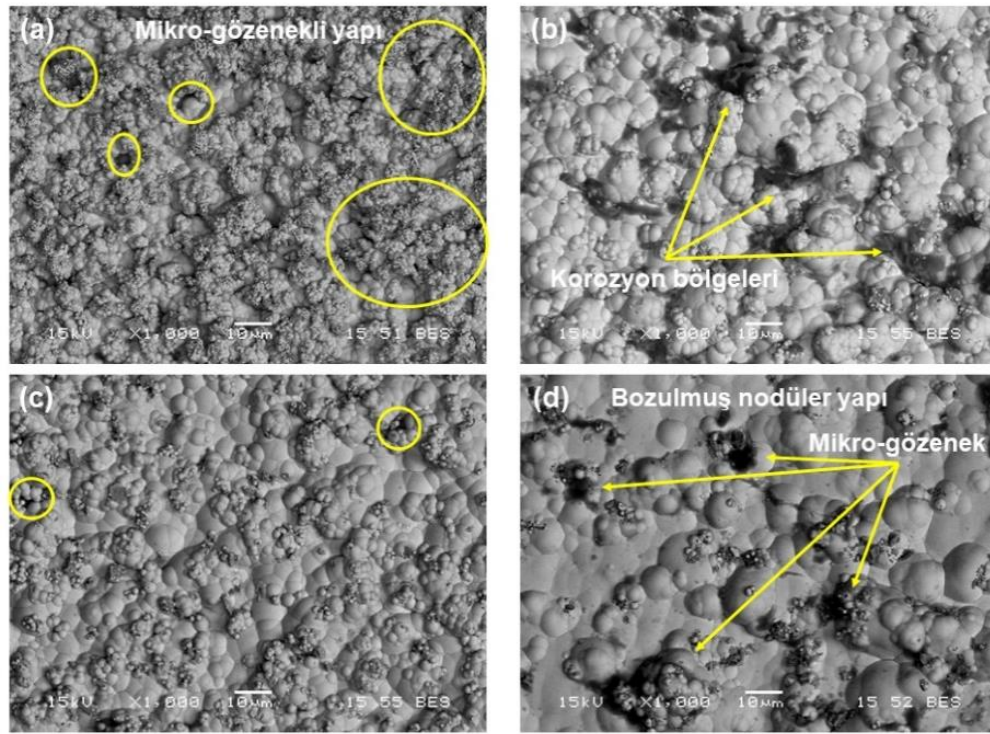
1 saat boyunca ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların korozyon parametreleri Tablo 6.6.'da verilmiştir. Kaplama çözeltisinde artan akım yoğunluğu ($4,5 \text{ A/dm}^2$ 'ye kadar) ile kaplamanın R_s ve R_{ct} değerleri artarken CPE_{dl} değerleri azaldı. Kaplamaların korozif ortama karşı koruyucu yeteneklerini değerlendirmek için R_{ct} 'nin difüzyon inhibisyonu değerlendirilmiştir. Akım yoğunluğu $4,5 \text{ A/dm}^2$ 'ye yükseltildiğinde kaplamanın anti-korozyon kapasitesini ölçen R_{ct} ve R_s değerleri maksimuma ulaştı. Kaplama işleminde akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte TiN partikülleri kaplama yüzeyindeki aktif yerlerde birikerek kaplamanın korozyona karşı korumasını iyileştirmiştir. Öte yandan,

düşük yüzey pürüzlülüğü ve homojen partikül dağılımı nedeniyle çift katmanlı sabit faz elementinin (CPE_{dl}) azalması partiküllerin kaplama yüzeyinde bir bariyer tabakası oluşturduğuna işaret etmektedir. Buna karşın, kaplama yüzeyindeki yüksek pürüzlülük aşındırıcı ortam ile kaplamadaki ara-yüzey temas alanını genişlettiğinden aşındırıcı iyonların alt tabakaya geçişi kolaylaşabilir.

Tablo 6.6. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların eşdeğer parametreleri.

Ni-B-TiN	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} ($\mu F/cm^2$)	n-değeri
1,5 A/dm ²	5,83	28,66	96,92	0,856
3,0 A/dm ²	6,13	36,47	72,63	0,871
4,5 A/dm ²	7,92	49,48	64,51	0,932
6,0 A/dm ²	6,54	38,65	70,62	0,908

Ni-B-TiN kompozit kaplamaların korozyon testlerinden sonraki yüzey morfolojileri incelenmiş olup Şekil 6.28.'de gösterilmiştir. Aşındırıcı ortamdan kaplama yüzeyindeki mikro-gözenek gibi kusurlara yayılan iyonlar korozyona neden olur [245]. Kaplama işleminde artan akım yoğunluğu ile kaplama yüzeyindeki korozyon kusurları azalmıştır. Düşük akım yoğunluklarında biriktirilen kaplamaların yüzeylerindeki mikro-gözeneklere nüfuz eden iyonlar kaplamanın korozyon direncini azaltmıştır. 4,5 A/dm² ile biriktirilen kaplama yüzeyinde korozyon oluşumları görülse de mikro-yapının nispeten değişmemiş olduğu ve korozif ortamın kaplama yüzeyinde tahribata neden olmadığı görülmektedir. 4,5 A/dm² akım yoğunluğunda biriken TiN partikülleri fiziksel bir bariyer görevi gördü ve korozif iyonların kaplamaya difüzyonunu sınırladı. Ayrıca, TiN partiküllerinin korozyon kusurlarını önleyerek kompozit kaplamanın anti-korozyon kapasitesini geliştirdiği de dikkate alınabilir. Daha yüksek akım yoğunluğunda biriken kaplamadaki azalan partikül içeriği kaplama yüzeyindeki boşlukları dolduramadığı ve korozyon deliklerinin genişlemesini önleyememesi kaplamanın korozyon direncinin azalması ile ilişkilendirilebilir.



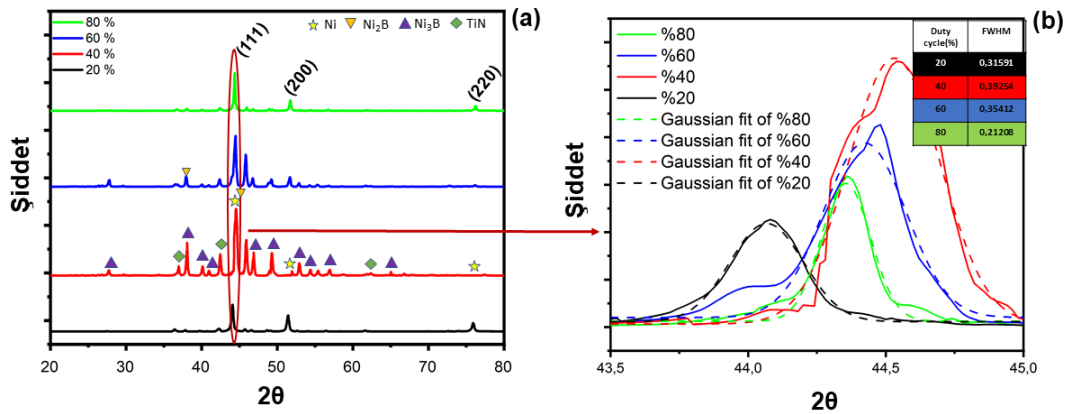
Şekil 6.28. Farklı akım yoğunluklarında biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların korozyon testlerinden sonraki yüzey morfolojileri.

6.4. Ni-B-TiN Kompozit Kaplamalara İş Çevriminin Etkisi

6.4.1. XRD analizleri

Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların XRD paternleri üzerindeki etkileri Şekil 6.29'da gösterilmiştir. Farklı iş çevrimlerinde üretilen kompozit kaplamalar için Ni, Ni_2B , Ni_3B ve TiN fazları elde edildi. Ni kristalleri için sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen $44,5^\circ$, $51,8^\circ$ ve $76,3^\circ$ 'de pikler gözlemlendi. Kompozit kaplamadaki yüksek partikül içeriği TiN fazlarının XRD tarafından tespit edilmesini sağladı. Ayrıca, B elementinin Ni matrisinde çözünmesi ve TiN partiküllerinin alaşım matrisine gömülmesiyle oluşan nikel boridlerin (Ni_2B , Ni_3B) XRD pik şiddetini ve genişliğini etkilediği söylenebilir [314]. Tüm kaplamalarda Ni (111) tercihli yönelimi en yüksek pik yoğunluğunu gösterirken (200) ve (220) düzlemlerinin pik yoğunlukları daha düşüktür. İş çevrimi %20'den %40'a çıkarıldığında nikel düzlemlerinin kırınım pikleri önce arttı, sonra azaldı. Kristalin tane sınırlarına yerleşen TiN partikül içeriğindeki artış ve %40 iş çevrimi ile

biriktirilen kompozit kaplamadaki Ni_2B ve Ni_3B fazlarının yoğunluğu, yeni Ni kristallerinin çekirdeklenme oranını artırırken mevcut Ni kristallerinin büyümesini engelledi. Böylece, homojen dağılımlı ve yoğun kompozit kaplama elde edildi. Şekil 6.29b, en yüksek yoğunluktaki (111) düzleminin farklı iş çevrimlerinde biriktirilen kompozit kaplamaların pik genişleme değişikliklerini göstermektedir. Gaussian formunda ifade edilen kırınım profiline göre en yüksek genişlemenin %40'lık iş çevrimi ile biriktirilen kaplamada olduğu görülmektedir. Böylece, tane sınırında artan gerilim alanı ile kristal boyut azalır. T_{ON} periyoduna bağlı olarak kaplamadaki düşük iş çevriminde kafes gerilimi az iken kristal boyut büyüktür. Buna karşın, kristal boyutu küçüldüğünde yüzey geriliminin uyguladığı iç basınç kafes gerilimini etkileyen bir gerilim alanı oluşturur. Böylece, pik genişlemesinden dolayı oluşan kristal kusurlar ve mikro gerilmeler matrisin tane boyutunu azaltır [315].



Şekil 6.29. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-B-TiN kaplamaların (a) XRD modelleri ve (b) (111) düzlemindeki kırınım piklerinin genişlemesi.

(111) düzlemi için Eşitlik 5.1'de verilen Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanan kompozit kaplamaların kristal boyutları ve Eşitlik 5.3'e göre hesaplanan düzlemlerin kafes bozulmaları ile Eşitlik 5.4.'te Williamson-Hall denklemi ile hesaplanan kristal boyut ve kafes gerilimleri Tablo 6.7.'de verilmiştir. %40'lık iş çevriminde biriktirilen kaplamanın kristal boyutu ile 50 nm'nin altında hesaplandı. Kristal boyutundaki azalma alaşım matrisine dahil edilen yoğun TiN partikül içeriği nedeniyle tane sınırlarındaki partikül yoğunluğunun artması ve Ni kristal büyümesinin engellenmesiyle açıklanabilir [295]. Matris alaşımının partikül boyutu, kaplamanın TiN içeriğine ve görev döngüsüne bağlıdır. İş çevrimi %40'a yükseltildiğinde kaplama

çözeltilisindeki takviye partiküllerinin katot yüzeyindeki alaşım matrisine gömülmesi ile nikel matrisinde kafes bozulmaları meydana geldi. Literatürde, partikül takviyeli MMK'lerin kafes bozulması; kafes parametresi uyumsuzluğu, ısı gerilme ve artık gerilme ile açıklanmıştır [297]. Li ve ark. [316], matrisin içerdiği takviye partiküllerini kafes bozulmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Buna ilaveten, Jiang ve ark. [245] kaplamadaki ikinci faz partiküllerinin artık gerilim yarattığını ve bunun da kafesin bozulmasına neden olduğunu bildirdi. Buna göre, TiN partiküllerinin Ni-B alaşım matrisine gömülmesi (111) düzleminde kafes genişlemesine neden olduğu ve kafes bozulmasının tercihli yönelimde arttığı sonucuna varılabilir. Buna ilaveten, iş çevrimine (%40) bağlı olarak artan kafes gerilimi, T_{OFF} periyodunda partiküllerin düşük yoğunluklu alanlara göç etmesi ve sonrasındaki T_{ON} periyodunda yüksek enerjili tane sınırlarına homojen dağılımları ile Ni kristalinin büyümesi engellenerek kristalin kafes geriliminde artışa neden olmuştur. Literatürde, Chen ve ark. [23], Ni atom çapından daha küçük olan B atomlarının kristal kafeste çözündüğünü ve kafes bozulmasına neden olduğunu söylemişlerdir. Sonuç olarak, kaplamadaki kafes bozulması; altlık ara-yüzey/kaplama arasındaki kafes uyumsuzluğu ve kaplama koşullarından kaynaklanan artık veya gerçek gerilmeler ile artan pik genişlemesi Ni için çekirdeklenme alanlarının artması ve kristal büyümesinin engellenmesiyle belirtilebilir [298].

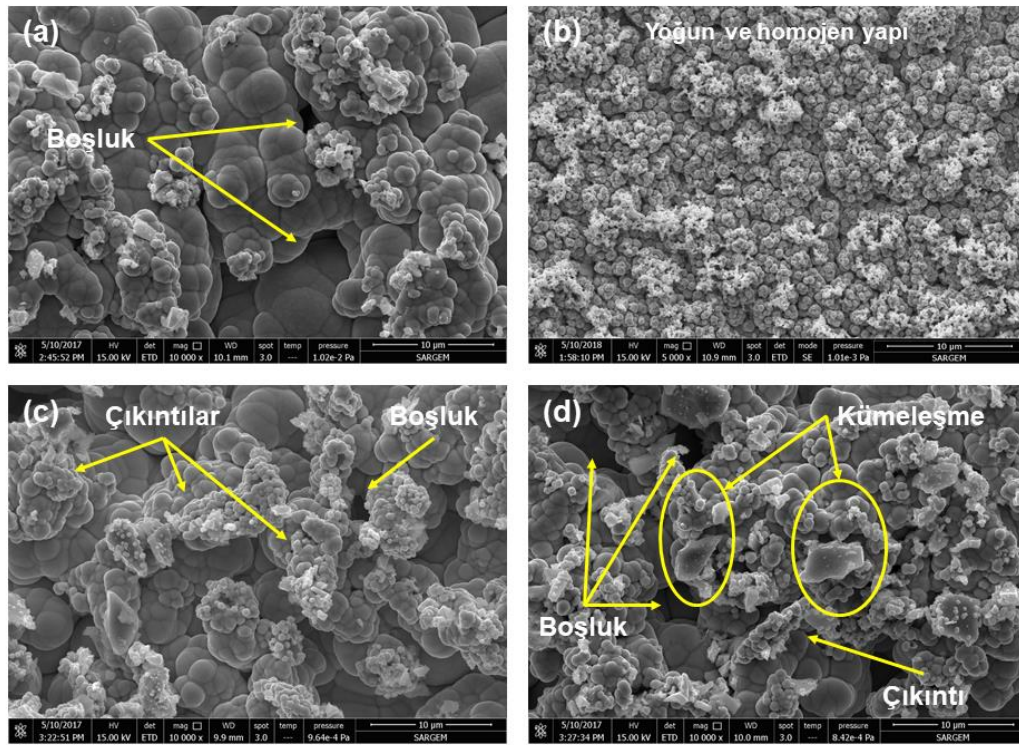
Tablo 6.7. Farklı iş çevrimlerinde üretilen kompozit kaplamaların Debye-Scherrer ve Williamson-Hall ile hesaplanan nikel (111) düzlemi için kristal boyutları ve kafes bozulmaları

Kompozit kaplamalar	Debye-Scherrer		Williamson-Hall	
	Kristal boyut (nm)	Kafes bozulması (%)	Kristal boyut (nm)	Kafes gerilimi
C1	65	0,28	42	$2,83 \times 10^{-4}$
C2	46	0,51	13	$5,04 \times 10^{-4}$
C3	52	0,37	33	$3,94 \times 10^{-4}$
C4	61	0,34	39	$3,17 \times 10^{-4}$

6.4.2. Yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve kesit analizi

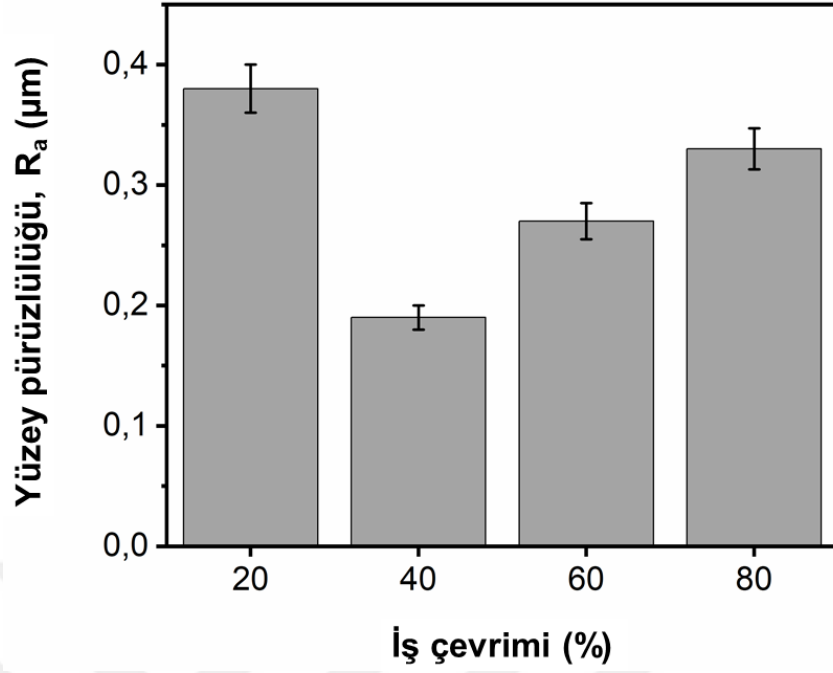
Darbe akımlı kaplama prosesinde iş çevrimi akımın uygulandığı zaman (T_{ON}) ve açık devre potansiyelinin sıfır akımda uygulandığı kapalı zaman (T_{ON}) parametreleri ile

kontrol edilmektedir. Elektrot yüzeyinde metal iyonları tükenmeden akım yoğunluğundan daha büyük bir anlık akım yoğunluğu kullanılır. Bu, çekirdeklenme sürecinin başlamasını destekler ve daha ince taneli yapılar oluşturmak için birim alandaki tane sayısını artırır. T_{OFF} periyodu esnasında kaplamanın mikro-yapısı kontrol edilir ve yeniden kristalleştirme ile adsorpsiyon ve desorpsiyon oluşur. r (iş çevrimi) = %20, %40, %60 ve %80'de hazırlanan Ni-B-TiN kompozit kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 6.30.'da gösterilmiştir. Ma ve ark. [317], sabit darbe frekansındaki iş çevriminin darbe genişliği ile doğru orantılı olarak değiştiğini ve elektrolit içindeki metal iyonlarının yüksek iş çevriminde sürekli olarak katot yüzeyine doğru hareket ettiğini belirtmiştir. Bununla birlikte, metal iyonlarının takviye partiküllerini yakalama olasılığının daha düşük olması nedeniyle kaplamaya gömülü partikül içeriğinin azaldığını bildirdiler. Buna göre, şekil 6.30.'da görüldüğü gibi iş çevrimi %20'den %40'a yükseltildiğinde kaplama yüzeyindeki TiN partiküllerinin daha yoğun ve homojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir. Böylece, Ni-B alaşım matrisindeki boşlukların takviye partiküller ile dolu olduğu sonucuna varılabilir. Kaplamaya gömülü TiN partikülleri kristalin büyümesini engelleyerek yeni çekirdeklenme bölgeleri oluşturur. Böylece, kaplama yüzeyindeki çıkıntılar azalır ve kaplama yüzeyi üzerinde orantılı büyüme meydana gelir. T_{OFF} esnasında kristal büyümesi engellendiği için kaplamanın nodüler yapısı daha incedir [318]. Ayrıca, T_{OFF} esnasında daha fazla partikülün yüksek yoğunluklu alanlardan katot yüzeyindeki düşük yoğunluklu alanlara aktarıldığı, katot yüzeyinde daha fazla partikülün biriktiği ve böylece TiN partiküllerinin metalik matriste eşit dağılarak yoğun bir yapı oluşturduğu sonucuna varılabilir. İş çevrimi daha fazla arttırıldığında daha kısa T_{OFF} süresinde çift katmana ulaşabilen TiN partikül miktarı az olacağından alaşım matrisindeki partikül içeriği azalır. Ayrıca, partiküller kısa T_{OFF} periyodunda kümeleşerek kaplama yüzeyinde daha büyük partiküllerin oluşmasına neden olurlar. TiN partiküllerinin kümeleşmesi yüksek elektrik alan altındaki yüzeyde çıkıntıların meydana gelmesine ve böylece kaba ve gözenekli yapıların oluşmasına neden oldu [319].



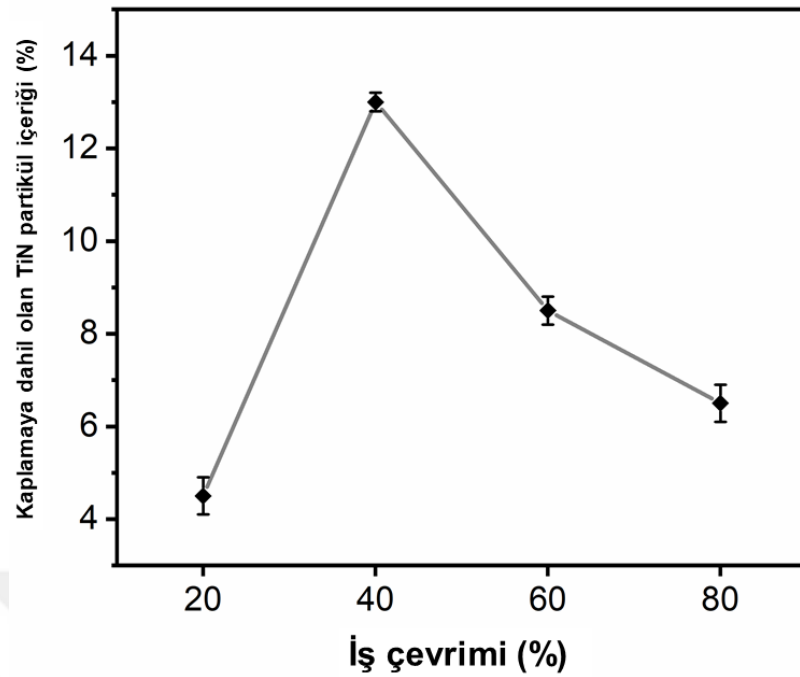
Şekil 6.30. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yüzey görüntüleri: (a) %20, (b) %40, (c) %60 ve (d) %80.

Farklı iş çevrimlerinde biriktirilen kompozit kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a) değerleri Şekil 6.31.'de gösterilmiştir. Bilindiği gibi kaplama yüzeyindeki yüksek gözeneklilik nedeniyle kompozit kaplamaların aşınma ve korozyon direnci azalmaktadır [320]. Shakoore ve ark. [273] alaşım matrisine eklenen takviye partiküllerinin tane inceltme etkisinden dolayı yüzey pürüzlülüğünü etkilediğini bildirmişlerdir. Şekilde 6.31.'de görüldüğü gibi %40 iş çevriminde biriken kaplamanın yüzey pürüzlülüğü diğer kaplamalara göre daha düşüktür. Bu, kaplama yüzeyindeki düşük gözenekli yapı ve katot yüzeyindeki boşlukları dolduran TiN partikülleri ile ilgili olabilir. Li ve Zhang [10] yaptıkları çalışmada, %60 ve %80 görev döngüsünde gözlenen çıkıntıların dikey büyümenin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığını belirtilmiştir. Buna göre, Ni-B-TiN kompozit kaplamadaki iş çevrimi daha da arttırıldığında gözlenen yüzey pürüzlülüğündeki artış, metal iyonların altlık yüzeyinde düzgün olmayan redüksiyonu ve takviye edici partiküllerin T_{OFF} süresindeki azalmaya bağlı olarak katot yüzeyi üzerinde kümeleşmesiyle açıklanabilir.



Şekil 6.31. İş çevriminin Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yüzey pürüzlülüğüne etkisi

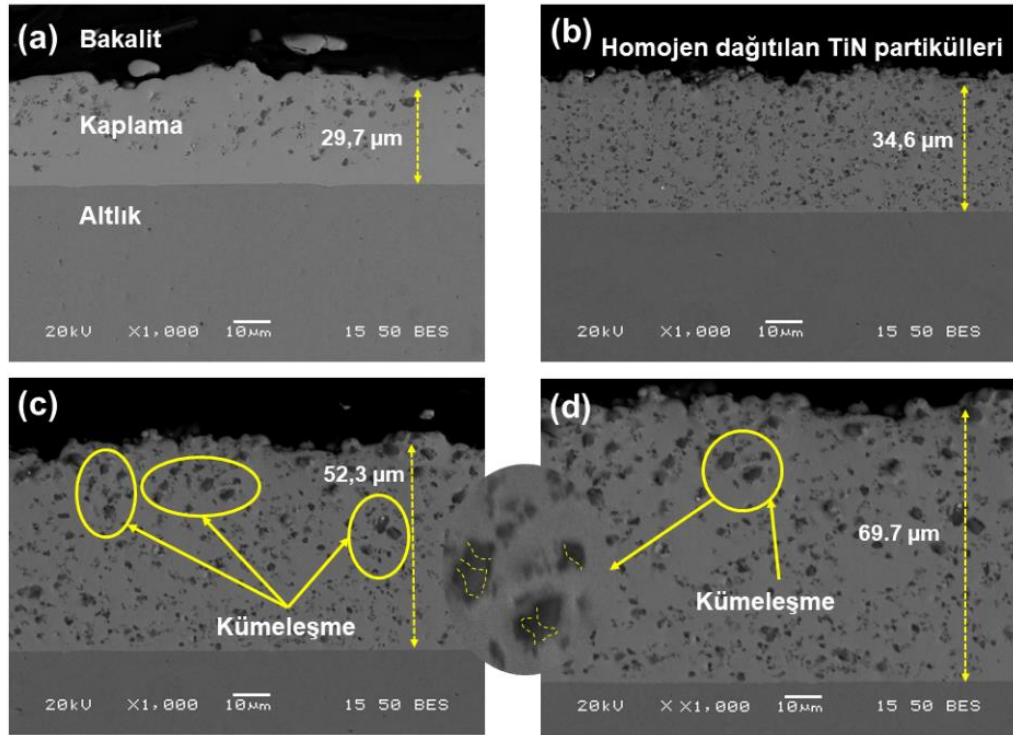
Kompozit kaplamalar için EDS sonuçlarından belirlenen Ni-B alaşım matrisine dahil olan ortalama TiN partikül içerikleri Şekil 6.32.'de verilmiştir. Kaplama esnasındaki iş çevrimi %40'a yükseltildiğinde kompozit kaplamanın ağırlıkça ~%13 TiN partikül içeriğine sahip olduğu görüldü. Zheng ve ark. [321] akımlı kaplama parametresindeki T_{ON} periyodunun yüksek olmasını kaplamaya gömülen partikül içeriğinin azalmasıyla ilişkilendirmişlerdir. Buna göre, Ni-B alaşım matrisine dahil edilen TiN partikül içeriğinin, T_{ON} periyodunun %40'ın üzerine çıkarılmasıyla altlık yüzeyinde azaldığı belirtilebilir.



Şekil 6.32. İş çevriminin Ni-B alaşım kaplamasına dahil olan TiN partikül içeriğine etkisi

Farklı iş çevrimlerinde üretilen kompozit kaplamaların kesitsel SEM görüntüleri Şekil 6.33.'te gösterilmiştir. Daha az T_{ON} periyodu (daha uzun T_{OFF} periyodu) iş çevrimini azaltır ve TiN takviye partiküllerinin Ni-B alaşım matrisine daha fazla gömülmesine olanak sağlar. Wasekar ve ark. [322], iş çevriminin artmasıyla kaplama kalınlığının arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca, katot yüzeyindeki partikül yoğunluğunun T_{OFF} periyodunun artmasıyla arttığını ve böylece kaplamaya daha fazla partikülün dahil olduğunu bildirmişlerdir. Alt tabaka ile kaplama arasındaki tüm kaplamaların arayüzünde boşluklar ve çatlaklar gibi kusurların olmaması, yapışmanın yeterli olduğunu gösterir. Ayrıca, kaplamaların kalınlığı artan iş çevrimi ile artmıştır. Kaplamaya gömülü partikül içeriği %40 iş çevrimi ile biriktirilen kaplamaya kadar artarken iş çevriminin daha fazla yükseltilmesiyle partiküller kümeleşmiştir. %40 iş çevrimi ile üretilen kaplamadaki matrise gömülen TiN partiküllerinin homojen dağılımı ve yoğunluğu, partiküllerin daha fazla çekirdeklenme alanını desteklemesine ve kristallerin büyümesini engelleyen yüksek yüzey enerjili partiküllere atfedilebilir [242]. Yüksek iş çevriminde (%80), katot yüzeyinin birim alanına uygulanan akım arttığından partiküllerin kümeleşmesi artar. Daha kısa T_{OFF} periyodu ile TiN partikülleri katot yüzeyine daha az ulaşır ve böylece matrise gömülü partikül miktarı azalır. TiN partiküllerinin yüzey enerjileri nedeniyle, alaşım matrisine homojen olarak

dağılamaz ve sonuç olarak partiküller kümeleşir. Ayrıca, katot yüzeyindeki birikme süresi artan iş çevrimi ile arttığından kompozit kaplamanın kalınlığı yaklaşık 69,7 μm 'ye yükselmiştir.

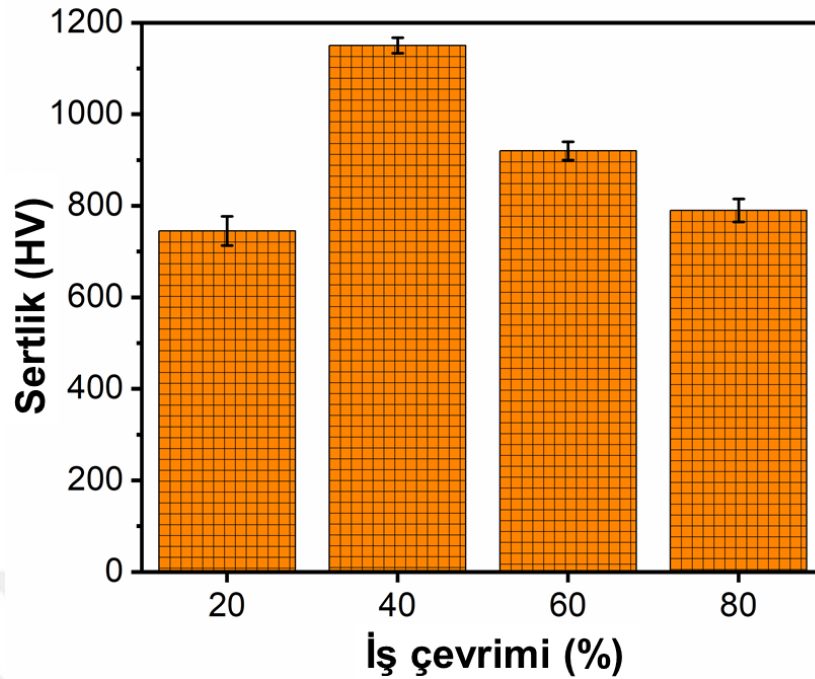


Şekil 6.33. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların kesitsel SEM görüntüleri: (a) %20, (b) %40, (c) %60 ve (d) %80.

6.4.3. Nano-mekanik analizler

Şekil 6.34. akımlı kaplama parametresindeki iş çevrimin Ni-B-TiN kompozit kaplamaların sertlik üzerindeki etkisini göstermektedir. Literatürde partikül miktarına ve boyutuna göre tanımlanan dispersiyon sertleştirme ile tane inceltme mekanizmaları, sertlikteki değişimi açıklamaktadır [323]. Kaplama sertliği, kaplamanın içerdiği partiküllerin dislokasyon hareketini engellemesi ve alaşım matrisindeki homojen olarak dağılmış partiküllerin kristal tanelerini inceltmesi nedeniyle artar [324]. Ni-B-TiN kaplama prosesindeki iş çevrimi düşük olduğunda (%20) katot yüzeyi ve iyon bulutu ile çevrili TiN partikülleri arasındaki çekim kuvveti zayıf olduğundan partiküller kaplama içine gömülmeden altlık yüzeyinden ayrıldı ve dolayısıyla düşük kaplama sertliği elde edildi. Li ve ark. [316], kompozit kaplamadaki

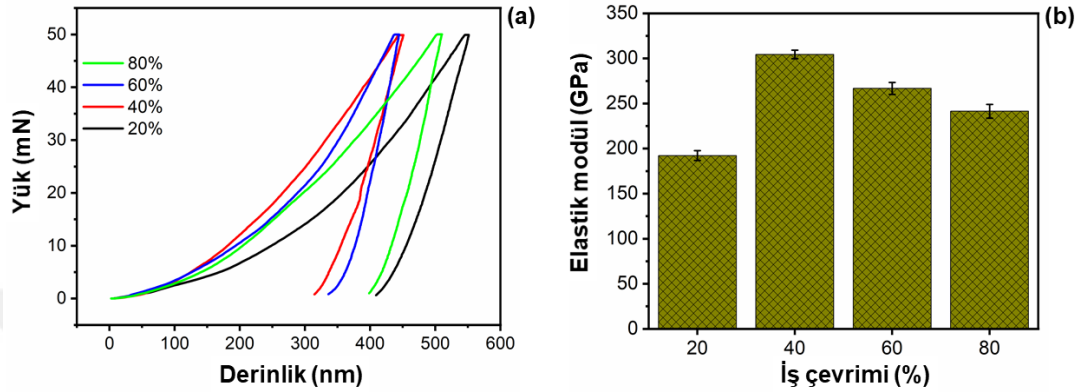
sertlik değişikliğinin metal matristeki partikül içeriğinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca, Sadreddini ve ark. [325], matris içinde homojen olarak dağılmış partiküllerin tane incelmesine neden olduğunu ve tane boyutunun küçülmesiyle sertliğin arttığını rapor etmişlerdir. Ni-B-TiN kompozit kaplamadaki iş çevrimi %40'a yükseltildiğinde, kompozit kaplama sertliğinin (1170 HV) diğer kaplamalara kıyasla daha yüksek olması, mevcut kristal büyüme hızının çekirdeklenme hızından düşük olması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, kaplama sertliğindeki bu artış; katı çözelti sertleşmesi, matris tane inceltme ve takviye fazının neden olduğu sertleştirme ile açıklanabilir. Bunlara ilaveten, alaşım matrisindeki TiN partikülleri kristal taneciklerinin yeniden kristalleşmesini ve büyümesini engeller. Böylelikle matris içerisinde oldukça homojen dağılmış TiN partiküllerinin neden olduğu dispersiyon sertleşmesi kompozit kaplamanın sertliğini arttırır. %40'lık iş çevrimi ile biriktirilen kaplamanın alaşım matrisine TiN partikülleri dahil edilerek i gerilimi artması, XRD analizinde hesaplanan Ni (111) düzleminde tane incelmesine ve dolayısıyla kaplamada sertlik artışına neden olduğu söylenebilir [326]. Pancrecios ve ark. [327] nikel matrisinde çözünen B'un sertlik artışını etkilediğini belirtmişlerdir. Buna göre, %40 iş çevrimi ile üretilen kaplamanın diğer kaplamalara kıyasla XRD analizinde tespit edilen en fazla Ni_2B ve Ni_3B faz oluşumları, kaplama sertliğini artıran bir etki olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, iş çevrimi %40'ın üzerine çıkıldığında alaşım matrisine dahil olan TiN partikül içeriğinin azalması, tane sınırlarında oluşan gözenek ve boşlukların artmasına neden oldu ve böylece kaplama sertliği de azaldı. Akımlı kaplama prosesindeki T_{ON} periyodu arttıkça katot yüzeyinin birim alanına uygulanan akım yoğunluğu arttığından yeni tanelerin büyümesi için yeterli zaman kalmamaktadır. Ayrıca, kaplamanın alaşım matrisine gömülü TiN partiküllerinin miktarında da bir azalma olmaktadır. Böylelikle, kaplamada artan yapısal bozukluklar malzeme sertliğinde azalmaya neden olmuştur.



Şekil 6.34. İş çevriminin Ni-B-TiN kompozit kaplamaların sertliklerine etkisi.

TiN takviyeli Ni-B kompozit kaplamaların yük/derinlik eğrileri analiz edilmiş ve Şekil 6.35a.'da gösterilmiştir. Girinti yöntemine göre penetrasyon derinliğindeki artış ile malzeme sertlik değerinin düştüğü literatürde belirtilmektedir [190]. Ni-B-TiN kompozit kaplamalarda oluşan minimum derinlik %40 iş çevriminde biriktirilen numunede elde edilmiştir. %40'ın üzerindeki iş çevriminde kaplama yüzeyinde kümelenmiş TiN partikülleri uygulanan yüke yeterince direnç göstermediğinden penetrasyon derinliği yaklaşık %33 oranında artmıştır. Buna bağlı olarak kaplama sertliğinin azaldığı not edilebilir. Chitsaz-Khoyi ve ark. [328], kaplamaya dahil edilen takviye partiküllerin kaplamadaki gözenek ve boşlukları doldurarak malzeme sertliğini ve elastik modülünü arttırdığını bildirmişlerdir. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların elastik modülü değerleri Şekil 6.35b.'de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek elastik modül değerinin (310 GPa) %40 iş çevrimi ile biriktirilen kaplamada olduğu görülmektedir. Şekil 6.33.'deki enine kesit görünümünde gösterildiği gibi güçlü bir ara-yüz bağı ile alaşım matris içine gömülü TiN partiküllerinin yüksek homojen dağılımı ile kaplamanın mukavemeti artmıştır. Elastik modüldeki artış Ni-B alaşım matrisine gömülü TiN partiküllerinin homojen bir şekilde dağılmasının bir sonucu olarak, takviye partikülleri tarafından malzemeye uygulanan gerilmenin absorbe edilmesiyle açıklanabilir [275]. İş çevrimi %80'e

çıkarıldığında kaplamanın elastik modülü 250 GPa olarak ölçüldü. Elastik modülündeki azalma T_{ON} periyodunun artmasıyla katot yüzeyindeki düşük takviye partikül miktarı, alaşım matrisinde TiN partikül içeriğinin azalması ve düşük mukavemet gösteren kaplamanın penetrasyon derinliğinin artmasıyla açıklanabilir.

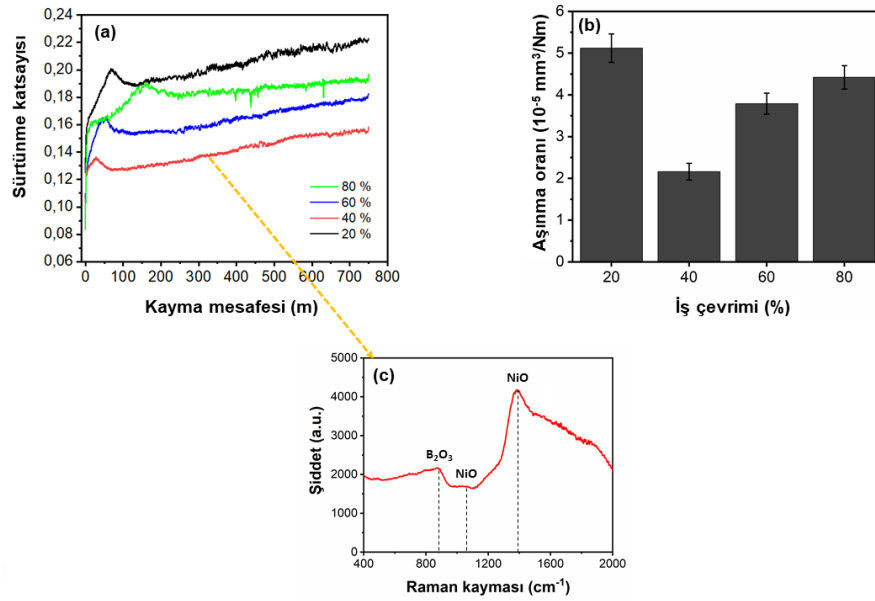


Şekil 6.35. Farklı iş çevrimlerinde biriken Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) yük-derinlik eğrileri ve (b) elastik modül değerleri.

6.4.4. Triboloji analizleri

Farklı iş çevrimlerinde biriktirilen kompozit kaplamaların sürtünme katsayı değerleri ve aşınma oranları Şekil 6.36.'da gösterilmiştir. Torabinejad ve ark. [329], aşınma başlangıcındaki artıştan sonra yüzeyin pürüzsüz hale geldiğini ve artan temas alanıyla stabilize olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, sürtünme katsayısındaki dalgalanmaları aşınma yüzey tabakasının bölgesel kırılması ve aşınma artıklarının bir araya toplanması olarak tanımlamışlardır. Buna göre, Ni-B-TiN kompozit kaplamaların sürtünme katsayı grafikleri incelendiğinde, iş çevrimindeki artışla birlikte artan dalgalanmalar plastik deformasyon ve delaminasyon katmanlarındaki artışla ilişkilendirilebilir. Düşük iş çevrimindeki (%20) yüksek sürtünme katsayısı aşınma yüzeyindeki deforme olmuş kalıntılara bağlanabilir. İş çevrimi %40'a yükseltildiğinde sürtünme katsayısında gözlenen azalma yoğun tabakanın kaplama yüzeyi üzerindeki etkisi ve kaplamaya dahil olan TiN partiküllerinin sertliği ile açıklanabilir. TiN takviye partiküllerinin kayma gerilimini azaltmasına bağlı olarak sürtünme katsayısının azaldığı da not edilebilir [330]. Kaplamanın iş çevrimi %80'e arttırıldığında sürtünme katsayısı ~0,22'ye yaklaşmıştır. Sürtünme katsayısındaki artış T_{OFF} periyodunun azalması nedeniyle kaplama yüzeyine adsorbe edilen az miktardaki takviye partikülün

kaplama sertliği üzerinde zayıf bir etkiye sahip olmasıyla açıklanabilir. Kaplama prosesindeki iş çevriminin Ni-B-TiN kompozit kaplamaların aşınma oranı üzerindeki etkileri Şekil 6.36b.'de gösterilmiştir. Archard yasasına göre, aşınma oranı malzemenin sertliğiyle orantılıydı [331]. Aşınma esnasında yükü taşıyabilen partiküller yüksek sertliği nedeniyle kaplamanın aşınma direncini artırır [332]. Buna göre, Şekil 6.32.'de belirtildiği gibi kaplamaya dahil edilen partikül miktarındaki artışa bağlı olarak %40 iş çevrimi ile biriktirilen kompozit kaplama aşınma oranının diğer kaplamalara göre en düşük değerde ($2,121 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) olması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, kaplamanın düşük aşınma oranı, TiN partiküllerinin homojen dağılımı sonucu azalan tane boyutuna bağlı olarak artan mukavemet ile açıklanabilir. TiN partiküllerinin çatlak gibi kusurların oluşumunu engelleyerek kaplamanın yorulma ömrünü arttırdığı da söylenebilir. İş çevrimi %40'ın üzerine çıkıldığında yeni çekirdeklenme bölgeleri oluşturmak için gereken T_{OFF} periyodu azaldığından kaplamaya dahil olan partikül içeriği de azalır ve böylece kaplama sertliğinde düşüş gözlenir. Bundan dolayı, kaplama yüzeyi ile karşıt yüzey arasındaki temas alanını sınırlayan zayıf tabaka aşınma oranının $4,356 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}'ye$ yükselmesine neden oldu. Sabit yük altında uygulanan aşındırmada partiküllerin kaplama yüzeyindeki zayıf adsorpsiyonunun, partiküllerin düzleşmiş yüzeyden ayrılmasına ve bunun sonucunda da aşınma oranının artmasına neden olduğu söylenebilir. Ayrıca, %40 iş çevrimi ile biriktirilen numunenin sürtünme testi sonrası aşınma izi bölgesinden Raman analizi elde edilen bantlar Şekil 6.36c'de verilmiştir. Buna göre, sürtünme esnasında oluşan B_2O_3 (886 cm^{-1}) ve NiO (1066 cm^{-1} ve 1385 cm^{-1}) kalıntıların kaplama sürtünme katsayı değerine olumlu etki ettiğini göstermektedir. Özellikle, NiO (1385 cm^{-1}) bandının biraz daha geniş olmasını sürtünme esnasında oluşan kalıntı partiküllerinin küçük tane boyutlu olması ile ilişkilendirebiliriz.

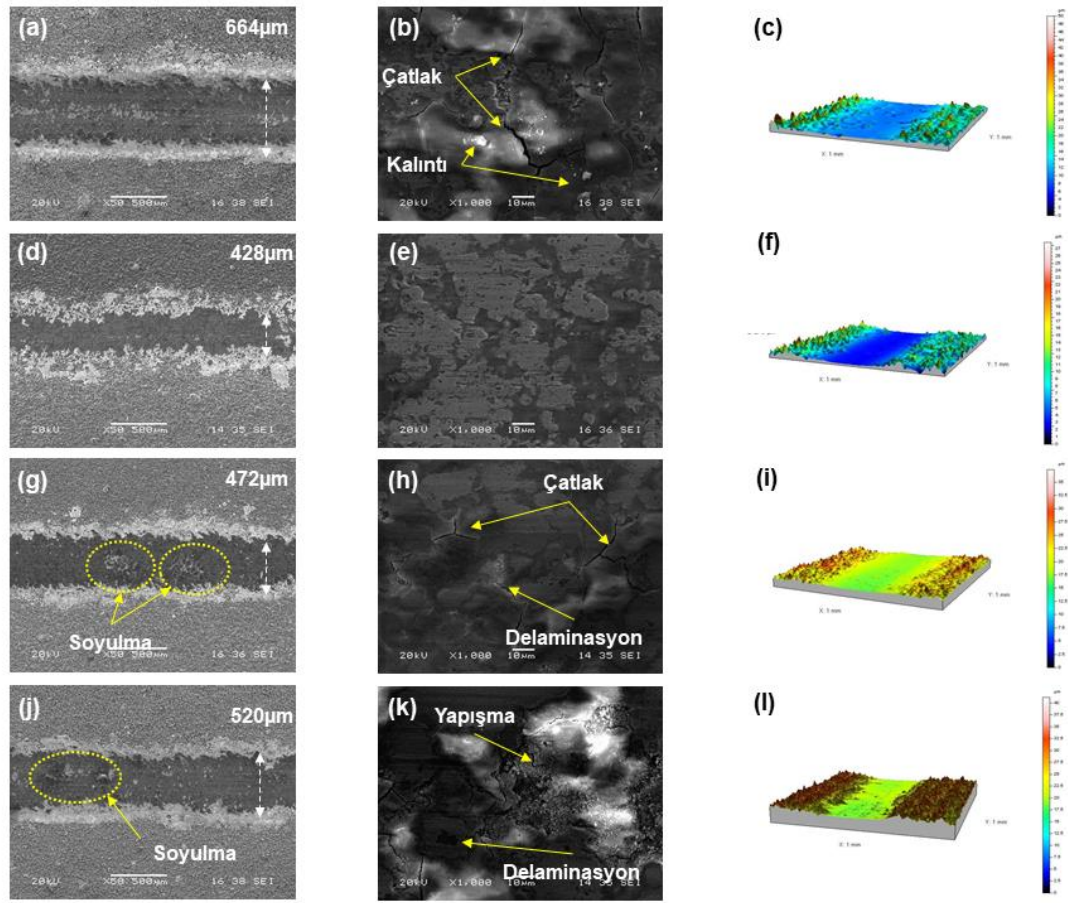


Şekil 6.36. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların (a) sürtünme katsayıları, (b) aşınma oranları üzerine iş çevriminin etkisi ve (c) %40 iş çevrimi ile üretilen kaplamanın raman analizi.

Farklı iş çevrimlerinde biriktirilen kompozit kaplamaların SEM mikro-graflarının ve 3D profilometre analizlerinin aşınma izi görüntüleri Şekil 6.37.'de gösterilmiştir. Kuru kayma koşullarında gerçekleştirilen aşınma testlerinde tüm kaplamalarda aşınma hasar izleri gözlenmiştir. Aşınma izi genişlikleri incelendiğinde %40 iş çevrimi ile üretilen kompozit kaplamanın diğer kaplamalara göre nispeten daha az aşınma izi genişliğine (428 μm) sahip olduğu görülmektedir. Bu, kompozit kaplama yüzeyi üzerinde homojen olarak dağılmış TiN partiküllerinin sürtünme sırasında sınırlayıcı temas basıncı nedeniyle kaplamanın aşınma direncini artıran koruyucu bir tabaka oluşturması ile açıklanabilir. [333]. Ayrıca, T_{OFF} sırasında katot yüzeyinde biriken TiN partiküllerinin aşınma sırasında yüzey soyulmasını ve plastik deformasyonu önlediği belirtilebilir. Kaplama parametresinde %60 ve %80 iş çevrimi ile biriktirilen kaplamanın aşınma testinde, kaplama yüzeyindeki takviye partiküllerinin çıkıntılar üzerine dağılması ve bu nedenle kesme gerilmelerini azaltamaması aşınma izi üzerindeki hasarı arttırmıştır. [334]. Xu ve ark. [302] kaplamanın düşük sertliğinden dolayı aşınma izindeki soyulmaların yüksek plastik deformasyon ve yapışkan aşınmasından kaynaklandığını belirtmiştir. Buna göre, Şekil 6.37g. ve 6.37j.'de görüldüğü gibi sarı ile işaretlenmiş alanlarda yapışkan aşınmasının neden olduğu soyulma meydana geldiği belirtilebilir. Düşük iş çevriminde T_{ON} periyodu çok kısa olduğundan tanelerin büyümesi için yeterli zaman yoktur. Takviye partiküllerinin

kaplama matrisine dahil olmadan katot yüzeyinden ayrılması kaplama sertliğini düşürür ve kaplamanın aşınma direnci azalmaktadır. Hatipoğlu ve ark. [276], aşınma yüzeyindeki çatlaklar ve aşınma artıklarının adhesif aşınmayla oluşan delaminasyon katmanlarından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yüksek büyütmeli aşınma izleri incelendiğinde (Şekil 6.37b) kaplama yüzeyinde oluşan çatlaklar, düşük kaplama sertliğine ve yüzeydeki kalıntılara atfedilebilir. Xu ve ark. [302] kaplamadaki sert partiküllerin dislokasyon hareketini baskıladığını, şekil deformasyonunu engellediğini ve kaplamada homojen olarak dağılan partiküllerin karşıt yüzeyden kaynaklanan hasarı azalttığını belirtmişlerdir. Ni-B-TiN kompozit kaplama iş çevirimi %40'a çıkarıldığında (Şekil 6.37e.) T_{ON} periyodundaki artış ile TiN partiküllerinin kaplamanın tane sınırlarına yerleşerek artan kaplama sertliğinin yüzey çatlaklarında ve plastik deformasyonda azalmaya neden olduğu söylenebilir. Buna ilaveten, Pohler ve ark. [335] yüksek kaplama sertliğinin benzer kimyasal bileşime sahip kaplamalar için aşındırıcının aşınmasını arttırdığını ve böylece yüzey morfolojisi ve faz bileşimindeki değişikliklerin iş çevrimine bağlı olarak aşınma davranışını etkilediğini belirtmişlerdir. Buna göre, %40 iş çevrimi ile kaplanan Ni-B-TiN kompozit kaplamaya uygulanan ısıtma işleminden sonra oluşan nikel boridlerin yoğun faz oluşumları aşınma sonrası diğer kaplamalara göre daha az etkilenmesine neden olabilir. T_{OFF} periyodunun kısalması (%60 iş çevrimi) nedeniyle iş çevrimi daha da arttığından elektrolit içindeki iyonlar katot yüzeyinde birikir ve çıkıntılar oluşturur. Bundan dolayı, çoğu takviye partikülü kaplama yüzeyinde adsorbe olmaz. Böylece, kaplama yüzeyinde oluşan gözenek ve boşluk gibi yapısal kusurlar TiN partikülleri ile doldurulamadığından Şekil 6.37h.'de görüldüğü gibi çatlak büyümesi ve delaminasyon tipi aşınmanın meydana geldiği söylenebilir. Şekil 6.37k. yapışkan deformasyon mekanizmasını ve aşınma artıklarının neden olduğu plastik deformasyon yüzeyini göstermektedir. T_{ON} periyodunun artması (%80) kaplama yüzeyindeki takviye partikül içeriğinin azalmasına neden olmakta ve buna bağlı olarak azalan kaplama sertliği ile plastik deformasyon artmaktadır. Ayrıca, çatlakların genişlemesi ve delaminasyon tipi aşınmanın oluşması plastik deformasyonu daha da artırır. Bunlara ek olarak, aşınma yüzeyinin 3D profilometre yüzey analizi incelendiğinde, iş çevriminin %40'a çıkarılmasıyla oluşan aşınma yollarındaki derinlik ve genişlik azalması; TiN partiküllerinin koruyucu tabaka oluşturarak yapıdaki kusurları azaltması ve kaplanmış

yüzeyin doğrudan temasını engellenmesi ile açıklanabilir. Böylece, kaplama yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturan TiN partikülleri aşınma esnasında yükü taşıyarak sürtünme ve aşınmayı azaltır (Şekil 6.37f.). Kaplama prosesindeki iş çevrimi %40'tan fazla olduğunda (Şekil 6.37l) katot yüzeyine adsorbe olan TiN partikül içeriğinin azalması ile yüzeyde oluşan kusurlu yapılar kaplama yüzeyinin aşınma derinliğini arttırmıştır.

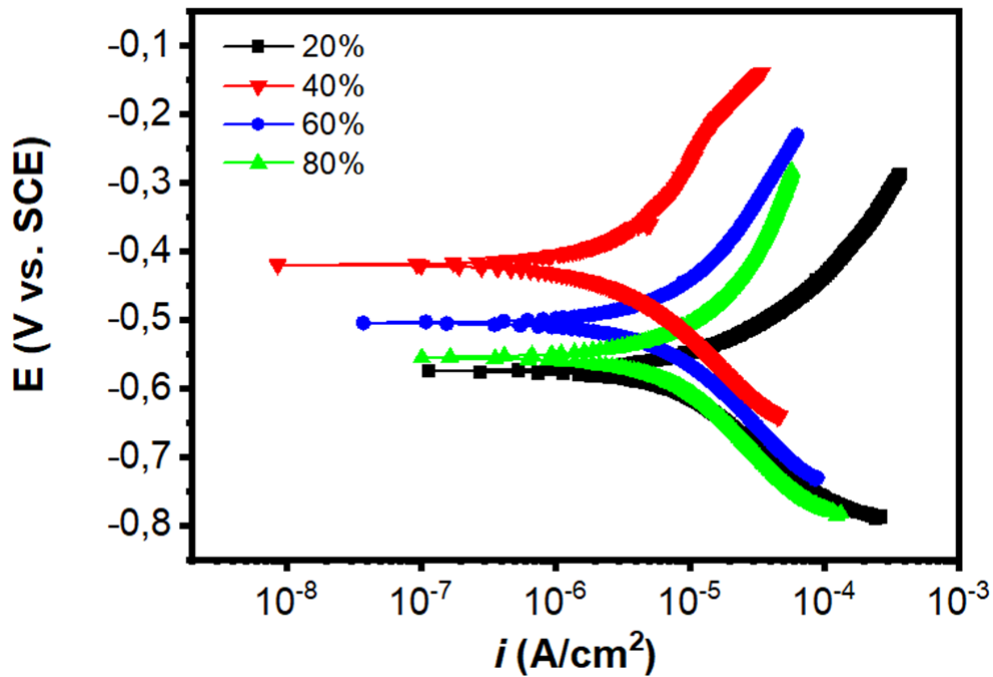


Şekil 6.37. Farklı iş çevrimlerinde biriktirilen kaplamaların aşınma izlerinin sırasıyla düşük büyütme (a, d, g, j), yüksek büyütme aşınma görüntüleri (b, e, h, k) ve 3D profilometre görüntüleri (c, f, i, l): %20, %40, %60 ve %80.

6.4.5. Elektrokimyasal analizler

1 saat boyunca ağırlıkça %3,5 NaCl solüsyonuna daldırıldıktan sonra analiz edilen kompozit kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 6.38.'da gösterilmiştir. Tafel eğrisinden hesaplanan korozyon akımı (i_{corr}) ve korozyon

potansiyeli (E_{corr}) değerleri Tablo 6.8.'de listelenmiştir. Bilindiği gibi daha pozitif E_{corr} düşük korozyon eğilimini, düşük i_{corr} ise düşük korozyon oranını göstermektedir [336]. Rodchanarowan ve ark. [337] düşük iş çevriminde korozyon potansiyelinin pozitif yönde değiştiğini ve korozyon akım yoğunluğunun azaldığını bildirmişlerdir. Görüldüğü üzere, Ni-B-TiN kompozit kaplamaların E_{corr} değerleri (%20, %40, %60 ve %80) sırasıyla -561 V, -427 V, -509 V ve -557 V olarak belirlenmiştir. Kaplamaların i_{corr} değerleri karşılaştırıldığında %40 iş çevrimi ile üretilen kaplamanın diğer kaplamalara kıyasla en düşük korozyon oranında olduğu görülmektedir. Goldasteh ve Rastegarın'ın [338] birlikte yaptıkları çalışmada kaplamadaki partiküllerin homojen dispersiyonu ile matrisin lokal korozyonunun önlediği ve korozyon direncinin arttığını açıklamışlardır. Buna göre, kompozit kaplama parametresindeki iş çevrimi %40'a ayarlandığında Ni-B alaşım matrisine homojen olarak dağılan TiN partiküllerinin katot yüzeyine korozif iyon transferini önlediği söylenebilir. Bu nedenle, kaplama yüzeyindeki korozif iyonların aktif alanları azalmış ve kompozit kaplamanın korozyon önleme kabiliyeti artmıştır. [339]. Ayrıca, literatürde yoğun yapı ve kalın kaplamanın Cl^- iyonlarının altlık yüzeyine geçişini önlemede etkili olduğu açıklanmıştır. Böylece, kaplama kalınlığı, yüzey morfolojisi ve gözenekli yapının korozyon direncini etkilediği sonucuna varılmıştır [340]. Ni-B-TiN kompozit kaplamadaki iş çevrimi %40'ın üzerine çıktığında, T_{OFF} periyodunun azalması nedeniyle, katot yüzeyindeki tanelerin büyüme hızı, yeni çekirdeklenme bölgelerinin oluşum hızından daha fazla olmaktadır. Böylece, katot yüzeyine hızla hareket eden metal iyonları çıkıntılı yapılar oluşturur ve takviye partiküllerin taşınması daha az olur. Ayrıca, korozif ortamdaki Cl^- iyonlarının alt tabaka üzerinde belirli alanlardan oluşturduğu korozyon hasarının daha düşük korozyon direncine neden olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, katot yüzeyinde oluşan gözenekli yapıdan korozif iyonların difüzyonu kolaylaştığından kaplamanın korozyon önleme kabiliyeti azalmaktadır.



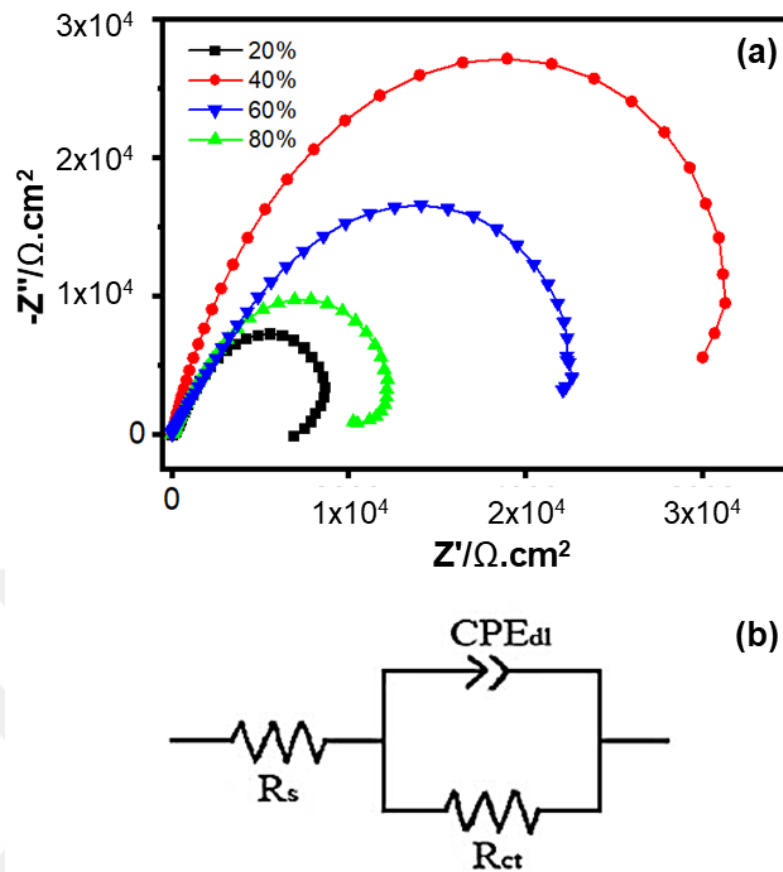
Şekil 6.38. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-B-TiN kaplamaların ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisindeki polarizasyon eğrileri.

Tablo 6.8. Farklı iş çevrimlerinde üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların elektrokimyasal korozyon verileri.

İş çevrimi (%)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	r_{corr} (mm.y ⁻¹)
20	$4,51 \times 10^{-5}$	-0,561	0,0351
40	$2,27 \times 10^{-6}$	-0,427	0,0028
60	$2,98 \times 10^{-5}$	-0,509	0,0147
80	$3,63 \times 10^{-5}$	-0,557	0,0238

Şekil 6.39a. farklı iş çevrimlerinde üretilen kompozit kaplamaların Nyquist eğrilerini vermektedir. Nyquist eğrisinin çapı korozyona maruz kalan elektrotun polarizasyon direncini gösterir. Literatürde, empedans yarım daire çapı arttıkça korozyon direncinin geliştiği bildirilmiştir [282]. Şekil 6.38a.'da görüldüğü gibi %40 iş çevrimi ile üretilen kaplamanın yarıçapı diğer kaplamalardan daha geniştir. Zhang ve ark. [242], kaplamaya dahil edilen TiN partiküllerinin kaplamanın çekirdeklenme bölgelerini desteklediğini ve mevcut kristal büyümesini önleyerek korozyon önleme kabiliyetini arttırdığını belirtmişlerdir. Buna göre, %40 iş çevrimi ile Ni-B alaşım matrisine eklenen TiN takviye partiküllerinin katot yüzeyindeki morfolojinin homojen ve yoğun olmasını sağlayarak malzemenin korozyon direncini iyileştirdiği belirtilebilir. Ayrıca, Nyquist eğrisindeki yarıçap artışı ile bariyer tabakasının korozif ortama karşı tepkisinin arttığı düşünülebilir [341]. Buna karşın, iş çevriminin %40'tan fazla olması,

metal iyonlarının katot yüzeyinde zayıf adsorpsiyonuna, homojen olmayan tane büyümelerine ve kusurlu yapıların oluşmasına neden oldu. Böylece, kaplama yüzeyi koroziye ortama karşı güçlü bir bariyer etkisi oluşturamadı ve kaplamanın korozyon direnci azaldı. Şekil 6.38b, Ni-B-TiN kompozit kaplamalar için eşdeğer elektrik devreleri (EEC) modelini göstermektedir. Farklı iş çevrimlerinde üretilen kompozit kaplamaların korozyon parametreleri Tablo 6.9.'da listelenmiştir. Fadaee ve Javidi [342], elektriksel eşdeğer sabit zaman hesaplanırken koroziye ortamdaki iyonların altlık ara-yüzeyine nüfuz edemediğinden bariyer tabakasının koroziye ortama karşı direncinin ihmal edilebileceğini bildirmişlerdir. Bununla birlikte, Hakimizad ve ark. [343], kaplamaya dahil edilen partiküllerin kaplamadaki gözenekli yapıyı azaltarak yüzey morfolojisini iyileştirdiğini ve kaplamanın korozyon direncini arttırdığını bildirmişlerdir. Tablo 6.9. incelendiğinde, kaplama parametresindeki iş çevrimi %40'a yükseltildiğinde R_s ve R_{ct} değerlerinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Böylece, diğer kaplamalardan daha iyi korozyon direncine sahip olduğu anlaşılmıştır. Kaplamaya dahil olan TiN partikülleri yapıdaki boşlukları ve çatlakları doldurarak yoğun ve homojen bir yapı oluşturdu ve bu sayede koroziye iyonların elektrolit çözeltisine nüfuz etmesini önleyerek kaplamanın korozyon önleme kabiliyetini arttırmıştır [344]. %40'ın üzerindeki iş çevrimlerinde, R_s ve R_{ct} değerlerinde gözlenen azalma Cl^- iyonlarının gözenekli yapılardan yayıldığını açıklamaktadır. Bu sonuçlar, kaplamanın yüksek gözenekli yapı, homojen olmayan morfoloji ve düşük korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir. Bunlara ilaveten, Ni-B-TiN kompozit kaplamanın eşdeğer devre şeması Şekil 6.39b.'de gösterilmiştir. Sreekanth ve ark. [345], kaplama yüzeyindeki yüksek gözenekli yapının daha yüksek kapasitans değeri anlamına geldiğini ve kompozit kaplamadaki en yüksek R_c ve R_{ct} değerleri ile en düşük CPE_{dl} değerlerinin yapının mikro-yapısal uyumluluğu ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Buna göre Tablo 6.9.'daki kapasitans değerleri incelendiğinde %40 iş çevrimi ile biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamanın CPE_{dl} değeri diğer kaplamalara göre daha düşüktür. Böylece, kompozit kaplamanın en yüksek korozyon önleme kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca, iş çevrimindeki artışla beraber artan Ni-B alaşım matrisine gömülü TiN partikülleri kaplamanın kararlılığını artırarak yapıdaki kusurları engellemiştir.



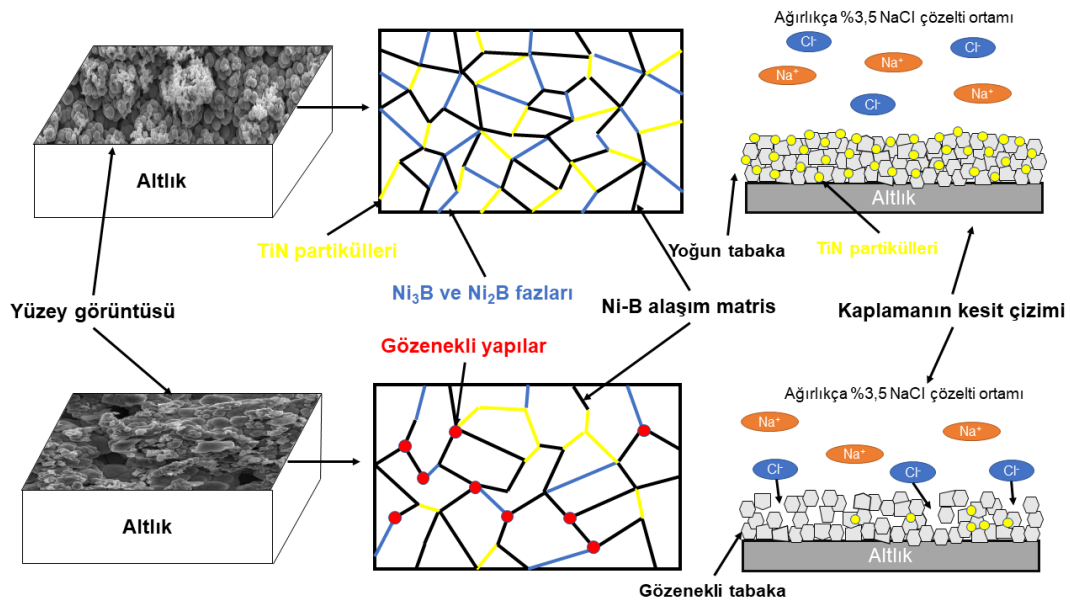
Şekil 6.39. Farklı iş çevrimlerinde ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde biriktirilen Ni-B-TiN kaplamaların (a) nyquist grafikleri ve (b) kompozit kaplamanın eşdeğer devre şeması.

Tablo 6.9. Farklı iş çevrimlerinde biriktirilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların eşdeğer parametreleri.

Ni-B-TiN	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} ($\mu F/cm^2$)	n-değeri
%20	6,42	8,24	77,97	0,85
%40	11,56	24,15	31,84	0,92
%60	8,11	13,58	46,41	0,89
%80	7,89	9,63	53,88	0,87

Yapının morfolojisine bağlı olarak kompozit kaplamaların korozyon davranışı Şekil 6.40.'ta şematik olarak gösterilmiştir. MMK'lerin korozyon direnci; matris/takviye partikülleri, ara-yüzey arasındaki faz oluşumu, galvanik bağ ve mikro-yapısal değişiklikler ile açıklanmaktadır [346]. Ayrıca, kompozit kaplamanın korozyon direnci kaplama kalınlığına ve mikro-yapıya bağlı olduğu da belirtilmiştir [347]. Kompozit kaplama aşındırıcı ortama maruz kaldığında anodik davranış sergiler.

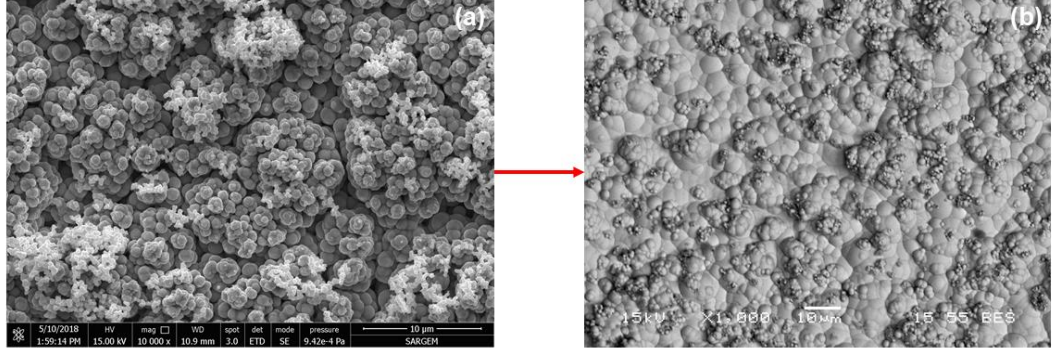
Korozyon, alaşım matris üzerinde gözenekli yapının oluşmasıyla başlar. Kompozit kaplamanın yoğun ve boşluksuz olması kaplamanın korozyon direncini etkiler. Buna göre, Ni-B alaşım matrisindeki nikel borid fazları ve TiN partikülleri yoğun yapıdaki boşlukları doldurur ve çözeltideki iyonların altlık yüzeyine doğru yayılmasını engeller. Buna karşın, gözenekli yapılar Cl^- iyonlarının nüfuz edebileceği açık alanlar olduğu için kaplamanın korozyon direnci azalır. Düzensiz ve geniş gözenekli yapıda metalin pasifliği doğrudan etkilenir. Ayrıca, çözeltisinden gelen korozif iyonlar korozyon indüksiyonu ile daha fazla korozyon atağı gerçekleştirir [348]. Korozyon atağı daha iletkendir ve bu gözenekli yapıya bağlı olarak korozyon direnci etkiler. Bununla beraber, gözenekli yapıların takviye partiküller tarafından doldurulmasıyla kaplamanın korozyon direnci artar. Literatürdeki bilgiler dikkate alındığında, Ni-B-TiN kompozit kaplamanın hem kalın hem de gözeneksiz yapıda olması korozif iyonların aktarılmasını zorlaştırdı ve böylece kaplamanın korozyon direnci arttı. Bunun aksine, korozif ortamdaki iyonlar gözenekli yapının altlık/kaplama arayüzüne kolayca yayılabilmesi kaplamanın korozyon önleyici özelliğini azaltmıştır.



Şekil 6.40. TiN ile güçlendirilmiş Ni-B kompozit kaplamanın korozyon mekanizmasının şematik gösterimi.

Buna ilaveten, %40 iş çevrimi ile biriktirilen kompozit kaplamanın korozyon testinden önceki ve sonraki mikro-yapıları Şekil 6.41.'de gösterilmiştir. Kaplamaların aşınmış yüzeylerinden alınan görüntüler nodüler yapının çok fazla değişmediğini ve korozyona

uğramış yüzeyde gözenekli yapının olmaması kaplama yüzeyindeki TiN partiküllerinin gözenekli yapıları doldurduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 6.41. %40 iş çevrimi ile kaplanan kompozit kaplamanın (a) korozyon testinden önceki ve (b) korozyon testinden sonraki SEM görüntüleri.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

7.1.1. TiN partikül konsantrasyonu etkisi

Darbe akımlı kaplama yöntemi kullanılarak Ni-B-TiN kompozit kaplamalar farklı takviye partikül konsantrasyonu (5 g/L, 10 g/L, 15 g/L ve 20 g/L) ile üretilmiş olup elde edilen kaplamaların mekanik ve korozyon özellikleri incelenmiştir.

- Biriktirme mekanizmasında Ni-B alaşım matrisine TiN partiküllerinin eklenmesi ile artan kaplama kalınlığı Guglielmi absorpsiyon modeli ile açıklandı. Ni-B alaşım matrisine dahil edilen TiN partiküllerinin kompozit kaplamaya homojen olarak dağıldığı, yoğun ve çatlaksız morfoloji elde edildiği gözlemlendi. Matristeki maksimum TiN partikül içeriği ağırlıkça ~%12 olarak hesaplandı.
- Akımlı kaplama ile üretilen kompozit kaplamanın mekanik ve korozyon özellikleri, çalışma parametresindeki 15 g/L partikül konsantrasyonu ile optimum seviye olarak iyileştirildi.
- Kaplamanın kesitsel görüntü analizi, partiküllerin kaplamaya homojen bir şekilde dağıldığını doğruladı.
- Kompozit kaplamalara uygulanan ısıtma işlem sonucu oluşan nikel boridler ve kaplamaya dahil olan TiN partikül konsantrasyonu kristal boyutunu azalttı ve 33,4 nm olarak hesaplandı. Ni-B alaşım matrisine gömülü TiN partikülleri mevcut kristal büyümesini önledi ve yeni kristallerin çekirdeklenmesini

destekleyerek tanelerin incelmeye katkıda bulundu. Böylece, incelmeye kristal taneler kaplamasının mekanik ve tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulundu.

- Ni-B-TiN kompozit kaplamasının en yüksek sertliği 1140 HV'ye ulaştı ve dispersiyon güçlendirme ve tane inceltme mekanizmalarına atfedildi. Elektrolitteki TiN takviye partikül konsantrasyonu optimum seviyeyi aştığında partiküllerin ayrılmasına ve mekanik ve korozyon özelliklerinde bozulmaya neden olmuştur.
- 15 g/L TiN konsantrasyonu ile üretilen kompozit kaplama diğer kompozit kaplamalara göre daha iyi aşınma direnci ve en düşük sürtünme katsayısı göstermiştir. Kompozit kaplamaların aşınma mekanizmalarının plastik deformasyon ve ardından yorulma çatlağı oluşumu olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, matristeki partikül içeriğinin artması daha az plastik deformasyon ve daha az çatlak boyutları ile daha pürüzsüz yüzeylerin gözlemlenmesine yol açtı. En yüksek partikül konsantrasyonunda aşınma mekanizması pürüzlü plastik deformasyon kontrollü aşınmaya kayd ve bu nedenle aşınma direnci azaldı, ancak sürtünme katsayısı arttı.
- Ni-B alaşım matrisine TiN takviye partiküllerinin eklenmesi kaplamadaki boşlukları doldurarak malzemenin korozyon etkinliğini arttırmıştır. Kaplamaya TiN partiküllerinin eklenmesi Ni-B-TiN kompozit kaplamaların sertlik, aşınma ve korozyon performansında önemli bir rol oynadığı açıkça görülmüştür.

7.1.2. Akım yoğunluğu etkisi

Ni-B-TiN kompozit kaplamalar farklı akım yoğunluklarında (1,5 A/dm², 3,0 A/dm², 4,5 A/dm² ve 6,0 A/dm²) darbe akımlı kaplama yöntemi ile üretilmiş olup kaplamasının yüzey morfolojisi, faz yapısı, mikro-sertlik, tribolojik ve korozyon özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

- Ni-B-TiN kompozit kaplamalar, nodüler morfoloji, çatlaksız yüzey ve nikel alaşım matrisinde homojen olarak dağılmış TiN ile karakterize edilmiştir. Akım yoğunluğu $4,5 \text{ A/dm}^2$ ile biriktirilen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü diğer kaplamalara kıyasla azaldı.
- Kompozit kaplamalara uygulanan ısıtma işlem sonrası yapılan XRD analizi sonucunda kaplamalardaki nikel kristalinin (111) düzleminde tercihli yönde olduğu görülmüştür. Akım yoğunluğunun kaplamadaki partikül konsantrasyonu üzerindeki etkisi dikkate alınarak $4,5 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda üretilen kaplamadaki Ni-B alaşım matrisinin minimum kristal boyutu (37,4 nm) ve maksimum TiN partikül içeriği (ağırlıkça ~%13,8) hesaplandı. Buna göre, kaplamanın elastik modülü ve mikro-sertliğinin arttığı görülmüştür.
- $4,5 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda biriktirilen kompozit kaplamanın aşınma oranı diğer kaplamalardan daha düşüktür ($2.14 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$) ve bu da sert TiN partiküllerin kaplama ile karşıt yüzey arasındaki temas alanını azalttığını gösterdi.
- Elektrolit içerisindeki akım yoğunluğunun etkisiyle kompozit kaplama yüzeyinde katot yüzeyinde biriken partiküllerin yoğun yapısı korozif iyonların fiziksel bir bariyer oluşturarak çözelti/kaplama ara-yüzüne yayılmasını engelledi. Elektrokimyasal testlerden elde edilen sonuçlar $4,5 \text{ A/dm}^2$ akım yoğunluğunda üretilen Ni-B-TiN kompozit kaplamaların diğer kaplamalara kıyasla önemli bir korozyon direncine sahip olduğunu gösterdi.

7.1.3. İş çevrimi etkisi

Farklı iş çevrimlerinde (%20, %40, %60 ve %80) üretilen TiN takviye partikülleri ile güçlendirilmiş Ni-B kompozit kaplamaların sentezi darbe akımlı kaplama yöntemi ile başarıyla gerçekleştirildi.

- Kompozit kaplamaların morfoloji, faz yapısı, sertlik, aşınma ve korozyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. %40 iş çevrimi ile üretilen kompozit kaplama diğer kaplamalara göre yüzey morfolojisi daha yoğun, daha pürüzsüz yapı ve alaşım matrisinde eşit olarak dağılmış ince taneli TiN parçacıkları elde edildi.
- 400°C'de 1 saat ısıtılma işleminden sonra tüm kaplamalarda Ni_2B ve Ni_3B kristal fazları oluştu. Ni kristalinin yapısı (111) tercih edilen baskın yönelimi sergiledi. Ni-B alaşım matrisine gömülü TiN partikülleri mevcut Ni (111) kristalinin büyümesini engelleyerek yeni çekirdeklenme bölgelerinin oluşumunu sağladı.
- Kristalin tane sınırlarına yerleşen TiN partikülleri tane inceltme ve dispersiyon sertleştirme ile kompozit kaplamanın sertliğini arttırdı. İş çevrimi takviye partiküllerin alaşım matrisine taşınmasını etkiledi ve %40 iş çevrimi ile kaplamaya dahil olan TiN partikül içeriği yoğun ve düzgün yapı oluşturarak kaplamanın sertliğini 1170 HV'ye kadar artırdı. Partikül dağılımı ile artan kaplama sertliği ve T_{OFF} periyoduna bağlı olarak gerçekleşen tane inceltmesi kaplamanın aşınma özelliklerini arttırdı.
- Sabit yük altında gerçekleştirilen aşınma testlerinde TiN partikülleri kaplama yüzeyi ile aşındırıcı yüzey arasında bariyer tabakası oluşturarak ara-yüzey temas alanını azalttı ve kaplamanın aşınma direncini arttırdı. Ni-B-TiN kompozit kaplamalarda en düşük aşınma oranı %40 iş çevrimi ile üretilen kaplamada $2,121 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ olarak hesaplanmıştır. İş çevrimindeki T_{OFF} periyodu elektrolit içindeki metal iyonlarının ve takviye partiküllerinin katot yüzeyine adsorbe olmalarını etkiledi.
- İş çevrimi %40'ın üzerine çıkıldığında artan kaplama kalınlığının tek başına korozyon önlemede etkili olmadığı anlaşıldı. Bu nedenle, kaplamaya dahil olan homojen dağılımlı partiküllerin ve gözeneksiz yapının korozyon önleme kabiliyetini geliştirmek için önemli olduğu belirtildi. Bu sayede Ni-B alaşım kaplamasına homojen dağıtılan TiN partiküllerinin oluşturduğu yoğun yapı

kaplama yüzeyinde koruyucu bir bariyer oluşturarak koroziyon iyonların kaplamaya difüzyonunu engelledi.

Sonuç olarak, Ni-B alaşımlı matrisinde bulunan TiN partiküllerinin yoğun, pürüzsüz ve homojen dağılımı sağlanarak elde edilen kompozit kaplamanın üstün mekanik, tribolojik ve korozyon önleyici özellikleri nedeniyle farklı endüstriyel alanlarda ve mühendislik uygulamalarında alternatif olarak kullanılabileceğini belirtebiliriz.

7.2. Öneriler

Ni-B-TiN kompozit kaplamaların yüksek sıcaklık ortamına maruz kalan malzemeler için yüksek sıcaklık aşınma çalışmaları ile alternatif bir çalışma yapılabilir. Kompozit kaplamaların korozyon testleri oda sıcaklığında yapıldığından farklı sıcaklıklardaki korozyon dirençleri test edilebilir. Endüstriyel olarak kullanılan malzemelerin belirli çalışma şartları altında testler yapılarak mekanik ve anti-korozyon özellikler incelenebilir. Doğru akım (DC) veya Ters-darbe akım (PRC) kaplama yöntemleri ile Ni-B-TiN kompozit kaplamalar üretilip malzemenin sertlik, aşınma ve korozyon direnci özellikleri karşılaştırılabilir. Akımsız Ni-B-TiN kompozit kaplama üretilip akımlı Ni-B-TiN kompozit kaplama arasındaki mekanik ve korozyon özellikleri araştırılabilir. Ni-B-TiN kompozit kaplamaya başka seramik partikül takviyesi yapılarak hibrit kompozit elde edilebilir ve kaplamadaki seramik partiküllerin malzeme üzerindeki etkileri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Liu, J.H., Liu, Y.D., Pei, Z.L., Li, W.H., Shi, W.B., Gong, J., Sun, C., Influence of particle size and content on the friction and wear behaviors of as-annealed Ni-Mo/diamond composite coatings. *Wear* 452-453: 203300, 2020.
- [2] Shakoor, R.A., Kahraman, R., Waware, U.S., Wang, Y., Gao, W., Synthesis and properties of electrodeposited Ni-B-CeO₂ composite coatings. *Mater. Des.*, 59: 421-429, 2014.
- [3] Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T.S.N., Seshadri, S.K., Electrodeposited Ni-B coatings: formation and evaluation of hardness and wear resistance. *Mater. Chem. Phys.*, 99: 300-308, 2006.
- [4] Bolelli, G., Giovanardi, R., Lusvarghi, L., Manfredini, T., Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement. *Corros. Sci.*, 48(11): 3375-3397, 2006.
- [5] Flitney, B., Alternatives to hard chrome for hydraulic actuators: why replace hard chrome. *Sealing Technology*, 8-12, 2007.
- [6] Legg, K.O., Graham, M., Chang, P., Rastagar, F., Gonzales, A., Sartwell, B., The replacement of electroplating. *Surf. Coat. Technol.*, 81(1): 99-105, 1996.
- [7] Contreras, A., Leon, C., Jimenez, O., Sosa, E., Perez, R., Electrochemical behavior and microstructural characterization of 1026 Ni-B coated steel. *Appl. Surf. Sci.*, 253:592-599, 2006.
- [8] Vitry, V., Sens, A., Kanta, A.F., Delaunois, F., Experimental study on the formation and growth of electroless nickel-boron coatings from borohydride-reduced bath on mild steel. *Appl. Surf. Sci.*, 263: 640-647, 2012.
- [9] Dehgahi, S., Amini, R., Alizadeh, M., Microstructure and corrosion resistance of Ni-Al₂O₃-SiC nanocomposite coatings produced by electrodeposition technique. *J. Alloy. Compd.*, 692: 622-628, 2017.
- [10] Li, B., Zhang, W., A novel Ni-B/YSZ nanocomposite coating prepared by a simple one-step electrodeposition at different duty cycles. *J. Mater. Res. Technol.*, 9(2): 1519-1529, 2020.

- [11] Li, B., Mei, T., Li, D., Du, S., Ultrasonic-assisted electrodeposition of Ni-Cu/TiN composite coating from sulphate-citrate bath: structural and electrochemical properties., *Ultrason. Sonochem.*, 58: 104680, 2019.
- [12] Kanani, N., *Electroplating- Basic Principles, Processes and Practice*. Elsevier Science, 87-140, 2004.
- [13] Meyers, M.A., Mishra, A., Benson, D.J., Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.*, 51: 427-556, 2006.
- [14] Gamburg, Y.D., Zangari, G., *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer. Springer-Verlag New York, 1-25, 2011.
- [15] El-Sherik, A. M., Erb, U., Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition. *J. Mater. Sci.*, 30: 5743-5749, 1995.
- [16] Aperador Chaparro, W. A., Lopez, E. V., Electrodeposition of nickel plates on copper substrates using PC y PRC. *Matéria*, 12: 583-588, 2007.
- [17] Jinlong, L., Yang, M., Suzuki, Ken., Miura, H., Zhang, Y., Comparison of corrosion resistance of electrodeposited pure Ni and nanocrystalline Ni-Fe alloy in borate buffer solution. *Mater. Chem. Phys.*, 202: 15-21, 2017.
- [18] Molodkina, E. B., Ehrenburg, M. R., Broekmann, P., Rudnev, A. V., Electrodeposition of chromium on single-crystal electrodes from solutions of Cr(II) and Cr(III) salts in ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.*, 860: 113892, 2020.
- [19] Ohba, M., Scarazzato, T., Espinosa, D.C.R., Panossian, Z., Study of metal electrodeposition by means of simulated and experimental polarization curves: Zinc deposition on steel electrodes. *Electrochim. Acta.*, 309: 86-103, 2019.
- [20] Mahdavi, S., Allahkaram, S. R., Effect of bath composition and pulse electrodeposition condition on characteristics and microhardness of cobalt coatings. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 28: 2017-2027, 2018.
- [21] Hasan, S. N., Xu, M., Asselin, E., Electrodeposition of metallic molybdenum and its alloys – a review. *Can. Metall. Q.*, 58: 1-18, 2019.
- [22] Matsui, I., Omura, N., Yamamoto, T., Takigawa, Y., Electrodeposition with intermittent addition of trimethylamine borane to produce ductile bulk nanocrystalline Ni-B alloys. *Surf. Coat. Technol.*, 337: 411-417, 2018.

- [23] Chen, W.Y., Chen, H.W., Li, W.P., Huang, J.C., Yu, H.S., Duh, J.G., Lan, S., Feng, T., Compositionally modulated microstructure in nano-layered Ni-P metallic glass composite coating prepared by electrodeposition. *Surf. Coat. Technol.*, 389: 125636, 2020.
- [24] Porto, M. B., Costa, J. M., Neto, A. F. A., Ni-W alloys and their anticorrosive properties: Ni removal efficiency from galvanic wastewater by electrodeposition. *J. Water Process Eng.*, 36: 101250, 2020.
- [25] Tang, R., Joshi, G. R., Zhao, H., Venkateswaran, S. P., Withers, P. J., Xiao, P., The influence of electrodeposited Ni-Co alloy coating microstructure on CO₂ corrosion resistance on X65 steel. *Corros. Sci.*, 167: 108485, 2020.
- [26] Firouzi-Nerbin, H., Nasirpouri, F., Moslehifard, E., Pulse electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline nickel-chromium alloy coatings on copper substrate. *J. Alloy. Compd.*, 822: 153712, 2020.
- [27] Torabinejad, V., Aliofkhazraei, M., Assareh, S., Allahyarzadeh, M.H., Sabour Rouhaghdam, A., Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings - A review. *J. Alloy. Compd.*, 691: 841-859, 2017.
- [28] Wasekara, N. P., Verulkar, S., Vamsic, M.V.N., Sundararajan, G., Influence of molybdenum on the mechanical properties, electrochemical corrosion and wear behavior of electrodeposited Ni-Mo alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 370: 298-310, 2019.
- [29] Yusuf, M. M., Radwan, A. B., Shakoor, R. A., Awais, M., Abdullah, A. M., Montemor, M. F., Kahraman, R., Synthesis and characterisation of N-B/Ni-P-CeO₂ duplex composite coatings. *J. Appl. Electrochem.*, 48: 391-404, 2018.
- [30] Taha-Tijerina, J., Avina-Camaren, K., Torres-Sanchez, R., Domingues-Rios, C., Maldonado-Cortes, D., Tribological evaluation of electroless Ni-B coating on metal-working tool steel. *Int. J. Adv. Manuf. Tech.*, 103: 1959-1964, 2019.
- [31] Ogihara, H., Udagawa, K., Saji, T., Effect of boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni-B alloy films. *Surf. Coat. Technol.*, 206: 2933-2940, 2012.
- [32] Bekish, Y.N., Poznyak, S.K., Tsybulskaya, L.S., Gaevskaya, T.V., Electrodeposited Ni-B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical properties. *Electrochim. Acta*, 55: 2223-2231, 2010.

- [33] Liang, Y., Li, Y., Yu, Q., Zhang, Y., Zhao, W., Zeng, Z., Structure and wear resistance of high hardness Ni-B coatings as alternative for Cr coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 264: 80-86, 2015.
- [34] Tozar, A., Karahan, İ. H., Effect of octylphenyl ether group nonionic surfactant on the electrodeposition of the hexagonal boron nitride reinforced Ni-B matrix composite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 381: 125131, 2015.
- [35] Meyers, B.R., Lynn, S.C., Jang, E., Case study: alternatives to the use of chromium in plating and conversion coating at McClellan air force base, *Tribol. Int.*, 60: 112-115, 1998.
- [36] Mirak, M., Akbari, A., Microstructural characterization of electrodeposited and heat-treated Ni-B coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 349: 442-451, 2018.
- [37] Mehr, M. S., Akbari, A., Damerchi, E., Electrodeposited Ni-B/SiC micro- and nano-composite coatings: A comparative study. *J. Alloys Compd.*, 782: 477-487, 2019.
- [38] Kanta, A-F., Poelman, M., Vitry, V., Delaunois, F., Nickel-boron electrochemical properties investigations. *J. Alloy. Compd.*, 505: 151-156, 2010.
- [39] Liu, J.H., Pei, Z.L., Shi, W.B., Liu, Y.D., Gong, J., Sun, C., Studies on preparation, microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Ni-Mo/micron-sized diamond composite coatings. *Surf. Coat. Tech.*, 385: 12451, 2020.
- [40] Goral, A., Nanoscale structural defects in electrodeposited Ni/Al₂O₃ composite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 319: 23-32, 2017.
- [41] Li, R., Hou, Y., Liu, B., Wang, D., Liang, J., Electrodeposition of homogenous Ni/SiO₂ nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with in-situ synthesized SiO₂ nanoparticles. *Electrochim. Acta*, 222: 1272-1280, 2016.
- [42] Li, B., Zhang, W., Facile synthesis and electrochemical properties of a novel Ni-B/TiC composite coating via ultrasonic-assisted electrodeposition, *Ultrason. Sonochem.*, 61: 104837, 2020.
- [43] Dheeraj, P. R., Patra, A., Sengupta, S., Das, S., Das, K., Synergistic effect of peak current density and nature of surfactant on microstructure, mechanical and electrochemical properties of pulsed electrodeposited Ni-Co-SiC nanocomposites. *J. Alloys Compd.*, 729: 1093-1107, 2017.

- [44] Du, Y., Wang, D., Si, P., Wei, L., Wang, Y., Yu, B., Zhang, X., Ye, S., Electrodeposition of a Ni-P-Ti₃C₂T_x/MoS₂ coating incorporating MoS₂ intercalated Ti₃C₂T_x particles. *Surf. Coat. Technol.*, 354: 119-125, 2018.
- [45] Gyawali, G., Joshi, B., Tripathi, K., Lee, S. W., Preparation of Ni-W-Si₃N₄ composite coatings and evaluation of their scratch resistance properties. *Ceram. Int.*, 42: 3497-3503, 2016.
- [46] Li, D., Li, B., Du, S., Zhang, W., Synthesis of a novel Ni-B/YSZ metal-ceramic composite coating via single step electrodeposition at different current density. *Ceram. Int.* 45: 24884-24893, 2019.
- [47] Ranjan, S., Mukherjee, B., Islam, A., Pandey, K. K., Gupta, R., Keshri, A. K., Microstructure, mechanical and high temperature tribological behaviour of graphene nanoplatelets reinforced plasma sprayed titanium nitride coating. *J. Eur. Ceram. Soc.* 40: 660-671, 2020.
- [48] Li, B., Li, D., Zhang, J., Chen, W., Zhang, W., Electrodeposition of Ni-W/TiN-Y₂O₃ nanocrystalline coating an investigation of its surface properties and corrosion resistance. *J. Alloy. Compd.*, 787: 952-962, 2019.
- [49] Xia, F., Yang, A., Cui, W., Li, Q., Preparation and wear assessment of ultrasonic electrodeposited Ni-TiN thin films. *Ceram. Int.*, 44: 11070-11076, 2018.
- [50] Li, B., Li, D., Chen, W., Liu, Y., Zhang, J., Wei, Y., Zhang, W., Jia, W., Effect of current density and deposition time on microstructure and corrosion resistance of Ni-W/TiN nanocomposite coating. *Ceram. Int.*, 45: 4870-4879, 2019.
- [51] Cui, W., Zhang, Y., Song, R., Wang, P., Ultrasonic assisted pulse electrodeposited Ni-doped TiN coatings. *Ceram. Int.*, 44: 14767-14773, 2018.
- [52] Umapathi, D., Devaraju, A., Rathinasuriyan, C., Raji, A., Mechanical and tribological properties of electroless nickel phosphorous and nickel Phosphorous-Titanium nitride coating. *Mater. Today*, 22: 1038-1042, 2020.
- [53] Yan, C., Karthik, N., Li, H., Kang, Y., Xiong, D., The nickel based composite coating fabricated by pulse electroplating through graft between nano-TiN and graphene oxide. *Ceram. Int.*, 46: 15714-15718, 2020.
- [54] Ma, C., Guo, X., Leang, J., Xia, F., Synthesis and characterization of Ni-P-TiN nanocomposites fabricated by magnetic electrodeposition technology. *Ceram. Int.*, 42: 10428-10432, 2016.

- [55] Hefnawy, A., Elkhoshkhany, N., Essam, A., Ni-TiN and Ni-Co-TiN composite coatings for corrosion protection: Fabrication and electrochemical characterization. *J. Alloys Compd.*, 735: 600-606, 2018.
- [56] Anand, Y., Dutta, V., *Advanced Materials Manufacturing & Characterization*. 3(1): 359-364, 2013.
- [57] Hull, D., Clynn, T.W., *An Introduction to Composites Materials*, Cambridge University Press. 158-207, 1996.
- [58] Smith, W.F., *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Çeviri: Kınıkoğlu, N.G., Literatür Yayıncılık*, 2012.
- [59] Hashim, J., Looney, L., Hashmi, M.S.J., Metal matrix composites Production by Stir casting. *J. Mater. Process. Technol.*, 92-93: 1-7, 1999.
- [60] Güler, Ö., Bağcı N., A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites. *J. Mater. Res. Technol.*, 9(3): 6808-6833, 2020.
- [61] Miracle, D.B., Metal matrix composites - from science to technological significance. *Compos. Sci. Technol.*, 65: 2526-2540, 2005.
- [62] Camargo, P.H.C., Satyanarayana, K.G., Wypych, F., Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. *Mater. Res.*, 12: 1-39, 2009.
- [63] Gupta, N., Satyanarayana K.G., The solidification processing of metal matrix composites. *JOM*, 92-94, 2006.
- [64] Rohatgi, P.K., Weiss, D., Gupta, N., Applications of fly ash in synthesizing low cost MMCs for automotive and other applications. *JOM* 58: 71-76, 2006.
- [65] Low, C.T.J., Wills, R.G.A., Walsh, F.C., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surf. Coat. Technol.*, 201: 371-383, 2006.
- [66] Boostani, A.F., Tahamtan, S., Jiang, Z.Y., Wei, D., Yazdani, S., Khosroshahi, R.A., Mousavian, R.T., Xu, J., Zhang, X., Gong, D., Enhanced tensile properties of aluminium matrix composites reinforced with graphene encapsulated SiC nanoparticles. *Compos. Part A-Appl. S.*, 68: 155-163, 2015.
- [67] Selvam, J.D.R., Smart, D.R., Dinaharan, I., Microstructure and some mechanical properties of fly ash particulate reinforced AA6061 aluminum alloy composites prepared by compocasting. *Mater. Des.*, 49: 28-34, 2013.

- [68] Dobrzański, L.A., Tomiczek, B., Pawlyta, M., Król, M., Aluminium AlMg1SiCu Matrix Composite Materials Reinforced with Halloysite Particles. *Arch. Metall. Mater.*, 59: 335-338, 2014.
- [69] Roy, S., Nataraj, B.R., Suwas, S., Kumar, S., Chattopadhyay, K., Microstructure and texture evolution during accumulative roll bonding of aluminium alloys AA2219/AA5086 composite laminates. *J. Mater. Sci.*, 47: 6402-6419, 2012.
- [70] Kumar, B.A., Murugan, N., Metallurgical and mechanical characterization of stir cast AA6061-T6-AlNp composite. *Mater. Des.*, 40: 52-58, 2012.
- [71] Dinaharan, I., Murugan, N., Parameswaran, S., Influence of in situ formed ZrB₂ particles on microstructure and mechanical properties of AA6061 metal matrix composites. 2011. *Mater. Sci. Eng. A*, 528: 5733-5740, 2011.
- [72] Thompson, S.A., An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry. *Int. Endod. J.*, 33: 297-310, 2000.
- [73] Clyne, T.W., Withers, P.J., *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge University Press, USA, 370-398, 2010.
- [74] Ray, A.K., Venkateswarlu, K., Chaudhury, S.K., Das, S.K., Ravi Kumar, B., Pathak, L.C., Fabrication of TiN reinforced aluminium metal matrix composites through a powder metallurgical route. *Mater. Sci. Eng. A* 338: 160-165, 2002.
- [75] Scarano, A., Piattelli, M., Vreapa, G., Caputi, S., Piattelli, A., Bacterial adhesion on titanium nitride coated and uncoated implants: an in vivo human study. *Oral Implantol.*, 29: 80-85, 2003.
- [76] Roşu, R. A., Şerban, V.-A., Bucur, A. I., Dragoş, U., Deposition of titanium nitride and hydroxyapatite-based biocompatible composite by reactive plasma spraying. *Appl. Surf. Sci.*, 258: 3871-3876, 2012.
- [77] Haghshenas, M., *Metal-Matrix Composites*, University of Waterloo, 2016.
- [78] Wang, A.Q., D'Souza, N., Golden, T.D., Ceramic montmorillonite nanocomposites by electrochemical synthesis. *Appl. Clay Sci.*, 42: 310-317, 2008.
- [79] Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V., *Nanocomposite Science and Technology*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2003.

- [80] Chawla, N., Habel, U., Shen, Y.-L., Andres, C., Jones, J.W., Allison, J.E., The Effect of Matrix Microstructure on the Tensile and Fatigue Behavior of SiC Particle-Reinforced 2080 Al Matrix Composites. *Metall. Mater. Trans. A.*, 31(2): 531-540, 2000.
- [81] Ashby, M.F., *Materials Selection in Mechanical Design*, Elsevier, 3, 2005.
- [82] Vaidya, R.U., Xu, Z.R., Li, X., Chawla, K.K., Zurek, A.K., Ageing response and mechanical properties of a SiC_p/Al-Li (8090) composite. *J. Mater. Sci.* 29: 2944-2950, 1994.
- [83] Redsten, A.K., Klier, E.M., Brown, A.M., Dunand, D.C., Mechanical properties and microstructure of cast oxide-dispersion-strengthened aluminum. *Mater. Sci. Eng. A* 201: 88-102, 1995.
- [84] Humphreys, F.J., Hatherly, M., *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon Press, Oxford, 1995.
- [85] Ranjit Bauri, Devinder Yadav, *Metal Matrix Composites by Friction Stir Processing*, Butterworth-Heinemann, 1: 1-14, 2018.
- [86] Akbulut, H., *Kompozit Malzemeler Ders Notları*. Sakarya Üniversitesi, 2001.
- [87] Kainer, K.U., *Metal Matrix Composites: Custom-Made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006.
- [88] Evans, A., Marchi, C.S., Mortensen, A., *Metal Matrix Composites in Industry: An Introduction and a Survey*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2003.
- [89] Chawla, N., Chawla, K.K., *Metal-Matrix Composites*, Springer Science, New York, 2, 2013.
- [90] Pancrecious, J.K., Ulaeto, S.B., Ramya, R., Rajan, T.P.D., Pai, B.C., Metallic composite coatings by electroless technique – a critical review. *Int. Mater. Rev.* 63: 488-512, 2018.
- [91] Schlesinger, M., Paunovic, M., *Modern Electroplating*. John Wiley & Sons, Inc., 79-114, 2011.
- [92] http://ec.europa.eu/environment/waste/rohs_eee/index_en.htm, Erişim Tarihi: 25.07.2020.
- [93] Lelevic, A., Walsh, F. C., Electrodeposition of Ni-P alloy coatings: A review. *Surf. Coat. Technol.* 369: 198-220, 2019.

- [94] Bicelli, L.P., Bozzini, B., Mele, C., Urzo, L.D., A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3(4): 356-408, 2008.
- [95] Rashidi, A.M., Amadeh, A., The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 202: 3772-3776, 2008.
- [96] Paunovic, M., Schlesinger, M., Fundamentals of electrochemical deposition. Wiley-Interscience, USA, 2, 2005.
- [97] Cao, G., Liu, D., Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays. *Adv. Colloid Interfac. Sci.*, 136: 45-64, 2008.
- [98] Tsai, W.L., Hsu, P.C., Hwu, Y., Chen, C.H., Chang, L.W., Je, J.H., Lin, H.M., Groso, A., Margaritondo, G., Building on bubbles in metal electrodeposition. *Nature*, 417: 139, 2002.
- [99] Yin, K.M., Lin, B.T., Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel. *Surf. Coat. Technol.*, 78(1-3), 205-210, 1996.
- [100] Atkins, P. W., Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 6, 1998.
- [101] Flitt, H. J., Schweinsberg, D. P., A guide to polarisation curve interpretation: deconstruction of experimental curves typical of the Fe/H₂O/H⁺/O₂ corrosion system. *Corros. Sci.*, 47: 2125-2156, 2005.
- [102] T. S. Srivatsan, Materials Processing Handbook, CRC Press, 670, 2007.
- [103] Bockris, J. O'M., Razumney, G.A., Fundamental Aspects of Electro-crystallization. Plenum Press, New York, 3: 109-125, 1967.
- [104] Gibbs, J.W., Collected Works, Longmans, Green and Co., New York, 1928.
- [105] Volmer, M., Weber, A., Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z. Phys. Chem*, 119: 227-301, 1925.
- [106] Barrat, C. S., Massalski, T. B., Structure of Metals, Mc Graw-Hills, New York, 3, 1966.
- [107] Watanabe, T., Nano-Plating – Microstructure Control Theory of Plated Film and Database of Plated Film Microstructure, Elsevier, 2004.
- [108] Budevski, E., Staikov, G., Lorenz, W. J., Electrochemical Phase Formation and Growth: An introduction to the Initial Stages of Metal Deposition, VCH, 1996.

- [109] Landolt, D., Marlot, A., Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys. *Surf. Coat. Technol.*, 169:8-13, 2003.
- [110] Chandrasekar, M.S., Pushpavanam, M., Pulse and pulse reverse plating- Conceptual, advantages and applications. *Electrochim. Acta*, 53: 3313-3322, 2008.
- [111] Devaraj, G., Guruviah, S., Seshadri, S.K., Pulse plating. *Mater. Chem. Phys.*, 25(5): 439-461, 1990.
- [112] Sharma, A., Bhattacharya, S., Das, S., Das, K., A study on the effect of pulse electrodeposition parameters on the morphology of pure tin coatings, *Metall. Mater. Trans. A*, 45: 4610-4622, 2014.
- [113] Allahyarzadeh, M.H., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A.R.S., Torabinejad, V., Gradient electrodeposition of Ni-Cu-W(alumina) nanocomposite coating. *Mater. Des.* 107: 74-81, 2016.
- [114] Spanou, S., Pavlatou, E.A., Pulse electrodeposition of Ni/nano-TiO₂ composites: effect of pulse frequency on deposits properties. *J. Appl. Electrochem.* 40: 1325-1336, 2010.
- [115] Krishnappa, M.R.M., Rajasekaran, N., Effects of current density on electrodeposited CoMnP thin films. *J. Eng. Appl.*, 5(7): 6-10, 2010.
- [116] Shanti, C., Barathan, S., Jaiswal, R., Arunachalam, R.M., Mohan, S., The effect of pulse paramaters in electrodeposition of silver alloy. *Mater. Lett.*, 62: 4519-4521, 2008.
- [117] Natter, H., Hempelmann, R., Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods. *Electrochim. Acta*, 49: 51-61, 2003.
- [118] Puippe, J. C., Ibl, N., Influence of charge and discharge of electric double layer in pulse plating. *J. Appl. Electrochem.*, 10: 775-784, 1980.
- [119] Denny, T., Ronny, L., Andreas, B., Influence of pulse plating parameters on the electro-co-deposition of matrix metal nanocomposites. *Electrochim. Acta*, 52: 7362-7371, 2007.
- [120] Ahmad, Y.H., Mohamed, A.M.A., Electrodeposition of Nanostructured Nickel-Ceramic Composite Coatings: A review. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9: 1942-1963, 2014.
- [121] Shao, L., Du, L., Wang, L., Development of nanocrystalline nickel by pulse reverse microelectroforming. *Micro. Nano Lett.*, 5: 165, 2010.

- [122] Natter, H., Hempelmann, R., (2003), Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods. *Electrochim. Acta*, **49**: 51-61, 2003.
- [123] Puipe, J. CL., Leaman, F., Theory and Practice of Pulse Plating. AESF, 41-53, 1986.4
- [124] Saber, K.H., Koch, C.C., Fedkiw, P.S., Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc. *Mater. Sci. Eng. A*, 341: 174-181, 2003.
- [125] Yundong, L., Hui, J., Weihua, H., Tian, H., Effects of peak current density on the mechanical properties of nanocrystalline Ni-Co alloys produced by pulse electrodeposition. *Appl. Surf. Sci.*, 254: 6865-6869, 2008.
- [126] Hadi, A., Mohammad, R., Arshad, I., Properties of Fe-Ni-Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *J. Alloys Compd.*, 476: 234-237, 2009.
- [127] Chang, L.M., Diffusion layer model for pulse reverse plating. *J. Alloys Compd.*, 466: 19-22, 2008.
- [128] D. Thiemig, Lange, R., Bund, A., Influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of matrix metal nanocomposites. *Electrochim. Acta*, 52: 7362-7371, 2007.
- [129] Lajevardi, S. A., Shahrabi, T., Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 256: 6775-6781, 2010.
- [130] Chen, L., Wang, L., Zeng, Z., Xu, T., Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 201: 599-605, 2006.
- [131] Pavlatou, E., Spyrellis, N., Influence of pulse plating conditions on the structure and properties of pure and composite nickel nanocrystalline coatings. *Russ. J. Electrochem.*, 44: 745-754, 2008.
- [132] Guglielmi, N., Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths. *J. Electrochem. Soc.*, 119(8): 1009-1012, 1972.
- [133] Kariapper, A.M.J., Foster, J., Further studies on the mechanism of formation of electrodeposited composite coatings. *T. I. Met. Finish.*, 52: 87-91, 1974.
- [134] Stojak, J. L., Fransaer, J., Talbot, J. B., Review of electrocodeposition: Advances in electrochemical science and engineering. Wiley-VCH, 7: 193-223, 2002.

- [135] Celis, J. P., Roos, J. R., Buelens, C., A Mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metal matrix. *J. Electrochem. Soc.*, 134(6): 1402-1408, 1987.
- [136] Hovestad, A., Janssen, L. J. J., Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *J. Appl. Electrochem.*, 25: 519-527, 1995.
- [137] Low C.T.J., Wills, R.G.A.; Walsh, F.C., Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surf. Coat. Technol.*, 201 (1-2): 371-383, 2006.
- [138] Kuo, S.-L., Chen, Y.-C., Ger, M.-D., Hwu, W.-H., Nano-particles dispersion effect on Ni/Al₂O₃ composite coatings. *Mater. Chem. Phys.*, 86: 5-10, 2004.
- [139] Russel, W. B., Saville, D. A., Schowalter, W. R., *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, 1989.
- [140] O'Brien, R.W., Cannon, D.W., Rowlands, W.N., Electroacoustic determination of particle size and zeta potential. *J. Colloid Interface Sci.*, 173: 406-418, 1995.
- [141] Mewis, J., Wagner, N., *Colloidal Suspension Rheology*, Cambridge University Press, New York, 2012.
- [142] Bund, A., Thiemig, D., Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel. *Surf. Coat. Technol.*, 201: 7092-7099, 2007.
- [143] Brandes, E.A., Goldthorpe, D., Electrodeposition of cermets. *D. Metallurgia*, 76: 195, 1967.
- [144] Klapper, H.S., Zadorozne, N.S., Rebak, R.B., Localized corrosion characteristics of nickel alloys: A review. *Acta Metall. Sin.* 30: 296-305, 2017.
- [145] Bajwa, R.S., Khan, Z., Bakolas, V., Braun, W., Water-lubricated Ni-based composite (Ni-Al₂O₃, Ni-SiC and Ni-ZrO₂) thin film coatings for industrial applications. *Acta Metall. Sin.* 29: 8-16, 2016.
- [146] Zhang, F., Yao, Z., Moliar, O., Tao, X., Yang, C., Nanocrystalline Ni coating prepared by a novel electrodeposition. *J. Alloys Compd.* 830: 153785, 2020.
- [147] Brooks, I., Palumbo, G., Hibbard, G. D., Wang, Z., Erb, U., On the intrinsic ductility of electrodeposited nanocrystalline metals. *J. Mater. Sci.*, 46(24): 7713-7724, 2011.

- [148] Mishra, R., Balasubramaniam, R., Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel. *Corros. Sci.*, 46(12): 3019-3029, 2004.
- [149] Erb, U., Aust, K.T., Palumbo, G., Electrodeposited Nanocrystalline Metals, Alloys, and Composites in Nanostructured Materials Processing, Properties, and Applications, C. C. Koch, Ed. William Andrew, 2, 235-292, 2007.
- [150] Besra L., Liu, M., A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.* 52(1): 1-61, 2007.
- [151] Das, S.K., Sahoo, P., Electrochemical Impedance Spectroscopy of Ni-B Coatings and Optimization by Taguchi Method and Grey Relational Analysis. *Electrochim. Acta*, 29: 211-231, 2011.
- [152] Sahoo, P., Wear behaviour of electroless Ni-P coatings and optimization of process parameters using Taguchi method. *Mater. Des.*, 30: 1341-1349, 2009.
- [153] Agboola, O., Sadiku, R., Ojo, O.I., Olaitan, A., Biotidara, O., Influence of operation parameters on metal deposition in bright nickel-plating process. *Port Electrochem. Acta*, 29(2): 91-100, 2010.
- [154] Belhamel, K., Kheraz, H., Ludwig, R., Nguen, T.K.D., Allsop, N., Al-Juaid, S.S., Electrodeposition and morphology analysis of nickel nanoparticles from sulphate bath. *E-j. Surf. Sci.*, 8:227-232, 2010.
- [155] Tsuru, Y., Nomura, M., Foulkes, F.R., Effect of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath. *J. Appl. Electrochem.*, 32: 629-634, 2002.
- [156] Wesley, W.A., Carey, J.W., The electrodeposition of nickel from nickel chloride solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 75(1): 209, 1939.
- [157] Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M.J., Guspiel, J., Koscielny, H., Kot, M., Effect of current density on properties of Ni-W nanocomposite coatings reinforced with zirconia particles. *Mater. Chem. Phys.*, 173: 524-533, 2016.
- [158] Susan, D.F., Barmak, K., Marder, A.R., Electrodeposited Ni-Al particle composite coatings. *Thin Solid Films*, 307: 133-140, 1997.
- [159] Giga, A., Kimoto, Y., Takigawa, Y., Higashi, K., Demonstration of an inverse Hall- Petch relationship in electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys through tensile testing. *Scr. Mater.*, 55: 143-146, 2006.

- [160] Stojak, J.L., Fransaer, J., Talbot, J.B., Review of electrocodeposition. *Advances in electrochemical science and engineering*, 7: 193-223, 2002.
- [161] Dennis, J.K., Such, T.E., *Nickel and Chromium plating*, Butterworths, London, 1986.
- [162] Ünal, E. Yaşar, A., Karahan, İ. H., A review of electrodeposited composite coatings with Ni-B alloy matrix. *Mater. Res. Express*, 6: 092004, 2019.
- [163] Ogihara, H., Udagawa, K., Saji, T., Effect of boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni-B alloy films, *Surf. Coat. Tech.*, 206: 2933-2940, 2011.
- [164] Sheu, H. H., Tzeng, Y. C., Syu, J. H., Study of the strengthening mechanism of electrodeposited Ni-B thin films with ultra-low boron content, *Mater. Lett.*, 238: 275-277, 2019.
- [165] Matsui, I., Omura, N., Yamamoto, T., Takigawa, Y., Electrodeposition with intermittent addition of trimethylamine borane to produce ductile bulk nanocrystalline Ni-B alloys, *Surf. Coat. Tech.*, 337: 411-417, 2018.
- [166] Li, B., Zhang, W., Huan, Y., Dong, J., Synthesis and characterization of Ni-B/ Al_2O_3 nanocomposite coating by electrodeposition using trimethylamine borane as boron precursor, *Surf. Coat. Tech.*, 337: 186-197, 2018.
- [167] Shakoor, R. A., Kahraman, R., Waware, U. S., Wang, Y., Gao, W., Synthesis and properties of electrodeposited Ni-B- CeO_2 composite coatings. *Mater. Des.*, 59: 421-429, 2014.
- [168] Oriňáková, R., Rošáková, K., Oriňák, A., Kupková, M., Audinot, J. N., Migeon, H. N., Andersson, J. T., Koval, K., Electrodeposition of composite Ni-B coatings in a stirred heterogeneous system, *J. Solid State Electrochem.*, 15: 1159-1168, 2011.
- [169] Zhai, Q., Xu, J., Lu, T., Xu, Y., Research on Interlayer Alloys for Transient Liquid Phase Diffusion Bonding of Single Crystal Nickel Base Superalloy DD6, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2: 12-19, 2014.
- [170] Zimmerman, C. *Boriding of Metals*. ASM Handbook, 8813-8814, 2013.
- [171] Okamoto, H., Schlesinger, M.E., Mueller, E.M., *Alloy Phase Diagrams*. ASM international, 3, 2005.

- [172] Anık, M., Körpe, E., Sen, E., Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films. *Surf. Coat. Technol.*, 202: 1718-1727, 2008.
- [173] Phillpot, S.R., Wolf, D., Gleiter, H., A structural model for grain boundaries in nanocrystalline materials. *Scr. Mater.*, 33(8): 1245-1251, 1995.
- [174] Dervos, C.T., Novakovic, J., Vassiliou, P., Vacuum heat treatment of electroless nickel-boron coatings. *Mater. Lett.*, 58: 619-623, 2004.
- [175] Baudrand, D.W., Electroless nickel plating. In *Surface Engineering*, ASM handbook online. ASM international, 2002.
- [176] Riddle, Y.W., Bailer, T.O., Friction and wear reduction via an Ni-B electroless bath coating for metal alloys. *JOM*, 4: 40-45, 2005.
- [177] Krishnan, K.H., John, S., Srinivasan, K.N, Praveen, J., Ganesan, M., Kavimani, P.M., An overall aspect of electroless Ni-P depositions - a review article. *Metal. Mater. Trans A*, 37: 1917-1926, 2006.
- [178] Baskaran, I., Kumar, R.S., Sankara Narayanan, T.S.N., Stephen, A., Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties. *Surf. Coat. Technol.*, 200: 6888-6894, 2006.
- [179] Callister, W.D., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Hoken, NJ., 2, 2005.
- [180] Broz, M.E., Cook, R.F., Whitney, D.L., Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals. *Am. Mineral.*, 91: 135-142, 2006.
- [181] Masuda, T., Omori, Y., Sakurai, R., Miyake, T., Yamanouchi, M., Harigane, Y., Okamoto, A., Michibayachi, K., Loop energy: A useful indicator of the hardness of minerals from depth-sensing indentation tests. 117: 96-104, 2018.
- [182] Barajas, C., Vicenete, J., Caja, J., Maresca, P., Gomez, E., Consideration of the hardness Brinelli measurement using optical equipment. 13: 550-557, 2017.
- [183] Bahri, A., Ellouz, M., Klöcker, M., Kordisch, T., Elleuch, K., Brinell indentation behavior of the stainless steel X2CrNi18-9: Modeling and experiments. *Int. J. Mech. Sci.*, 163: 105142, 2019.
- [184] Lenz, B., Hasselbruch, H., Mehner, A., Automated evaluation of Rockwell adhesion tests for PVD coatings using convolutional neural networks. *Surf. Coat. Technol.*, 385: 125365, 2020.

- [185] Liu, M., Yang, S., Gao, C., Scratch behavior of polycarbonate by Rockwell C diamond indenter under progressive loading. *Polym. Test*, 90: 106643, 2020.
- [186] Tiryakioğlu, M., Robinson, J.S., On the representative strain in Vickers hardness testing of 7010 aluminum alloy. *Mater. Sci. Eng.*, 641: 231-236, 2015.
- [187] Kang, S.K., Kim, Y.C., Lee, J.W., Kwon, D., Kim, J.Y., Effect of contact angle on contact morphology and Vickers hardness measurement in instrumented indentation testing. *Int. J. Mech. Sci.*, 85: 104-109, 2014.
- [188] Prato, A., Origlia, C., Germak, A., Verification of Knoop indenters with a Vickers-addressed optical system. *Measurement*, 163: 107928, 2020.
- [189] Mishra, T., Rooij, M., Shisode, M., Hazrati, J., Schipper, D.J., Characterization of yield criteria for zinc coated steel sheets using nanoindentation with knoop indenter. *Surf. Coat. Technol.*, 381: 125110, 220.
- [190] Oliver, W.C., Pharr, G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Cambridge University Press*, 7(6): 1564-1583, 1992.
- [191] Ahmad, Y.H., Tientong, J., D'Souza, N.A., Golden, T.D., Mohamed, A.M.A., *Surf. Coat. Technol.*, 242: 170-176, 2014.
- [192] Zong, W.J., Wu, D., He, C.L., Radius and angle determination of diamond Berkovich indenter. *Measurement*, 104: 243-252, 2017.
- [193] Chang, C., Garrido, M.A., Hervias, J.R., Rodriguez, J., On the possibility of reducing the pile-up effect on the Berkovich instrumented indentation tests. *Int. J. Mech. Sci.*, 121: 181-186, 2017.
- [194] Wang, W., Hou, F.-Y., Wang, H., Guo, H.-T., Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition. *Scr. Mater.*, 53(5), 613-618, 2005.
- [195] Annual Book of ASTM Standards: Metals-mechanical Testings; Elevated and low temperature tests. *Metallography*, 2006.
- [196] Dearnley, P. A., Introduction to Surface Engineering. *Cambridge University Press*, 151, 20017.

- [197] Vaezi, M.R., Sadrnezhaad, S.K., Nikzad, L., Electrodeposition of Ni–SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 315: 176-182, 2008.
- [198] Zhang, D., Li, J., Zheng, J., Synthesis and electrochemical properties of PANI-TiC nanocomposite and its electrocatalytic behavior. *Mater. Lett.* 93: 99-102, 2013.
- [199] Baydoun, S., Arnaud, P., Fouvry, S., Modelling adhesive wear extension in fretting interfaces: An advection-dispersion-reaction contact oxygenation approach. *Tribol. Int.*, 151: 106490, 2020.
- [200] Fukuda, K., Morita, T., Physical model of adhesive wear in early stage of sliding. *Wear*, 376-377: 1528-1533, 2017.
- [201] Mishina, H., Hase, A., Effect of the adhesion force on the equation of adhesive wear and the generation process of wear elements in adhesive wear of metals. *Wear*, 432-433: 202936, 2019.
- [202] Zhao, N., Zhao, Y., Li, J., Wang, X., Wei, Y., Tang, K., Li, J., Xu, Y., Fu, Y., Formation mechanism and single abrasive wear of TaC dense ceramic layer on surface of gray cast iron. *Ceram. Int.*, 45: 15580-15588, 2019.
- [203] Ivanova, M.K., Vencl, A., Karastoyanov, D., Advanced tribological coatings for heavy-duty applications: Case studies. Marin Drinov Publishing House, 2016.
- [204] Errichello, R., Gear tribology and lubrication. *Gears, Materials, and Manufacture.*, 19-38, 2005.
- [205] Holmberg, K., Matthews, A., Coating Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering. Elsevier Science., 2009.
- [206] Ekekwe, N., Electrochemical Impedance Spectroscopy: Corrosion Behavior Application: Theory, Modeling, and Experimentation, Aktiengesellschaft & Co. KG, Germany, 2009.
- [207] Narendran, S., Ramaraja, P. R., Electrochemical impedance spectroscopy for microbial fuel cell characterization, *J. Microbial. Biochem. Technol.*, 6, 2013.
- [208] Woosung, C., Heon-Cheol, S., Ji-Man, K., Jae-Young, C., Won-Sub, Y., Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 11: 1-13, 2020.

- [209] Nunez, M., Prevention of Metal Corrosion: New Research, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2007.
- [210] Brunner, G., Corrosion in Hydrothermal and Supercritical Water. *Supercritical Fluid Science and Technology*. 5: 591-619, 2014.
- [211] Nunez, M., Metal Electrodeposition, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2005.
- [212] Aydoğdu, G.H., Aydinol, M.K., Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel. *Corros. Sci.* 48(11): 3565-3583, 2006.
- [213] Arafın, M.A., Szpunar, J.A., A novel microstructure - Grain boundary character based integrated modeling approach of intergranular stress corrosion crack propagation in polycrystalline materials. *Comput. Mater. Sci.*, 47(4): 890-900, 2010.
- [214] Donik, C., Kocijan, A., Mandrno, D., Paulin, I., Jenko, M., Pihlar, B., *Appl. Surf. Sci.*, 255(15): 7056-7061, 2009.
- [215] Friend, W.Z., Corrosion of nickel and nickel-base alloys. Willey-Interscience.: New York: 1980.
- [216] Amadeh, A., Corrosion Behavior of Pulse Electrodeposited Nanostructure Ni-SiC Composite Coatings. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10: 5383-5388, 2010.
- [217] Lu, G., Znagari, G., Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulfuric acid solutions. *Electrochem. Acta*, 47: 2969-2979, 2002.
- [218] Shi, Z., Xu, J., Qiu, Z., Wang, Z., Gao, B., Copper-Nickel superalloys as inert alloy anodes for aluminium electrolysis. *JOM* 55: 63-65, 2003.
- [219] Molina, J., Hoyos, B.A., Modeling of grain size and hardness for pulse current electroplating. *Electrochim. Acta*, 54: 1784-1790, 2009.
- [220] Hildebrand, H.F., Veron, C., Martin, P., Nickel, chromium, cobalt dental alloys and allergic reactions: an overview. *Biomaterials* 10: 545-548, 1989.
- [221] K.-L., Lin, Hsu, C.-J., Hsu, I.-M., Chang, J.-T., Electrodeposition of Ni-Cr on steel with pulse deposition. *J. Mater. Eng. Perform.* 1: 359-362, 1992.
- [222] Kumar, K.A., Kalaighan, G.P., Muralidharan, V.S., Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni-W alloy deposits. *Appl. Surf. Sci.* 259: 231-237, 2012.

- [223] Allahyarzadeh, M.H., Aliofkhazraei, M., Rezvanian, A.R., Torabinejad, V., Sabour Rouhaghdam, A.R., Ni-W electrodeposited coatings: Characterization, properties and applications. *Surf. Coat. Technol.*, 307: 978-1010, 2016.
- [224] Liu, Y., Yu, Y.-X., Zhang, W.-D., Photoelectrochemical properties of Ni-doped Fe_2O_3 thin films prepared by electrodeposition. *Electrochim. Acta*, 59: 121-127, 2012.
- [225] Lelevic, A., Walsh, F.C., Electrodeposition of Ni-P composite coatings: A review. *Surf. Coat. Technol.* 378: 124803, 2019.
- [226] Dhanapal, K., Narayanan, V., Stephen, A., Effect of phosphorus on magnetic property of Ni-P alloy synthesized using pulsed electrodeposition. *Mater. Chem. Phys.*, 166: 153-159, 2015.
- [227] Hummers, W.S. Jr., Offeman, R.E., Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 1339, 1958.
- [228] Singh, S., Samanta, S., Das, A. K., Sahoo, R.R., Tribological investigation of Ni-graphene oxide composite coating produced by pulsed electrodeposition. *Surf. Interfaces* 12: 61-70, 2018.
- [229] Chronopoulou, N., Vozios, D., Schinas, P., Pavlatou, E.A., Electrodeposition and characterization of electroplated Ni/Graphene composite coatings. *Mater.Today* 5: 7653-7661, 2018.
- [230] Wang, Z.-C., Yu, L., Jia, F., Song, G.-L., Effect of additives and heat treatment on the formation and performance of electroless nickel-boron plating on AZ91D Mg alloy. *J Electrochem. Soc.* 159: 406-412, 2012.
- [231] Hamid, Z.A., Hassan, H.B., Attyia, A.M., Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni-B films. *Surf. Coat. Technol.*, 205: 2348-2354, 2010.
- [232] Ünal, E., Yaşar, A., Karahan, İ.H., A Review of Electrodeposited Composite Coatings with Ni-B Alloy Matrix. *Mater. Res. Express*, 6: 092004, 2019.
- [233] Chang, C.-R., Hou, K.-H., Ger, M.-D., Wang, J.-R., Characteristics of Nickel Boron Coatings prepared by Direct Current Electrodeposition Technique. *Int. J. Electrochem. Sci.* 12: 2055-2069, 2017.

- [234] Oriňáková, R., Rošáková, K., Oriňák, A., Kupková, M., Audinot, J.N., Migeon, H.-N., Andersson, J.T., Kova, K., Electrodeposition of composite Ni-B coatings in a stirred heterogeneous system. *J. Solid State Electr.* 15: 1159-1168, 2011.
- [235] Shao, I., Vereecken, P.M., Chien, C.L., Searson, P.C., Synthesis and characterization of particle-reinforced Ni/Al₂O₃ nanocomposites. *Mater. Res.*, 17: 1412-1418, 2002.
- [236] Eliaz, N., Gileadi, E., Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 191-301, 2008.
- [237] Elias, L., Hegde, A.C., Electrodeposition of laminar coatings of Ni-W alloy and their corrosion behaviour. *Surf. Coat. Technol.* 283: 61-69, 2015.
- [238] Das, M.K., Li, R., Qin, J., Zhang, X., Das, K., Thueploy, A., Limpanart, S., Boonyongmaneerat, Y., Ma, M., Liu, R., Effect of electrodeposition conditions on structure and mechanical properties of Ni-W/diamond composite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 309: 337-343, 2017.
- [239] Wasekar, N.P., Bathini, L., Ramakrishna, L., Rao, D.S., Padmanabham, G., Pulsed electrodeposition, mechanical properties and wear mechanism in Ni-W/SiC nanocomposite coatings used for automotive applications. *Appl. Surf. Sci.* 527: 146896, 2020.
- [240] Surender, M., Basu, B., Balasubramaniam, R., Wear characterization of electrodeposited Ni-WC composite coatings. *Tribol. Int.*, 37(9): 743-749, 2004.
- [241] Elkhoshkhany, N., Hafnway, A., Khaled, A., Electrodeposition and corrosion behavior of nano-structured Ni-WC and Ni-Co-WC composite coating, *J. Alloys Compd.* 695: 1050-1514, 2017.
- [242] Zhang, W., Li, B., Ji, C., Synthesis and characterization of Ni-W/TiN nanocomposite coating with enhanced wear and corrosion resistance deposited by pulse electrodeposition. *Ceram. Int.* 45: 14015-14028, 2019.
- [243] Zhou, Y.-R., Zhang, S., Nie, L.-L., Zhu, Z.-J., Zhang, J.-Q., Cao, F.-H., Zhang, J.-X., Electrodeposition and corrosion resistance of Ni-P-TiN composite coating on AZ91D magnesium alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 26: 2976-2987, 2016.
- [244] Zimmerman, A.F., Clark, D.G., Aust, K.T., Erb, U., Pulse electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite. *Mater. Lett.*, 52: 85-90, 2002.

- [245] Jiang, W., Shen, L., Qiu, M., Wang, X., Fan, M., Tian, Z., Preparation of Ni-SiC composite coatings by magnetic field-enhanced jet electrodeposition. *J. Alloys Compd.* 762: 115-124, 2018.
- [246] Li, B.S., Huan, Y.X., Luo, H., Zhang, W.W., Electrodeposition and properties of Ni-B/SiC nanocomposite coatings. 35: 109-119, 2019.
- [247] Shahri, Z., Allahkaram, S.R., Zarebidaki, A., Electrodeposition and characterization of Co-BN (h) nanocomposite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 276: 174-181, 2013.
- [248] Li, B., Li, D., Mei, T., Xia, W., Zhang, W., Fabrication and characterization of boron nitride reinforced Ni-W nanocomposite coating by electrodeposition. *J. Alloys Compd.* 777: 1234-1244, 2019.
- [249] Zhang, D., Li, J., Zheng, J., Synthesis and electrochemical properties of PANI-TiC nanocomposite and its electrocatalytic behavior. *Mater. Lett.* 93: 99-102, 2013.
- [250] Shakoar, R.A., Kahraman, R., Waware, U., Wang, Y., Gao, W., Properties of electrodeposited Ni-B-Al₂O₃ composite coatings. *Mater. Des.* 64: 127-135, 2014.
- [251] Ma, C.Y., Zhao, D.Q., Xia, Hanzhao, Xi, F.F., Williams, T., Xing, H.Y., Ultrasonic-assisted electrodeposition of Ni-Al₂O₃ nanocomposites at various ultrasonic powers. *Ceram. Int.* 46: 6115-6123, 2020.
- [252] Kim, S.-K., Oh, T.-S., Electrodeposition behavior and characteristics of Ni-carbon nanotube composite coatings. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21: 68-72, 2011.
- [253] Aliyu, A., Srivastava, C., Morphology and corrosion properties of FeMn-graphene oxide composite coatings. *J. Alloy. Compd.*, 821: 153560, 2020.
- [254] Firouzi-Nerbin, H., Nasirpour, F., Moslehifard, E., Pulse electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline nickel-chromium alloy coatings on copper substrate. *J. Alloy. Compd.*, 822: 153712, 2020.
- [255] Zak, A.K., Majid, W.H.A., Abrishami, M.E., Yousefi, R., X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sci.*, 13: 251-256, 2011.
- [256] O'Brien, R.W., Cannon, D.W. Rowlands, W.N., Electroacoustic determination of particle size and zeta potential. *J. Colloid Interface Sci.*, 173(2): 406-418, 1995.

- [257] Luo, B., Li, X., Li, X., Xue, L., Li, S., Li, X., Copper nanocubes and nanostructured cuprous oxide prepared by surfactant-assisted electrochemical deposition. *Cryst. Eng. Comm.*, 15: 5654-5659, 2013.
- [258] Malfatti, C.F., Veit, H.M., Menezes, T.L., Ferreira, J.Z., Rodrigues, J.S., Bonino, J.P., The surfactant addition effect in the elaboration of electrodeposited NiP-SiC composite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 201: 6318-6324, 2007.
- [259] Thiemig, D., Bund, A., Influence of ethanol on the electrocodeposition of Ni/Al₂O₃ nanocomposite films. *Appl. Surf. Sci.*, 255: 4164-4170, 2009.
- [260] Czagány, M., Baumli, P., Effect of surfactants on the behavior of the Ni-P bath and on the formation of electroless Ni-P-TiC composite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 361: 42-49, 2019.
- [261] Tamilarasan, T.R., Rajendran, R., Rajagopal, G., Sudagar, J., Effect of surfactants on the coating properties and corrosion behaviour of Ni-P-nano-TiO₂ coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 276: 320-326, 2015.
- [262] Ning, D., Zhang, A., Murtaza, M., Wu, H., Effect of surfactants on the electrodeposition of Cu-TiO₂ composite coatings prepared by jet electrodeposition. *J. Alloy. Compd.*, 777: 1245-1250, 2019.
- [263] Jiang, S.W., Yang, L., Pang, J.N., Lin, H., Wang, Z.Q., Electrodeposition of Ni-Al₂O₃ composite coatings with combined addition of SDS and HPB surfactants. *Surf. Coat. Technol.*, 286: 197-205, 2016.
- [264] Yasin, G., Arif, M., Nizam, M.N., Shakeel, M., Khan, M. A., Khan, W.Q., Hassan, T.M., Abbas, Z., Farahbakhsh, I., Zuo, Y., Effect of surfactant concentration in electrolyte on the fabrication and properties of nickel-graphene nanocomposite coating synthesized by electrochemical co-deposition. *RSC Adv.*, 8: 20039, 2018.
- [265] Zhang, R., Cui, G., Su, X., Yu, X., Li, Z., A novel functionally graded Ni-graphene coating and its corrosion resistance. *J. Alloys Compd.*, 829: 154495, 2020.
- [266] Karbasi, M., Yazdian, N., Vahidian, A., Development of electro-co-deposited Ni-TiC nano-particle reinforced nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 207: 587-593, 2012.

- [267] Tao, Y., Ma, F., Teng, M., Jia, Z., Zeng, Z., Designed fabrication of super high hardness Ni-B-Sc nanocomposite coating for anti-wear application. *Appl. Surf. Sci.*, 492: 426-434, 2019.
- [268] Li, B., Zhang, W.W., Electrochemical deposition of Ni-Co/SiC nanocomposite coatings for marine environment. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12: 7017-7030, 2017.
- [269] Amanov, A., Surface engineering-controlled tribological behavior and adhesion strength of Ni-Cr coating sprayed onto carburized AISI 4340 steel substrate. *Surf. Coat. Technol.*, 370: 144-156, 2019.
- [270] Safavi, M.S., Tanhaei, M., Ahmadipour, M.F., Adli, R.G., Mahdavi, S., Walsh, F.C., Electrodeposited Ni-Co alloy-particle composite coatings: A comprehensive review. *Surf. Coat. Technol.*, 382: 125153, 2020.
- [271] Allahyarzadeh, M.H., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A.R.S., Torabinejad, V., Structure and wettability of pulsed electrodeposited Ni-W-Cu-(α -alumina) nanocomposite. *Surf. Coat. Technol.*, 307: 525-533, 2016.
- [272] Kong, A., Gong, B., Wang, G., Cui, H., Influence of surface roughness of substrate on the properties of Ni-Co-Fe electrodeposition coating on copper. *Surf. Rev. Lett.*, 25(8): 1850120, 2017.
- [273] Shakoor, R.A., Waware, U.S., Ali, K., Kahraman, R., Popelka, A., Yusuf, M.M., Hasan, A., Novel Electrodeposited Ni-B/Y₂O₃ Composite Coatings with Improved Properties. *Coatings*, 7: 161, 2017.
- [274] Palaniappa, M., Seshadri, S.K., Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings. *Wear*, 265: 735-740, 2008.
- [275] Khazeni, D., Saremi, M., Soltani, R., Development of HA-CNTs composite coating on AZ31 magnesium alloy by cathodic electrodeposition. Part 1: Microstructural and mechanical characterization. *Ceram. Int.*, 45: 11174-11185, 2019.
- [276] Hatipoglu, G., Kartal, M., Uysal, M., Cetinkaya, T., Akbulut, H., The effect of sliding speed on the wear behavior of pulse electro Co-deposited Ni/MWCNT nanocomposite coatings. *Tribol. Int.* 98: 59-73, 2016.
- [277] Choi, J.H., Gyawali, G., Dhakal, D.R., Joshi, B., Lee, S.W., Electrodeposited Ni-W-TiC Composite Coatings: Effect of TiC Reinforcement on Microstructural and Tribological Properties. *Acta Metall. Sin-Engl.*, 33: 573-582, 2020.

- [278] Arif, S., Jamil, B., Shaikh, M.B.N., Aziz, T., Ansari, A.H., Khan, M., Characterization of surface morphology, wear performance and modelling of graphite reinforced aluminium hybrid composites. *Eng. Sci. Technol. Int. J.*, 23(3): 674-690, 2020.
- [279] Lin, J.F., Horng, J.H., Analysis of the tribological behaviour and wear mechanisms titanium nitride coating. *Wear*, 171: 59-69, 1994.
- [280] Allahyarzadeh, M.H., Aliofkhazraei, M., Sabour Rouhaghdam, A., Alimadadi, H., Torabinejad, V., Mechanical properties and load bearing capability of nanocrystalline nickel-tungsten multilayered coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 386: 125472, 2020.
- [281] Deo, Y., Guha, S., Sarkar, K., Mohanta, P., Pradhan, D., Mondal, A., Electrodeposited Ni-Cu alloy coatings on mild steel for enhanced corrosion properties. *Appl. Surf. Sci.*, 515: 146078, 2020.
- [282] He, T., He, Y., Li, H., Su, Z., Fan, Y., He, Z., Fabrication of Ni-W-B₄C composite coatings and evaluation of its micro-hardness and corrosion resistance properties. *Ceram. Int.*, 44: 9188-9193, 2018.
- [283] Ahmadiyeh, S., Rasooli, A., Hosseini, M.G., Ni-B/SiC nanocomposite coating obtained by pulse plating and evaluation of its electrochemistry and mechanical properties. *Surf. Eng.*, 35(10): 861-872, 2019.
- [284] Zhang, W., Li, B., Ji, C., Synthesis and characterization of Ni-W/TiN nanocomposite coating with enhanced wear and corrosion resistance deposited by pulse electrodeposition. *Ceram. Int.*, 45: 14015-14028, 2019.
- [285] Ali, K., Narayana, S., Shakoor, R.A., Okonkwo, P.C., Yusuf, M.M., Alashraf, A., Kahraman, R., Synthesis and Performance Evaluation of Pulse Electrodeposited Ni-AlN Nanocomposite Coatings. *Scanning*, 13: 2018.
- [286] Alishahi, M., Monirvaghefi, S.M., Saatchi, A., Hosseini, S.M., The effect of carbon nanotubes on the corrosion and tribological behavior of electroless Ni-P-CNT composite coating. *Appl. Surf. Sci.*, 258: 2439-2446, 2012.
- [287] Shreeram, D.D., Li, S., Bedekar, V., Cong, H., Doll, G.L., Effect of reverse pulse time on electrodeposited Ni-W coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 325: 386-396, 2017.
- [288] Liu, G., Huang, Z., Wang, L., Sun, W., Wang, S., Deng, X., Effects of Ce⁴⁺ on the structure and corrosion resistance of electroless deposited Ni-Cu-P coating. *Surf. Coat. Technol.*, 222: 25-30, 2013.

- [289] Bekish, Y.N., Poznyak, S.K., Tsybulskaya, L.S., Gaevskaya, T.V., Kukareko, V.A., Mazanik, A.V., Electrodeposited Ni-Co-B Alloy Coatings: Preparation and Properties. *J. Electrochem. Soc.*, 161(12): 620-627, 2014.
- [290] Porto, M.B., Costa, J.M., Neto, A.F.A., Ni-W alloys and their anticorrosive properties: Ni removal efficiency from galvanic wastewater by electrodeposition. *J. Water Process Eng.*, 36: 101250, 2020.
- [291] Baux, J., Causse, N., Esvan, J., Delanuay, S., Tireau, J., Roy, M., You, D., Pebere, N., Impedance analysis of film-forming amines for the corrosion protection of a carbon steel. *Electrochim. Acta*, 283: 699-707, 2018.
- [292] Kumar, U.P., Kennady, C.J., Zhou, Q., Effect of salicylaldehyde on microstructure and corrosion resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloy coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 283: 148-155, 2015.
- [293] Cerro Prada, E., Torres Costa, V., Herrero, P., Ceccone, G., Manso-Silvan, M., Interface between cement paste and thin TiN film for corrosion resistance enhancement; structural, morphological and electrochemical properties. *Constr. Build. Mater.*, 80: 48-55, 2015.
- [294] Mirzamohammadi, S., Khorsand, H., Aliofkhazraei, M., Shtansky, D.V., Effect of carbamide concentration on electrodeposition and tribological properties of Al₂O₃ nanoparticle reinforced nickel nanocomposite coatings. *Tribol. Int.*, 117: 68-77, 2018.
- [295] Daneshvar-Fatah, F., Nasirpouri, F., A study on electrodeposition of Ni-noncovalently treated carbon nanotubes nanocomposite coatings with desirable mechanical and anti-corrosion properties. *Surf. Coat. Technol.*, 248: 63-73, 2014.
- [296] Pushpanathan, D.P., Alagumurthi, N., Devaneyan, S.P., On the microstructure and tribological properties of pulse electrodeposited Ni-B₄C-TiC nano composite coating on AZ80 magnesium alloy. *Surf. Interfaces*, 19: 100465, 2020.
- [297] El-Sherik, A.M., Shirokoff, J., Erb, U., Stress measurements in nanocrystalline Ni electrodeposits. *J. Alloy. Compd.*, 389: 140-143, 2005.
- [298] Ranganatha, S., Venkatesha, T.V., Vathsala, K., Development of electroless Ni-Zn-P/nano-TiO₂ composite coatings and their properties. *Appl. Surf. Sci.*, 256: 7377-7383, 2010.
- [299] Saha, R., Khan, T., Effect of applied current on the electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 205: 890-895, 2010.

- [300] Radwan, A.B., Ali, K., Shakoor, R.A., Mohammed, H., Alsalama, T., Kahraman, R., Yusuf, M.M., Abdullah, A.M., Montemor, M.F., Helal, M., Properties enhancement of Ni-P electrodeposited coatings by the incorporation of nanoscale Y_2O_3 particles. *Appl. Surf. Sci.*, 457: 956-967, 2018.
- [301] Shakoor, R., Kahraman, R., Waware, U., Wang, Y., Gao, W., Synthesis and properties of electrodeposited Ni-B-Zn ternary alloy coatings. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9: 5520-5536, 2014.
- [302] Xu, Y., Fan, M., Luo, Y., Chen, Y., Hao, J., Hou, X., Tribology and corrosion properties investigation of a pulse electrodeposition duplex hard-particle-reinforced Ni-Mo nanocomposite coating. *Surf. Coat. Technol.*, 393: 125797, 2020.
- [303] Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M., Kot, M., Ni-W/ ZrO_2 nanocomposites obtained by ultrasonic DC electrodeposition. *Mater. Des.*, 80: 1-11, 2015.
- [304] Zhou, Y., Xie, F.Q., Wu, X.Q., Zhao, W.D., Chen, X., A novel plating apparatus for electrodeposition of Ni-SiC composite coatings using circulating-solution co-deposition technique. *J. Alloy. Compd.*, 699: 366-377, 2017.
- [305] Alizadeh, M., Cheshmpish, A., Electrodeposition of Ni-Mo/ Al_2O_3 nanocomposite coatings at various deposition current densities. *Appl. Surf. Sci.*, 466: 433-440, 2019.
- [306] Mehr, M.S., Akbari, A., Damerchi, E., Electrodeposited Ni-B/SiC micro- and nano-composite coatings: A comparative study. *J. Alloy. Compd.*, 782: 477-487, 2019.
- [307] Zimmerman, A.F., Palumbo, G., Aust, K.T., Erb, U., Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*, 328: 137-146, 2002.
- [308] Yan, W., Pun, C.L., Simon, G.P., Conditions of applying Oliver-Pharr method to the nanoindentation of particles in composites. *Compos. Sci. Technol.*, 72: 1147-1152, 2012.
- [309] Hou, K.H., Chen, Y.C., Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/ Al_2O_3 composite coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 257: 6340-6346, 2011.
- [310] Bakhit, B., Akbari, A., Nasirpouri, F., Hosseini, M.G., Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment co-deposition technique. *Appl. Surf. Sci.*, 307: 351-359, 2014.

- [311] Feng, Q., Li, T., Teng, H., Zhang, X., Zhang, Y., Liu, C., Jin, J., Investigation on the corrosion and oxidation resistance of Ni-Al₂O₃ nano-composite coatings prepared by sediment co-deposition. *Surf. Coat. Technol.*, 202: 4137-4144, 2008.
- [312] Reis, F.M., Melo, H.G., Costa, I., EIS Investigation on Al 5052 alloy surface preparation for self-assembling monolayer. *Electrochim. Acta*, 51: 1780-1788, 2006.
- [313] Li, B., Zhang, W., Huan, Y., Dong, J., Synthesis and characterization of Ni-B/Al₂O₃ nanocomposite coating by electrodeposition using trimethylamine borane as boron precursor. *Surf. Coat. Technol.*, 337: 186-197, 2018.
- [314] Li, B., Zhang, W., Mei, T., Miao, Y., Fabrication of Ni-B/TiC-Y₂O₃ nanocomposites by one-step electrodeposition at different duty cycle and evaluation of structural, surface and performance as protective coating. *J. Alloy. Compd.*, 823: 153888, 2020.
- [315] Safi, P.M., Bose, A.C., Impact of crystalline defects and size on X-ray line broadening: A phenomenological approach for tetragonal SnO₂ nanocrystals. *AIP Adv.*, 5: 057137, 2015.
- [316] Li, B., Li, D., Mei, T., Zhang, W., Fabrication and optimization of Ni-W/ZrO₂-CeO₂ composite coating for enhanced hardness and corrosion resistance. *Results Phys.*, 13: 102375, 2019.
- [317] Ma, C., Zhao, D., Ma, Z., Effects of duty cycle and pulse frequency on microstructures and properties of electrodeposited Ni-Co-SiC nanocoatings. *Ceram. Int.*, 46: 12128-12137, 2020.
- [318] Zhang, Y., Lin, T., Influence of duty cycle on properties of the superhydrophobic coating on an anodized magnesium alloy fabricated by pulse electrodeposition. *Colloid. Surface A*, 568: 43-50, 2019.
- [319] Yang, Y., Cheng, Y.F., Fabrication of Ni-Co-SiC composite coatings by pulse electrodeposition - Effects of duty cycle and pulse frequency. *Surf. Coat. Technol.*, 216: 282-288, 2013.
- [320] Gadhari, P., Sahoo, P., Influence of process parameters on multiple roughness characteristics of Ni-P-TiO₂ composite coatings. *Procedia Eng.*, 97: 439-448, 2014.
- [321] Zheng, X., Wang, M., Song, H., Wu, D., Liu, X., Tan, J., Effect of ultrasonic power and pulse-on time on the particle content and mechanical property of

Co-Cr₃C₂ composite coatings by jet electrodeposition. *Surf. Coat. Technol.*, 325: 181-189, 2017.

- [322] Wasekar, N.P., Latha, S.M., Ramakrishna, M., Rao, D.S., Sundararajan, G., Pulsed electrodeposition and mechanical properties of Ni-W/SiC nano-composite coatings. *Mater. Des.*, 112: 140-150, 2016.
- [323] Zhang, X., Qin, J., Perasinjaroen, T., Aeksen, W., Das, M.K., Hao, R., Zhang, B., Wangyao, P., Boonyongmaneerat, Y., Limpanart, S., Ma, M., Liu, R., Preparation and hardness of pulse electrodeposited Ni-W-diamond composite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 276: 228-232, 2015.
- [324] Liang, Y., Liu, M., Chen, J., Liu, X., Zhou, Y., Electrodeposition and characterization of Ni/Ti₃Si(Al)C₂ composite coatings. *J. Mater. Sci. Technol.*, 27: 1016-1024, 2011.
- [325] Sadreddini, S., Salehi, Z., Rassaie, H., Characterization of Ni-P-SiO₂ nano-composite coating on magnesium. *Appl. Surf. Sci.*, 324: 393-398, 2015.
- [326] Rahman, O.S.A., Wasekar, N.P., Sundararajan, G., Keshri, A.K., Experimental investigation of grain boundaries misorientations and nano twinning induced strengthening on addition of silicon carbide in pulse electrodeposited nickel tungsten composite coating. *Mater. Charact.*, 116: 1-7, 2016.
- [327] Pancrecious, J.K., Deepa, J.P., Jayan, V., Bill, U.S., Rajan, T.P.D., Pai, B.C., Nanoceria induced grain refinement in electroless Ni-B-CeO₂ composite coating for enhanced wear and corrosion resistance of Aluminium alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 356: 29-37, 2018.
- [328] Chitsaz-Khoyi, L., Khalil-Allafi, J., Motallebzadeh, A., Etminanfar, M., The effect of hydroxyapatite nanoparticles on electrochemical and mechanical performance of TiC/N coating fabricated by plasma electrolytic saturation method. *Surf. Coat. Technol.*, 394: 125817, 2020.
- [329] Torabinejad, V., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A.S., Allahyarzadeh, M.H., Tribological properties of Ni-Fe-Co multilayer coatings fabricated by pulse Electrodeposition. *Tribol. Int.*, 106: 34-40, 2017.
- [330] Peng, Y., Xu, Y., Geng, J., Dearn, K.D., X. Hu, Tribological assessment of coated piston ring-cylinder liner contacts under bio-oil lubricated conditions. *Tribol. Int.*, 107: 283-293, 2017.
- [331] Wang, L., Gao, Y., Xue, Q., Liu, H., Xu, T., Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits. *Appl. Surf. Sci.*, 242: 326-332, 2005.

- [332] Hou, K.H., Sheu, H.H., Ger, M.D., Preparation and wear resistance of electrodeposited Ni-W/diamond composite coatings. *Appl. Surf. Sci.*, 308: 372-379, 2014.
- [333] Shao, W., Nabb, D., Renevier, N., Sherrington, I., Fu, Y., Luo, J., Mechanical and anti-corrosion properties of TiO₂ nanoparticle reinforced Ni coating by electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, 159(11): 671-676, 2012.
- [334] Yin, B., Peng, Z., Liang, J., Jin, K., Zhu, S., Yang, J., Qiao, Z., Tribological behavior and mechanism of self-lubricating wear-resistant composite coatings fabricated by one-step plasma electrolytic oxidation. *Tribol. Int.*, 97: 97-107, 2016.
- [335] Pohler, M., Franz, R., Ramm, J., Polcik, P., Mitterer, C., Influence of pulsed bias duty cycle variations on structural and mechanical properties of arc evaporated (Al, Cr)₂O₃ coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 282: 43-51, 2015.
- [336] Liu, E., Niu, Y., Yu, S., Liu, L., Zhang, K., Bi, X., Liang, J., Micro-arc oxidation behavior of fly ash cenospheres/magnesium alloy degradable composite and corrosion resistance of coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 391: 125693, 2020.
- [337] Kamnerdkhag, P., Free, M.L., Shah, A.A., Rodchanarowan, A., The effects of duty cycles on pulsed current electrodeposition of Zn-Ni-Al₂O₃ composite on steel substrate: Microstructures, hardness and corrosion resistance. *Int. J. Hydrog. Energy*, 42: 20783-20790, 2017.
- [338] Goldasteh, H., Rastegari, S., The influence of pulse plating parameters on structure and properties of Ni-W-TiO₂ nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 259: 393-400, 2014.
- [339] Radwan, A.B., Shakoar, R.A., Popelka, A., Improvement in properties of Ni-B coatings by the addition of mixed oxide nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10: 7548-7562, 2015.
- [340] Duan, H., Yan, C., Wang, F., Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D. *Electrochim. Acta*, 52: 3785-3793, 2007.
- [341] Guo, C., Zuo, Y., Zhao, X., Zhao, J., Xiong, J., The effects of electrodeposition current density on properties of Ni-CNTs composite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 202: 3246-3250, 2008.

- [342] Fadaee, H., Javidi, M., Investigation on the corrosion behaviour and microstructure of 2024-T3 Al alloy treated via plasma electrolytic oxidation. *J. Alloy. Compd.*, 604: 36-42, 2014.
- [343] Hakimizad, A., Raeissi, K., Golozar, M.A., Lu, X., Blawert, C., Zheludkevich, M.L., The effect of pulse waveforms on surface morphology, composition and corrosion behavior of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nano-composite PEO coatings on 7075 aluminum alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 324: 208-221, 2017.
- [344] Bordbar-Khiabani, A., Ebrahimi, S., Yarmand, B., Highly corrosion protection properties of plasma electrolytic oxidized titanium using rGO nanosheets. *App. Surf. Sci.*, 486: 153-165, 2019.
- [345] Sreekanth, D., Rameshbabu, N., Venkateswarlu, K., Subrahmanyam, Ch., Rama Krishna, L., Prasad Rao, K., Effect of K_2TiF_6 and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ as electrolyte additives on pore morphology and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on ZM21 magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 222: 31-37, 2013.
- [346] Zhu, J., Hihara, L.H., Corrosion of continuous alumina-fibre reinforced Al-2 wt.% Cu-T6 metal–matrix composite in 3,15 wt.% NaCl solution. *Corros. Sci.*, 52: 406-415, 2010.
- [347] Bai, L., Dong, B., Chen, G., Xin, T., Wu, J., Sun, X., Effect of positive pulse voltage on color value and corrosion property of magnesium alloy black micro-arc oxidation ceramic coating. *Surf. Coat. Technol.*, 374: 402-408, 2019.
- [348] Kong, D.C., Ni, X.Q., Dong, C.F., Zhang, L., Man, C., Yao, J.Z., Xiao, Li, K., X.G., Heat treatment effect on the microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta*, 276: 293-303, 2018.

ÖZGEÇMİŞ

Fatih DOĞAN, 23.12.1984 tarihinde Kırıkkale’de doğdu. İlköğrenimini Adana, Ortaöğrenimi İskenderun, Lise öğrenimini Kırıkkale’de tamamladı. 2002 yılında Kırıkkale Süleyman Demirel Lisesinden mezun oldu. 2003 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2007 yılında mezun oldu. 2008 yılında askerlik görevini tamamladı. 2008-2019 yılları arasında farklı özel sektörler Üretim Mühendisi ve Üretim Müdürlüğü yaptı. 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya bölümünün Fizikokimya bilim dalında yüksek lisansını tamamladı. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde doktora başladı. Halen akademik çalışmalarına devam etmektedir.