

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

**ULTRASONİK DESTEKLİ AKIMLI KAPLAMA TEKNİĞİ
İLE ÜRETİLEN Ni-W-TiO₂ KAPLAMALARIN
TRİBOLOJİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sezer TAN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet UYSAL

Ağustos 2022

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

**ULTRASONİK DESTEKLİ AKIMLI KAPLAMA TEKNİĞİ
İLE ÜRETİLEN Nİ-W-TİO₂ KAPLAMALARIN
TRİBOLOJİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sezer TAN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 02.08.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

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.

Sezer TAN

18.05.2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen, yeni ufuklara yelken açmamı sağlayan değerli hocam ve danışmanım Sayın Doç.Dr.Mehmet UYSAL'a, Her zaman desteğini hissettiğim, fikirleriyle ve tecrübesiyle yanımda olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmve arkP'e, Sağladığı imkanlar ile akademik olarak her zaman desteğini hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a, Gelişimimde büyük katkısı olan, farklı açılardan olayları ele almamı sağlayan, her zaman motivasyon kaynağım olan çok sevdiğim hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hasan ALGÜL'e ve çok değerli eşi Sayın Met. Ve Malz. Yük. Müh. Figen ALGÜL'e, Çalışmamda büyük katkıları olan çok değerli arkadaşlarım Sayın Met.ve Malz. Yük.Müh. Mert AYDIN ve Sayın Met. Ve Malz. Müh. Mesut Deniz'e, Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Abdülkadir KIZILASLAN, Sayın Arş. Gör. Mustafa DURMAZ'a, Öğr.Gör. Fuat KAYIŞ'a, Sayın Öğr. Gör. Erdem KILIÇASLAN'a ve tüm Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Öğretim Üyelerine, ve en büyük destekçim olan, her kararımda arkamda duran ve bugünlere gelmemi sağlayan canımdan çok sevdiğim canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
AKIMLI KAPLAMALAR	4
2.1. Akımlı Ni-P Kaplamalar	7
2.2. Akımlı Ni-B Kaplamalar.....	9
2.3. Akımlı Ni-W Kaplamalar.....	10
2.3.1. Ni-W kaplamaların uygulamaları ve özellikleri	11
2.3.2. Kullanılan elektrolit türleri	13
2.3.2.1. Watt banyosuna dayalı elektrolitler	13
2.3.2.2. Sülfat-sitrat içerikli elektrolitler.....	14
2.3.2.3. Sülfamat-sitrat elektrolitleri	14
2.3.2.4. Diğer elektrolitler	14
2.3.3. Ni-W akımlı kaplama mekanizması	15
2.3.4. Farklı kaplama parametrelerinin etkileri	19
2.3.4.1. Elektrolitin kimyasal kompozisyonunun etkisi.....	19
2.3.4.2. pH etkisi	20

2.3.4.3. Sıcaklık etkisi.....	21
2.3.4.4. Akım yoğunluğunun etkisi.....	22
2.3.4.5. Karıştırma oranının etkisi.....	22
2.3.4.6. Farklı eklentilerin etkisi	23
2.3.5. Akımlı Ni-W kaplama teknikleri	24
2.3.5.1. Doğru akım tekniği	25
2.3.5.2. Pulse (Kesikli) akım tekniği.....	25
2.3.5.3. Pulse çevrim döngüsü (Duty Cycle)	26
2.3.5.4. Pulse akım yoğunluğu	26
2.3.5.5. Pulse frekansı	27
2.3.5.6. Tersine kesikli akım tekniği (Pulse Reverse).....	27
2.3.6. Mikroyapısal özellikler.....	30
2.4. Akımlı Kompozit Kaplamalar.....	34
2.5. Akımlı Kaplamalarda Ultrasonik Desteği	35
 BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
 BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR	40
 KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
GPa	: Giga pascal
gr	: Gram
Hv	: Vickers sertlik değeri
L	: Litre
mg	: Miligram
Ni-W	: Nikel-Wolfram(Tungsten) Alaşım Kaplama
Ni-B	: Nikel-Bor Alaşım Kaplama
Ni-P	: Nikel-Fosfor Alaşım Kaplama
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TiO ₂	: Titanyum dioksit
µm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Akımlı Kaplamanın tarihsel gelişimi [25].	5
Şekil 2.2. Nikel tungsten alaşımının uygulamaları	13
Şekil 2.3. 0.1 M nikel sülfat, 0.4 M sodyum tungstat ve 0.6 M trisodyum sitrat içeren elektrolitten (a) elektro-çökeltile Ni-W içindeki tungsten içeriği üzerindeki pH değişiminin etkisi ve 0.05 M nikel sülfat, 0.4 M içeren elektrolit (b) sodyum tungstat ve 0.6 M	21
Şekil 2.4. Kesikli akım yoğunluğu grafiği [122].	25
Şekil 2.5. Aynı tungsten içeriğine ve tane boyutuna sahip Ni-W numunelerinin kesitsel SEM mikrografları: (a) 45 °C'de geleneksel doğru akım, (b) 75 °C'de kesikli ters akım ve 15 ters akım yoğunluğu A dm ⁻² . Görüntü (a)'da önemli kusurlar gözlenirken, tersine kesi	29
Şekil 2.6. Nanokristal Ni-W alaşımlarının kimyasal bileşimi ve tane boyutu üzerindeki ters akım etkileri. Dalga formu, 20 mS süreli ve 20 A dm ⁻² yoğunluktaki katodik yönde akımı ve ardından 3 mS ters akımı içerir [130].	29
Şekil 2.7. Nikel-tungsten faz diyagramı	30
Şekil 2.8. Ni-12 için %W alaşımlı filmde kaydedilen elektron kırınımı [132].	31
Şekil 2.9. Ağırlıkça %5'ten ağırlıkça %50'ye kadar farklı miktarda tungsten içeren Ni-W elektrodpozitleriyle ilgili XRD spektrumu a) [59] ve b) [136]..	32
Şekil 2.10. Tane boyutu (a) 5 nm ve (b) 8 nm olan Ni-W alaşımlarının enine kesitinde tungsten konsantrasyonunu temsil eder . Düşük W konsantrasyonuna sahip bölgeler koyu renkle (mavi) boyanırken, yüksek tungsten konsantrasyonu daha parlak renkte (açık yeşil) göste.....	33
Şekil 2.11. %W'de 7-67 ile akımlı kaplanmış Ni-W alaşımı ile ilgili X-ışını kırınım modellerini temsil eder [140].	34
Şekil 3.1. Akımlı kaplama için deneysel prosedür	39

Şekil 4.1. Çeşitli ultrasonik güçle üretilen Ni-W-TiO ₂ ortak kaplamaların FESEM morfolojileri: a) 0W b) 25W c) 50W d) 75W	41
Şekil 4.2. Farklı ultrasonik güçte üretilen kaplamaların kesit FESEM görüntüleri: a) 0W b) 25W c) 50W d) 75W	43
Şekil 4.3. Kaplama çözeltisinde TiO ₂ parçacıklarının dağılma mekanizması	45
Şekil 4.4. Çeşitli partikül konsantrasyonu ile üretilmiş numunelerin FESEM morfolojileri: a) 5 g/L b) 10 g/L c) 20 g/L d) 40 g/L	46
Şekil 4.5. Çeşitli partikül konsantrasyonlarında hazırlanan numunelerin kesit FESEM görüntüleri: a) 5 g/L b) 10 g/L c) 20 g/L d) 40 g/L	48
Şekil 4.6. Farklı a) ultrasonik güç b) partikül konsantrasyonu ile üretilmiş numunelerin XRD analizi	49
Şekil 4.7. Çeşitli a) ultrasonik güç b) partikül konsantrasyonu ile üretilen kaplamanın nanosertliği ve elastik modülü	50
Şekil 4.8. Oda sıcaklığında sürtünme katsayıları a) NiW0– NiW25W –NiW50W – NiW75W, b) Oda sıcaklığında NiW5–NiW10–NiW20–NiW40 c) 300 °C'de NiW0– NiW25W –NiW50W –NiW75W d) 300 °C'de NiW5– NiW10–NiW20–NiW40	51
Şekil 4.9. Aşınma oranı a) NiW0– NiW25W –NiW50W –NiW75W kaplamalar oda sıcaklığında ve 300 °C'de test edilmiştir b) NiW5– NiW10 –NiW20 – NiW40 kaplamalar oda sıcaklığında ve 300 °C'de test edilmiştir c) Numunelerin H/E oranı grafiği	53
Şekil 4.10. Oda sıcaklığında test edilen kaplamaların aşınmış yüzeyinin SEM mikrografları a) NiW0 b) NiW25W c) NiW50W d) NiW75W	55
Şekil 4.11. Oda sıcaklığında test edilen kaplamaların aşınmış yüzeyinin SEM mikrografları a) NiW5 b) NiW10 c) NiW20 d) NiW40	56
Şekil 4.12. 300 °C'de test edilen kaplamaların aşınmış yüzeyinin SEM mikrografları a) NiW5 b) NiW75W c) NiW50W d) NiW40	57
Şekil 4.13. 300 °C'de test edilen kaplamanın aşınmış yüzeyinden EDS analizleri, a) NiW40 b) NiW50W	58
Şekil 4.14. Elektrokimyasal empedans Farklı a) ultrasonik güç b) partikül konsantrasyonu c) Eşdeğer elektrik devreleri modeli ile üretilen numunelerin Nyquist grafikleri	60

Şekil 4.15. Farklı a) ultrasonik güç b) partikül konsantrasyonu n ağırlıkça %3,5 NaCl
çözeltisi ile üretilen numunelerin polarizasyon eğrileri. 62



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Kaplama Parametreleri	39
Tablo 3.2. Banyo bileşimi ve kaplama parametreleri	39
Tablo 4.1. Farklı ultrasonik güç ve partikül konsantrasyonu ile üretilen kaplamaların kalınlık, yüzey pürüzlülüğü, tungsten içeriği ve dahil edilen TiO ₂ içeriği.....	44
Tablo 4.2. Farklı ultrasonik güç ve partikül konsantrasyonu ile üretilen kaplamaların kristalit boyutu ve mikro gerilimi.....	49
Tablo 4.3. Uygun hale getirilmiş numunelerin elektrokimyasal empedans spektrum verileri.....	61
Tablo 4.4. Tafel grafiğinden elde edilen numunelerin elektrokimyasal parametreleri.....	62

ÖZET

Anahtar kelimeler: ultrasonik destekli akımlı kaplama, yüksek sıcaklık aşınması, nanosertlik, korozyon direnci

Ni-W-TiO₂ kompozit kaplamalar, ultrasonik desteği altında pulse(kesikli) akım tekniği ile üretilmiştir. Ultrasonik güçlerin ve TiO₂ konsantrasyonunun yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü, nanomekanik, korozyon önleyici, yüksek sıcaklıkta aşınma ve Ni-W kompozit kaplamalarının sürtünme davranışı üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmış olup X-ışını spektroskopisi ile açıklanmıştır. Sonuçlar, artan TiO₂ partikül konsantrasyonunun ve ultrasonik gücün, kaplamaların mikro yapısını ve kristal boyutunu önemli ölçüde küçülttüğü ve Ni(W) kaplamanın triboloji ve elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. Ni-W birlikte kaplama için optimum akımlı kaplama koşulu, 20 g/L TiO₂ konsantrasyonunda ve 50 W ultrasonik güçte elde edilmiştir ve en düşük aşınma oranı oda sıcaklığı için 8.4×10^{-6} ve 300 °C için 7.2×10^{-6} elde edilmiştir. Bunun yanı sıra mükemmel nanomekanik özellikler (~8 GPa sertlik ve ~209 GPa elastik modülü) tez çalışması sonucunda elde edilmiştir.

INVESTIGATION OF THE TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF NI-W-TiO₂ COATINGS PRODUCED BY ULTRASONIC ASSISTED ELECTRODEPOSITION COATING TECHNIQUE

SUMMARY

Keywords: ultrasonic-assisted electrodeposition, high temperature wear, nanohardness, corrosion resistance

Ni-W-TiO₂ composite coatings were produced with pulsed electrodeposition technique under ultrasonic support. The effects of ultrasonic powers and TiO₂ concentration on surface morphology, surface roughness, nanomechanics, anti-corrosion, high temperature wear and friction behavior of Ni-W composite coatings have been systematically investigated and explained by X-ray spectroscopy. The results show that increasing TiO₂ particle concentration and ultrasonic power significantly reduce the microstructure and crystal size of the coatings and improve the tribology and electrochemical properties of the Ni(W) coating. The optimum electrodeposition coating condition for Ni-W co-coating was obtained at 20 g/L TiO₂ concentration and 50 W ultrasonic power, and the lowest wear rate was 8.4×10^{-6} for room temperature and 7.2×10^{-6} for 300 °C. In addition, excellent nanomechanical properties (~8 GPa hardness and ~209 GPa elastic modulus) were obtained as a result of the thesis study.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bir malzemenin belirli bir ortamdaki mekanik, termal, kimyasal ve elektrokimyasal etkileşimi, yüzeyinden başlar. Bu nedenle, bir malzemenin yüzeyi en önemli mühendislik parçasıdır. Üretim ve üretim süreci için sürekli gelişen standartlar arasında, üretim sürecinde yüzey modifikasyon teknolojilerinin kullanılması kaçınılmazdır. Malzemelerin yüzeyi genellikle aşınma ve korozyon tehdidi altında olduğundan, triboloji ve korozyon, yüzey teknolojisindeki en önemli ve önemli alanlardır(Mahdavi & Allahkaram, 2015). Pek çok malzeme, hem anodik hem de katodik bir biçimde akımlı kaplama ile birleştirilebilir. Bu malzemeler ve malzemelerin üstün özellikleri kompozit kaplama yöntemleriyle biraraya gelir ve endüstriye muazzam bir fırsat sunar. Bu muntazam kompozit kaplama ailesi, bir polimer matrisindeki seramik parçacıkları, polimer sandviç katmanları ve katmanlı veya nano yapıları birikintileri içerir(Walsh ve ark., 2020). Bir ana matris ve bir takviyeden oluşma esasına dayanır. Takviye edilen partikül veya parçacıklar farklı yapısal özelliklere sahip olabilirler. Ana matris polimer, seramik, metal ve hatta alaşımlardan oluşabilirken, parçacıklar iğnemsiz, küresel, plaka benzeri ve katmanlı yapıda olabilir. Bu parçacıklar mm'den nm'ye kadar düşebilir(Walsh, 2019). Burada amaç kullanılan her bir matris veya takviye bileşenin özelliklerini tek bir işlemde malzemeye yüklemektir. Mikrometre ve nanometre boyutlu seramik veya polimer parçacıklarının bir banyodan bir adımda biriktirilmesi ana odaktır. Akımlı kaplama, yüzey yapısı modifikasyonu için uygulanan elektrokimyasal bir işlemdir. Akımlı kaplama işlemi, uzun bir geçmişi olan yüzey mühendisliği işlemlerinde eski bir yöntemdir. Kimyasal esaslı kaplamalar olan akımlı kaplamalar literatürde “inklüzyon kaplama” veya “akımlı kaplama” olarak adlandırılmıştır. Aralarında ufak farklılıklar olsada temelde aynı esasa dayanır. Gelişimini incelemek için ise 1900'lü yılların başına gitmek gerekir. Yaklaşık 1800'de Volta ile bir galvanik hücrenin üretilmesi ve ardından 1800'den 1900'e kadar elektrik motorlarında ilerleme, bir kaplama üretmek

için uygun maliyetli bir süreç olarak akımlı kaplama tekniğinin kullanılmasına yol açtı. Bu işlemde, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar ve galvanik banyodan iyonların yüzeyde birikmesi nedeniyle tek katmanlı veya çok katmanlı bir kaplama oluşur(Asa Deepthi ve ark., 2016). Profesyonel anlamda günümüz kaplama teknolojisinin mantığı bahsedilen tarihlerde atılmıştır. İlk temeller ise tarihi net olarak bilinmemekle birlikte 1772’de Beccaria tarafından yöntemin denenmesiyle ortaya çıktığı düşünülmektedir(Raub, 1993). Akımlı kaplama elektrik akımı uygulanarak, genellikle metal/alaşımlardan oluşan substrat malzemesine iyi yapışan tek tip ve yoğun kaplama üretme işlemidir. Elektroliz işleminin esnekliği ve ekonomik avantajları akımlı yöntemle ile bu tür kaplamalara olan ilgiyi çekmiştir(Roos ve ark., 1978). Akımlı kaplama tekniği homojen partikül dağılımı, düşük maliyeti, daha yüksek birikme oranları, çalışma basıncında esneklik ve banyo sıcaklığındaki esneklik gibi avantajları nedeniyle kompozit kaplama üretmek için önemli bir teknik olarak kabul edilir(Baghery ve ark., 2010; Shi ve ark., 2008).

Akımlı kaplama işlemi iki farklı akım türü ile gerçekleştirilir. Doğrudan akım (DC) ve kesikli akımı (PC) ile elektrodposition işlemi yapılır(Chandrasekar & Pushpavanam, 2008). DC İngilizce “Direct Current”, PC ise “Pulse Current” kelimelerinin kısaltılması ile oluşur. DC yönteminde sisteme sürekli olarak akım verilirken PC akımlı kaplama işleminde ise iki farklı değer arasında akım hızla değişir(Sajjadnejad ve ark., 2014). Biriktirilen kaplamaların özellikleri, PC ve DC akım türlerine göre değişkenlik gösterir. DC yönteminde sisteme sürekli olarak verilen akım kaplama tabakasını sürekli olarak kalınlaştırırken, sistemin kontrol altında tutulması pek mümkün olmayabilir. PC kontrol edilebilir kaplama parametrelerine sahip olduğundan daha avantajlı bir metod olarak görülmektedir. Kaplamadaki elementlerin daha iyi dağılması, kompakt ve gözeneksiz nanoyapılı kaplama, kaplamalardaki gazların absorpsiyonunun azalması, organik katkı maddelerine olan ihtiyacın azalması ve dolayısıyla çevre kirliliğinin azalması PC akımlı kaplama işleminin avantajlarıdır.

Akımlı kaplama ile üretilen kaplamalar arasında en yaygın olanı Nikel (Ni) kaplamalardır. Ni ve alaşımları, yüksek korozyon ve aşınma direnci gibi özellikler sunduğundan gerek akımlı gerekse akımsız kaplamalarda ilgi odağıdır. Dünya Nikel

tüketiminin yaklaşık %12'si kaplama sektörünün kullanımına tahsis edilmiştir. Mekanik ve kimyasal özelliklerin yanı sıra Ni kaplamalar dekoratif amaç içinde kullanılmaktadır. Hatta Ni kaplamaların ana kullanım amacı olarak dekoratif kaplamalar birçok kaynakta ifade edilmektedir. Nikel kaplamalar endüstride aşınma ve korozyon dayanımını iyileştirmek, aşınmış metalleri onarmak, küçük boyutlu parçacıkların boyutlarını değiştirmek ve hatta kaplama öncesi bir ön işlem olarak kullanılır. Saf nikel kaplamaya ek olarak akımlı kaplama metodu ile bir alaşım kaplama üretmekte mümkündür.

Bu tez çalışmasında kullanılan alaşım Ni-W alaşımıdır. W (tungsten) refrakter bir metal olup yüksek sertlik ve korozyon özellikleri sergiler. Nikel ile yaptığı alaşım ise saf nikel kaplamalara göre 3-4 kat daha serttir(Rupert ve ark., 2013; C. Zhang ve ark., 2020). Nikel bazlı kaplamalardan Ni-W kaplamalar, yüksek sıcaklıklarda tungstenin difüzyon bariyeri davranışı nedeniyle daha yüksek oksidasyon direnci gösterir(X. jia Liu ve ark., 2019). Ni-W kaplamalar, yüksek mekanik özellikleri, oksidasyon direnci ve yüksek erime noktaları nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun adaylar olabilir.

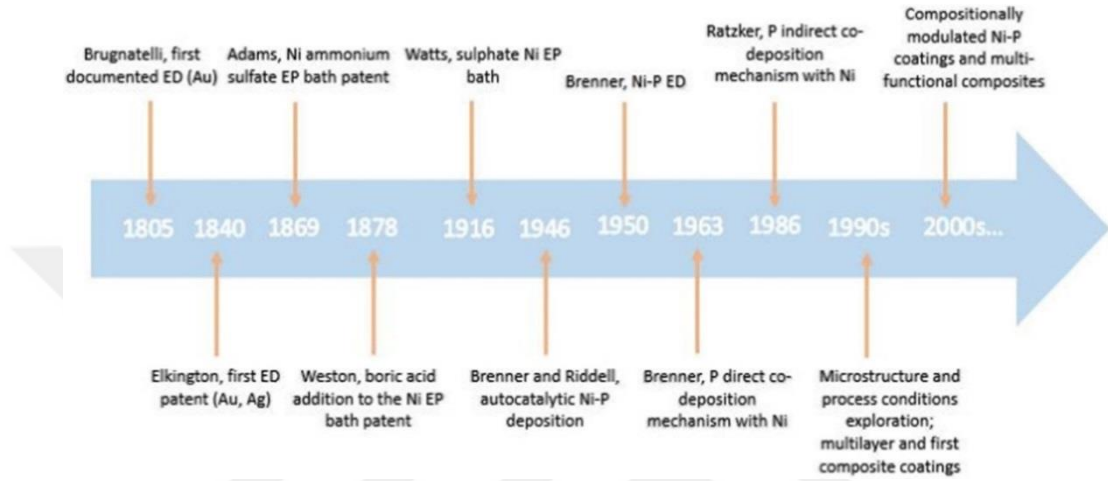
Alaşım kaplamaların özelliklerini geliştirmek amacıyla yapılan seramik ve polimer takviyeler kullanılmaktadır. Başlıca Al_2O_3 , TiO_2 , SiC , Si_3N_4 , TiN vb. içeren çeşitli seramik partikül türleri, istenen özelliklere sahip metal kompozitler oluşturmak için nikel bazlı matrislere eklenir(H. Liu ve ark., 2021; Ünal & Karahan, 2018). Bu partiküllerden TiO_2 seramik takviyesi, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek sertlik ve yüksek sıcaklık kararlılığı gibi üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir(Arunsunai Kumar ve ark., 2013). Ancak kompozit kaplama hazırlamada temel ikilemlerden biri nano partikül dağılımıdır. Kaplamadaki partikül aglomerasyonunun üstesinden gelmek için, kaplama işlemi sırasında kaplama banyosuna ultrasonik işlem yapılır(T. Liu ve ark., 2021; H. Zhang, Zhang, ve ark., 2020).

BÖLÜM 2. AKIMLI KAPLAMALAR

Metallerin ve alaşımların akımlı teknikle kaplanması literatürde “elektro-birikim” olarak tanımlanmaktadır. Metallerin ve alaşımların akımlı kaplanması ise oldukça geniş ve ilgi çekici bir konudur. Basit cihaz ve ev aletlerinden en gelişmiş teknolojik ürünlere kadar oldukça geniş yelpazede kullanım alanları bulunmaktadır.

Modern elektrokaplamanın başlangıcı, Brugnatelli'nin doymuş altın çözeltisinden altın metalini elektrodepoze ettiği 18. Yüzyılın başlarına kadar dayanmaktadır(Giurlani ve ark., 2018). Yıl 1840'ı gösterdiğinde Henry ve Elkinton potasyum siyanür elektrolitleri kullanarak altın ve gümüş birikimi için ilk patenti aldılar. Bu aşamanın ardından elektrokaplama dünyaya hızla yayıldı ve bakır, altın, nikel, pirinç, kalay ve çinko olmak üzere çeşitli metallerin depolanması için yaygın bir teknik oldu. 1869 yılında Adams Nikel-amonyum sülfat galvanik banyo patenti, 1878'de ise Weston nikel kaplama banyosuna borik ilavesi ve aynı zamanda 1906 yılında anot davranışı ve klorür iyonlarının eklenmesi üzerine çalışmaları ile patent aldı(Dubpernell, 2006). 1916 yılına gelindiğinde ise Watts tarafından bir asit sülfat banyosundan hızlı bir şekilde nikel kaplanmasını sağlayan ünlü Watt banyosu tanıtıldı ve bu çığır açan gelişme ile birlikte Nikel kaplamaların üretilmesi ve araştırılması temellendirilmiş oldu. Çok çeşitli kaplamalar karıştırma tipi, derecesi, sıcaklık ve akım yoğunlukları değiştirilerek Watt banyosundan katodik bir biçimde biriktirilebilir(S. Wang ve ark., 2016). 1946 yılında Brender ve Riddell, nikel banyosuna indirgeyici olarak sodyum hipofosfit eklemiş bunun sonucunda “otokatalitik” yani “akımsız” kaplamayı keşfetmişlerdir(Riddell ve ark., 1950). Brenner farklı çalışmalar yaparak Nikel banyosuna eklediği fosfor(P) ile Ni-P alaşım banyosunu oluşturmuş ve alaşım yapma mekanizmaları üzerine yaptığı çalışmalar ile akımlı kaplama prosesinin optimizasyonuna katkıda bulunmuştur. Bu çalışmalar birikim oluşum mekanizması ve birikim optimizasyonunu belirleyen çalışmalara öncülük etmiştir(Abner ve ark., 1950; Avila, 1986).

Brenner'in öncü çalışmalarının ardından pekçok araştırmacı alaşım kaplamaların faydalarını araştırmaya başlamış, farklı metaller ilave ederek alaşım geliştirme prosesleri üzerine çalışmalar başlatmıştır. Şekil 2.1. akımlı kaplama prosesinin yıllar içindeki gelişimini göstermektedir.



Şekil 2.1. Akımlı kaplamanın tarihsel gelişimi [25].

Kaplandığı yüzeyde dekoratiften tutunda korozyon özelliklerinin geliştirilmesine kadar farklı amaçlar için kullanılmaktadır (Leddy, 1989). Akımlı kaplama tekniği, bir tuzun ve tuz tipinin sulu çözelti yapabilme kabiliyetinden faydalanarak banyo olarak bilinen belirli bir formüle uygun olarak hazırlanmış elektrolitten elektroliz yoluyla iletken bir yüzeye biriktirilmesi hadisesidir. Bu birikim, uygulanan yüzeyi korozyon veya aşınma özellikleri bakımından geliştirirerek malzemenin çalışma ömrünü uzatır. Gelişen dünyada malzeme kaybı önemli bir finansal problemdir. Korozyon, aşınma, yorulma ve kopma nedeniyle bileşenlerin çalışma ömründen önce kullanım dışı kalması büyük boyutlarda maliyetlere yol açmaktadır. Sayısal olarak açıklamak gerekirse birçok endüstriyel sektörün etkilenmesi ile gelişmiş ekonomilerde yurt içi hasılanın %3-4'ünü oluşturabilir (Yi Qin, n.d.). Bu kayıp malzeme yüzeylerinin kullanılacağı yere uygun olarak yapılan akımlı kaplama sayesinde önlenabilir.

Kaplamaların biriktirilmesi için çeşitli teknikler kullanılmaktadır ve bu teknikler mekanik, fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal süreçler içerir. Bunlar arasında

elektrokaplama(akımlı kaplama) birçok avantaj sunar(Lin ve ark., 2006; Yuan ve ark., 2007).

Akımlı kaplamanın avantajları:

- -Düşük maliyetli olması,
- -Sulu çözeltide yapılması,
- -Atmosfer basıncında uygulanabilir olması,
- -Düşük sıcaklıklarda(20-60) gerçekleşebilmesidir (Kanani, 2004; SCHLESINGER, 2010).

Aynı zamanda akımlı kaplamanın özel avantajları da vardır. Çok çeşitli metallere uygulanabilir olması, alaşımlar, iletken polimerler ve kompozit üretmek için elektrolit bileşiminin ayarlanabilir olması gibi avantajlar sunmaktadır. Elektrolitin koşulları ve kaplama prosesinin şartları değiştirilerek kaplamanın görünümü ve özellikleri değiştirilebilir. Saatte birkaç on mikrometre mertebesinde biriktirme oranları rutin olarak elde edilebilir (Bozzini ve ark., 2008).

Havacılık, otomotiv ve otomotiv endüstrisinde fonksiyonel krom kaplamalar, çeliğe karşı düşük sürtünme katsayısı ile birlikte sertlik, korozyon, aşınma ve ısı direnci gibi özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır(SCHLESINGER, 2010).

Geleneksel olarak kullanılan ticari krom (Cr) akımlı teknik ile üretimi asit içerisinde Cr(VI) iyonlarına yükseltgenir ve bu elektrolit sağlık açısından oldukça zararlıdır. Kanserojen, aşındırıcı ve güçlü oksitleyici olan bu tehlikeli proses ciddi sağlık ve çevre problemlerine yol açar(Lippmann, 2000). Avrupa Birliği (AB) Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması Direktifi ve artan uluslararası mevzuatla sınırlandırılmıştır. Bununla birlikte kaplama sırasında salınan gazları azaltmak için Cr kaplamalarda kullanılan ıslatıcı ajanlar perflorooktansülfanik asit, PFOS, çevre için oldukça zararlı olan bir kimyasal kararlılığa sahip olduğundan dolayı yasaklanmıştır(SCHLESINGER, 2010). Krom kaplamalar oldukça yüksek mekanik ve elektrokimyasal özellikler sergilemektedir. Bu özellikleri sağlayacak alternatif kaplamalar geliştirilmektedir. Elektrolitik kaplamalar bu alternatif çeşitlerden biridir. Akımlı kaplamalar sağladığı özellikler bakımından kroma alternatif farklı özellikler sunmaktadır.

Bazı ikili,üçlü veya dörtlü alaşım kaplamaların, sert Cr için uygun bir ikame olabildiği ve yapılacak olan farklı özellik kombinasyonları ile sağlayacağı avantajlar birçok yazar tarafından literatüre sunulmuştur(Lelevic & Walsh, 2019; Ma ve ark., 2013; L. Wang ve ark., 2006; X. Zhang ve ark., 2016).Yapılan araştırmalar sonucu bileşim ve yapının dikkatli ayarlanması ile nikel kaplamaların çeşitli çevresel ve çalışma koşullarında sağlıklı sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur(Daly & Barry, 2003b). Altı değerliğe sahip Cr banyolarından elde edilen Cr kaplamalarla karşılaştırıldığında, nikel elektrokaplama kaynaklanan atık sular kolay bir şekilde arıtılmaktadır(R. F. D. Costa ve ark., 2002). Nikel-P kaplamalar elektrokaplama metodu ile kaplandıklarında ilginç özellikler sergileyebilir. Oluşan birikmeler genellikle iyi mekanik özellikler, yüksek aşınma ve korozyon direnci sergilerken elektrokatalitik aktivite ve uygun tribolojik özelliklerle karakterize edilir. Yapılacak olan ısıl işlemle birlikte akımlı kaplama ile yapılan kaplamanın sertliği sert Cr kaplamaların sertliğine yaklaşabilir veya onu geçebilir(Nava ve ark., 2013). Nikel kaplamaların özelliklerini geliştirmek için kaplama tabakasının kaplama bileşimini ve mikroyapıyı kontrol etmek esastır. Bu, galvanik banyo bileşiminin ve biriktirme koşullarının kontrol edilmesi ve ardından uygun son işlem uygulanmasıyla başarılabilir. Nanometre, mikron altı veya mikron boyutlu parçacıkların birikmesi ve kompozit kaplamaların üretiminin yanı sıra kalınlıkları boyunca değişken konfigürasyon ile karakterize edilen bileşimsel olarak modüle edilmiş kaplamalarının üretiminin, çok işlevli kaplamalara yönelik artan talepleri karşılamak için uyarlanabilecek yeni olanaklar ve yeni özellik kombinasyonları sunabileceği yerdir.

2.1. Akımlı Ni-P Kaplamalar

Ni-P alaşımlı elektrobirikimler, özellikle otomotiv, havacılık ve genel mühendislik endüstrilerinde koruyucu, fonksiyonel ve dekoratif kaplamalar olarak uygulama bulur. Özellikle Ni-P kaplamalar, otomotiv endüstrisi için dekoratif kaplamaların, yüksek hassasiyetli bileşenlerin, difüzyon bariyerlerinin, su elektrolizinde hidrojen gelişimi için katalitik kaplamaların, ince film manyetik bellek disklerinin, mikro pillerin ve sensörlerin imalatında kullanılır [21].

Ni-P birikintilerinin özelliklerini geliştirmek için kaplama bileşimini ve mikro yapıyı kontrol etmek esastır. Bu, galvanik banyo bileşiminin ve biriktirme koşullarının kontrol edilmesi ve ardından uygun son işlem uygulanmasıyla başarılabilir. Nanometre, mikron altı veya mikron boyutlu parçacıkların biriktirilmesi ve kompozit kaplamaların üretimi önemli trendlerdir. Sert, homojen, aşınmaya dayanıklı kaplamalar ve korozyon korumasına ilişkin klasik endüstriyel talepler hala geçerli olsa da, kimyasal kararlılık, biyouyumluluk, mikro yapıly yüzeyler ve fonksiyonel (örn., kendinden yağlamalı veya manyetik) kaplamalar açısından ilave kapasiteler yüksek talep görmektedir. Bu, kompozitlerin üretiminin yanı sıra kalınlıkları boyunca değişken konfigürasyon ile karakterize edilen bileşimsel olarak modüle edilmiş kaplamaların üretiminin, çok işlevli kaplamalara yönelik artan talepleri karşılamak için uyarlanabilecek yeni olanaklar ve yeni özellik kombinasyonları sunabileceği yerdir.

Elektrolitik kaplamanın, daha basit elektrolitlerden daha yüksek bir çökeltme hızı sağlayabildiği ve uygulanan akım dalga biçimini ve çalışma koşullarını değiştirerek birikim bileşimini ve mikro yapıyı kontrol etmenin ek faydasını gösterebildiği için, geleneksel akımsız kaplamaya göre avantajları vardır(Shi ve ark., 2008). Çoğu uygulama 10–25µm kaplama kalınlığı gerektirse de, kalın birikimler(<1 mm) elektrokaplama yoluyla kolayca elde edilir. Amorf Nisingle bondP alaşımları, çok farklı yüzeylerde mm kalınlığa kadar elektrolizle kaplanabilir(Daly & Barry, 2003a). Bununla birlikte, akımsız kaplamaya kıyasla, elektrolizle kaplanmış birikim tekdüzeliğini geliştirmek ve proses verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için hala çalışmak gereklidir. Akımsız işlem, sürekli biriktirmeyi sağlamak için iş parçasının yüzeyinde otokatalitik olmalıdır. Akımsız kaplama, çözelti kararsızlığı, nispeten yavaş birikme hızı (genellikle yaklaşık 10µmh⁻¹ civarında asidik akımsız banyolar yaklaşık 25µmh⁻¹'de plakalanabilir), yüksek çalışma sıcaklıkları (genellikle kabul edilebilir bir değer elde etmek için >85°C) ile karakterize edilir(Luke, 1986). Bununla birlikte, akımsız kaplama, mükemmel atma gücüne ve özellikle karmaşık şekilli bileşenler üzerinde tek tip kalınlıkta birikinti üretme avantajına sahiptir(Kanani, 2004). Elektrokaplama yoluyla ikincisini elde etmek için, bu süreci karakterize eden tek tip

olmayan akım dağılımı nedeniyle karmaşık bir dahili anot sistemi ve/veya ekranlama gerekli olabilir. Akımsız biriktirme ile üretilen Ni-P tabakalarının, akımlı kaplama yoluyla elde edilenlerden daha sert olduğu ve daha iyi korozyon direncine sahip olduğu bildirilmektedir(Daly & Barry, 2003b).

2.2. Akımlı Ni-B Kaplamalar

Endüstriyel tesislerdeki bileşenler yüksek düzeyde korozyona ve aşınmaya maruz kalır. Bu zararlı işlemler nedeniyle, metalik yüzeylerin kademeli olarak bozulması meydana gelir ve bu genellikle tesis verimliliğinin kaybı ve bazen de kapanma ile sonuçlanır. Aşınma ve korozyonun birleşik etkileri, her bir işlemin ayrı ayrı gerçekleşmesinden kaynaklanabilecek çok daha yüksek malzeme kaybına neden olur. Korozyon ve aşınma, madencilik, maden işleme, kimyasal işleme, kağıt hamuru ve kağıt üretimi ve enerji üretimi gibi bir dizi endüstride sıklıkla agresif hasara neden olacak şekilde birleşir(Kalliopi K. Aligizaki, 2004). Birçok uygulamada, bileşenin yüzeyi şiddetli mekanik kuvvetlere ve solvent saldırısına maruz kalır. Bu nedenle, bu gibi durumlarda, yüzey özelliklerini değiştirmenin bulk özelliklerini iyileştirmekten ziyade verimli ve ekonomik bir yol olduğu kanıtlanmıştır. Yüzey özellikleri (sertlik, aşınma, aşınma ve korozyon), karbürleme, nitrürleme, karbonitrürleme, alevle sertleştirme, lazerle sertleştirme, indüksiyonla sertleştirme, iç oksidasyon, kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme gibi birçok teknikte başarılı bir şekilde iyileştirilebilir(Shakoor ve ark., 2014).

Şu anda, sulu çözeltiler (akımlı kaplama ve akımsız kaplama) kullanan metal kaplama prosesleri, basitlik, ekonomiklik, yüksek kaplama hızı, birikintinin homojenliği, uygun aşınma ve korozyon özellikleri gibi dikkate değer avantajları nedeniyle büyük ilgi görmektedir(Z. Liu & Gao, 2006a, 2006b). Ni-B kaplamaları biriktirmek için hem akımsız hem de akımlı kaplama prosesleri benimsenmiştir. Ni-B kaplamalar, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci (sert krom kaplamalardan daha iyi) ve iyi korozyon önleyici özellikler (Ni-P kaplamalar) gibi çok çekici özelliklere sahiptir. Buna ek olarak, maliyet etkinliği, kalınlık homojenliği, kayganlık, iyi süneklik, mükemmel lehimlenebilirlik, iyi elektriksel özellikler, antibakteriyel özellik, düşük gözeneklilik,

üstün bağlanma ve olağanüstü elektromanyetik özellikler gibi Ni-B kaplamanın diğer birçok şaşırtıcı özelliği de kabul edilmiştir(Contreras ve ark., 2006; Krishnaveni ve ark., 2006). Cazip özellikleri nedeniyle Ni-B kaplamalar otomotiv, havacılık, nükleer, petrokimya, bilgisayar, elektronik, plastik, optik, tekstil, kağıt, gıda ve baskı endüstrilerinde uygulamalarını bulmaktadır.

Akımlı kaplamalar, metaller, seramikler ve polimerler dahil olmak üzere çeşitli malzemelerin işlenebildiği benzersiz bir tekniktir. Elektrokimyasal biriktirme işlemi atomik ölçekli bir biriktirme işlemi olduğundan, nano kompozitleri sentezlemek için kullanılabilir. Ni-B kaplamaların akımlı teknikle üretimi, sodyum borohidrit(Pichard ve ark., 1985), dimetilamin boran(Krishnaveni ve ark., 2006), trimetilamin boran(K. H. Lee ve ark., 2005), karboran iyonu(Bekish ve ark., 2010a) ve sodyum dekahidroklodekaborat gibi bor kaynakları ile yapılabilir(Bekish ve ark., 2010b). Akımlı kaplamanın bariz avantajları şunları içerir; düşük maliyet, düşük gözeneklilik, yüksek saflık, büyük üretim hızı, şekil sınırlaması yok, daha yüksek biriktirme oranları, çeşitli substratların kullanımı, alaşım bileşiminin kontrol kolaylığı ve diğer tekniklerle elde edilemeyen bileşimler üretme yeteneği(Bekish ve ark., 2010b). Akımlı kaplama prosesinin bu belirgin avantajlarına rağmen, akımlı kaplama prosesi yoluyla Ni-B kaplamaların sentezi hakkında sınırlı sayıda yayın mevcuttur.

2.3. Akımlı Ni-W Kaplamalar

Krom kaplamalar, mükemmel korozyon ve aşınma direnci gibi özelliklerinden dolayı çok çeşitli mühendislik uygulamaları sunmuşlardır(Anicai, 2007; F. J. He ve ark., 2006). Korozyona ve aşınmaya karşı yüksek dirençlerine ek olarak, krom kaplamalar yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı ve görünüm gibi faydalı özelliklere de sahiptir. Elektrokaplama için yüksek enerji gereksinimine neden olan düşük katodik akım verimliliği ve kaplama gücü gibi bu kaplamalar hakkında istenmeyen bazı özellikler de vardır(F. J. He ve ark., 2006). Birçok faydalı özelliği ve düşük üretim maliyetine rağmen, kaplama için kullanılan elektrolit, AB direktiflerine (2000/53/WE ve 2011/37/UE) göre bırakılması gereken zehirli altı değerlikli krom iyonları içerir; bu nedenle, bu direktif araştırmacıları krom için bir alternatif bulmak için çok çaba sarf

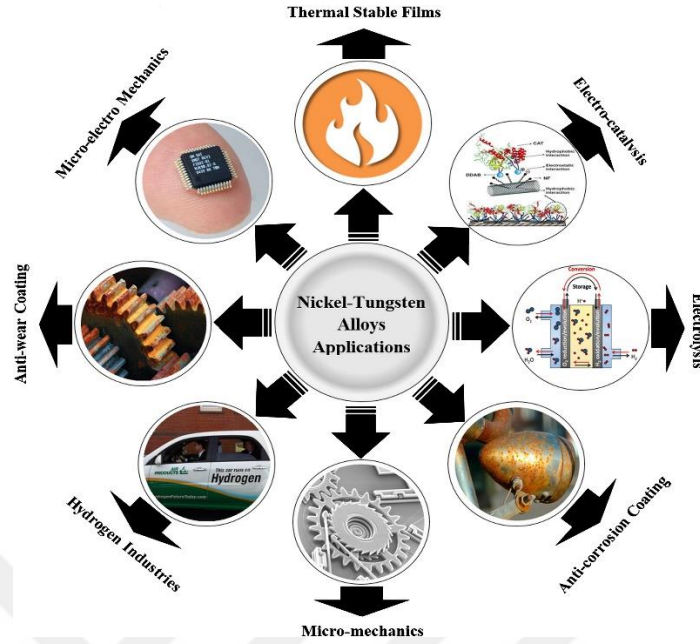
etmeye teşvik etmiştir(Brooman, 2000). Ayrıca, sert krom kaplamanın, artık çekme gerilmeleri ve çatlaklar nedeniyle mühendislik parçalarının yorulma direncinin düşmesine yol açtığı açıktır. Bu bağlamda, tungsten ve molibden dahil olmak üzere diğer refrakter metallerle alaşımlı nikel bazlı kaplamalar, seçkin mekanik ve termal özellikleri (yüksek sertlik ve aşınma, korozyon ve ısı direnci) nedeniyle umut verici ve uygun alternatifler olarak tanıtılmaktadır. Bu amaçla, bazı araştırmacılar, özelliklerini incelemek için nanokristalin nikel-tungsten alaşımları üretmişlerdir. Ni-W akımlı kaplamalar sadece çevreyi korumakla ve tehlikeli sonuçlardan kaçınmakla kalmaz, aynı zamanda üretilen kaplamalar, elektrolizle kaplanmış sert krom kaplamalara kıyasla daha yüksek korozyon ve aşınma direncine sahiptir(Jones ve ark., 2009). Nikel-tungsten alaşımlarının üretiminde, ergime noktalarındaki (nikel: 1445 °C ve tungsten: 3410 °C) büyük farkın yanı sıra düşük çözünürlük nedeniyle geleneksel alaşımlama işlemlerinin kullanılamayacağını belirtmekte fayda var. Bununla birlikte, bu alaşımların belirli elektrolitler vasıtasıyla kaplanması, araştırmacıların farklı parçalar üzerinde tek tip ve uygun bir nikel-tungsten kaplama uygulamasına olanak tanıyan ekonomik ve basit bir yöntemdir. Nikel-tungsten akımlı kaplanması sırasında açığa çıkan hidrojenin alt tabaka kafesi boyunca yayılabileceğini ve hidrojen gevrekliği nedeniyle yüklü numunelerin bozulmasına neden olabileceğini belirtmekte önemlidir (Hillier & Robinson, 2006).

2.3.1. Ni-W Kaplamaların uygulamaları ve özellikleri

Nikel tungsten alaşımlarının yüksek sertliği ve aşınma direnci nedeniyle, esas olarak sert ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar olarak kullanılırlar. Ek olarak, bu alaşımların uygun korozyon direnci, korozyona karşı gözle görülür direnç gösteren sert kaplamalar olarak uygulamalarını mümkün kılmıştır (Brooman, 2000; Chianpairot ve ark., 2011; H. Bin Lee, 2013; Sunwang ve ark., 2011). Ayrıca Ni-W filmlerin arzu edilen elektrokatalitik özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir(Hristova ve ark., 2008; Kawashima ve ark., 1997; Metikoš-Huković ve ark., 2006). Bu nedenle, Ni-W, Ni-Mo ve Ni-W-Mo alaşım sistemleri, çeşitli organik bileşiklerin ve petrol ürünlerinin hidro-sülfürasyon ve hidrojenasyon işlemleri için uygun katalizörler olarak bilinir(Hristova ve ark., 2008). Örneğin, Hristova ve ark.(Hristova ve ark., 2008)alkali çözeltilerde

sülfürlerin sülfüre oksidasyonunda Ni-Mo-W alaşımlarını uygulamışlardır. Diğer çalışmalarda, hidrojen indirgeme işlemlerinde katalizör olarak Ni-W alaşımları ve başarılı elektrokatalitik etkileri olan alkali su elektrolizinde kullanılmıştır(Allahyarzadeh ve ark., 2016; Maksic ve ark., 2011). Tasic ve ark.(Tasić ve ark., 2013), daha yüksek pH değerlerine sahip banyolarda elde edilen Ni-W kaplamaların, hidrojen oluşum potansiyelinin nispeten düşük olduğu daha iyi elektrokatalitik özellikler gösterdiğini bildirmiştir. Ayrıca kaplama akım yoğunluğunun, tungsten içeriğinin ve kaplamaların morfolojisini etkileyen diğer faktörlerin katalitik verimliliğin artırılmasında önemli olduğu ifade edilmiştir. Örneğin, kompakt kaplamaların, ada biçimli morfolojilere sahip olanlara kıyasla aşırı hidrojen potansiyeli için daha iyi katalitik özellikler gösterdiği bildirilmektedir.

Mikromekanik teknolojiler alanındaki hızlı gelişmelerle birlikte, mükemmel fiziksel ve mekanik özelliklere yönelik talepler artmaya devam ediyor; bu nedenle, nikel-tungsten alaşımları, kombine arzu edilen sertlik ve aşınma direnci özellikleri nedeniyle mikroeletromekanik yapıların ve mikro cihazların imalatında ideal bir seçim haline gelmiştir(Haj-Taieb ve ark., 2008; Jung ve ark., 2008). Bu bağlamda, nikel tungsten kaplamaların termal kararlılığı Haj-Taib ve arkadaşları(Haj-Taieb ve ark., 2008) tarafından incelenmiş ve 700 °C'de tavlamadan sonra filmin hafif tane büyümesi ile stabil bir yapı gösterdiğini bildirmişlerdir. Bu alaşımlar, alüminyum köpükler üzerine uygulanmış ve mukavemette bir gelişme ve daha yüksek bir enerji emilimi ile sonuçlanmıştır(Boonyongmaneerat ve ark., 2008). Elektrik kontaklarında korozyon ve difüzyona karşı etkin bir bariyer tabakasına sahip olunması gerekmektedir. Nanokristal Ni-W, korozyon direncini iyileştirebildiğinden, temas aşınmasını en aza indirebildiğinden ve arayüzlerde inter-difüzyondan kaynaklanan intermetaliklerin oluşumunu önemli ölçüde azaltabildiğinden, bu alaşım (%W'de Ni-15.8) elektronikte elektrik kontakları için makul derecede etkili bir bariyer olarak aday gösterilebilir(Do & Lund, 2010). Kaplamaların ıslanabilirlik özellikleri büyük ölçüde kaplamaların morfolojisine ve yüzey kimyasına bağlı olmakla birlikte; akımlı yöntemle biriktirilen nikel-tungsten alaşımlarının da hidrofilik olduğu bildirilmektedir(Chew ve ark., 2010). Özellikle, Ni-W-B alaşımları, karbon içeren proseslerinin azaltılması için başarıyla kullanılmıştır(S. Liu ve ark., 2014). Nikel-tungsten alaşımının çeşitli uygulamaları Şekil 2.2.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Nikel tungsten alaşımının uygulama alanları

2.3.2. Kullanılan elektrolit türleri

2.3.2.1. Watt banyosuna dayalı elektrolitler

Birkaç araştırmacı, nikel-tungsten kaplamalar üretmek için Watt banyosunu kullanmıştır. Literatürde bahsedildiği gibi, Watts banyosu genellikle 300 g.L^{-1} nikel sülfat, 60 g.L^{-1} nikel klorür ve 40 g.L^{-1} borik asit ile parlatici ve gerilim giderici gibi bazı katkı maddeleri içerir. Watts banyosundaki biriktirme koşulları şöyledir: $3\text{-}5 \text{ A dm}^{-2}$ katodik akım yoğunluğu, $4\text{-}5,5$ pH ve $45\text{-}60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık. Sodyum tungstatın Watts banyosuna dahil edildiği nikel-tungsten kaplı kaplamaların sentezi için bir patent tescil edilmiştir. Sodyum tungstat ilavesinin nikel ve tungsten içeren birikintilerin çökmesine yol açacağı bildirildi. Bu çökeltiler, sülfürik asit ilavesiyle elektrolit içinde çözülür ve pH'ı yaklaşık 3'e düşürür. Tungstat ve nikel klorür veya sülfat (herhangi bir ligand olmadan) içeren çözeltilerde, hidroksitlerin ve tungstatların çözünürlüğünün ve çökertilmesinin pH değerlerine kuvvetle bağlı olduğu bildirilmiştir (Dias & Ciminelli, 2001; Sen & Pramanik, 2002). Ayrıca bazı çalışmalarda sodyum

tungstat dışında sodyum sitrat ilavesi yapıldığı da bildirilmiştir(A.Amadeh, M. Harsij sani, 2009).

2.3.2.2. Sülfat-sitrat içerikli elektrolitler

Sitrat banyoları esas olarak Ni-W akımlı kaplama çalışmalarında kullanılır(Obradović ve ark., 2006; Zemanová ve ark., 2012). Bu elektrolitlerde, nikel sülfat, nikel iyonlarının kaynağı olarak yaygın olarak kullanılır, sodyum tungstat, tungstat iyonları (tungsten) üretmek için kullanılır ve Ni ve W iyonları için bir kompleks oluşturuca madde olarak trisodyum sitrat uygulanır. Katodik akım verimini artırmak için amonyum klorür kullanıldığı için bu tip elektrolitler sitrat-amonyak elektrolitleri olarak adlandırılır. Sodyum bromür (NaBr) genellikle banyo iletkenliğini artırmak ve ayrıca çatlak oluşumunu azaltmak için eklenebilir(Y. Wang ve ark., 2015). Bu elektrolitlerin pH'ını ayarlamak için seyreltilmiş sülfürik asit ve amonyak çözeltisi asidi kullanılabilir.

2.3.2.3. Sülfamat-sitrat elektrolitleri

Ni-W'ın akımlı kaplanmasında sülfamat-sitrat elektrolitlerinin kullanımı da araştırılmış ve rapor edilmiştir. Bratoeva ve Atanasov tarafından, 16.5 gL⁻¹ nikel sülfamat, 30 gL⁻¹ sodyum tungstat ve 90 gL⁻¹ trisodyum sitrat içeren bir çözeltide 60 °C sıcaklıkta ve 5 A/dm²'lik bir akım yoğunluğunda 4-8 aralığında pH değişikliklerini araştırıldı. Çözelti pH'ının, tungsten içeriği, mikrosertlik ve kristalit boyutu gibi kaplama özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bildirildi. 7 pH, referansta optimum değer olarak önerilmiştir.(Bratoeva & Atanasov, 2000). Sülfamat banyoları uygulayarak, nikel-tungsten kaplamalardaki artık çekme gerilimi büyük ölçüde azaltılabilir. Matsui ve ark.(Matsui ve ark., 2012, 2013), 4 pH değerinde nikel sülfamat, nikel klorür, sodyum tungstat ve propiyonik asit (kompleks oluşturuca madde olarak) içeren bir sülfamat banyosu kullanmıştır.

2.3.2.4. Diğer elektrolitler

Ni-W filmlerin elektrokaplanmasında glukonat elektrolit de kullanılır. Bu banyo 0.11 M nikel sülfat, 0.05 M sodyum tungstat, 0.5 M sodyum glukonat ve 0.65 M borik asitten oluşur. pH 5'e ayarlanır ve kaplamalar 80 °C'de uygulanır(Bera ve ark., 2015). Mizushima ve diğerleri, nikel-tungsten'in akımlı kaplanması için bir kompleks oluşturuıcı madde olarak glisin içeren bir banyo kullanmışlardır(Mizushima ve ark., 2005, 2008). Kompleks oluşturuıcı olarak trietanolamin içeren başka bir banyo sunulmuştur. Aynı çalışmada, trietanolamin ve glisin karışımı içeren bir banyo ve üç kompleksleştirici madde (sitrat + trietanolamin + glisin) içeren bir banyo da incelenmiştir. Katodik akım veriminin ve en yüksek tungsten içeriğinin banyoda üç kompleksleştirici maddenin tamamının karışımıyla elde edildiğini belirtmişlerdir. Son zamanlarda, Ni-W-B kaplamalarının akımlı kaplamalarında sitrat-glisinat banyoları kullanılmıştır(Nagai ve ark., 2014). Sitrik asit ve glikolik asit (kompleks oluşturuıcı olarak) içeren elektrolitler tanıtılmış ve bu banyolarda elde edilen kaplamanın, sitrik asit banyolarında üretilenlere göre belirgin şekilde daha yüksek aşınma ve korozyon direncine ve sertliğe sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca glikolik asit varlığının katodik akım veriminde iyileşmeye neden olabileceğinden bahsedilmiştir(Chang ve ark., 2011).

2.3.3. Ni-W akımlı kaplama mekanizması

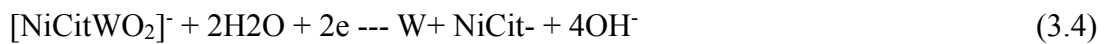
Brenner sınıflandırmalarına göre, nikel-tungsten alaşımlarının kaplaması “indüklenmiş biriktirme” şeklinde yapılır(Avila, 1986). Tungsten ve molibden iyonları, sulu çözeltilerinde tam olarak indirgenemezken, katot yüzeyindeki demir grubu elementleri ve alaşım şeklinde elektrodpozit varlığında tamamen indirgenebilirler. Gerçekten de, tungsten ve molibden gibi bazı metallerin demir, nikel ve kobalt gibi demir grubu elementlerinin varlığında indirgenme davranışına indüklenmiş birikme denir. Holt ve Vaalar, İndüktif birikme için ilk modeli geliştirdi. Bu modele göre katot yüzeyinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir. Reaksiyon II'de ilerlemek için, öncelikle reaksiyon (2) için katalizör görevi gören katod yüzeyinde reaksiyon (1) ürünlerinin ince bir filminin oluşması gereklidir. Ayrıca reaksiyon II'deki ilerleme ve katodun tungsten ile kaplanması ile reaksiyon (2) durdurulur. Reaksiyonun (1) daha

fazla devam etmesi, reaksiyon (2)'yi katalize eden yeni bölgelerin yaratılmasına yol açar:



Birçok çalışmada elde edilen X-ışını difraktometresi (XRD) eğrileri Holt ve Valaer'ın modeli için büyük bir zorluk olabilecek, biriktirilmiş nikel-tungsten alaşımları için nikel içinde tungstenin katı bir çözelti yapısını göstermektedir. Clark ve Lietzke, tungsten alaşımlarının katot üzerinde kaplanması için başka bir prosedür belirtmişlerdir: İlk olarak, katot üzerinde (bir tür tungsten oksit) kısmen indirgenmiş bir tungstat filmi oluşur ve daha sonra, katot üzerinde biriken nikel varlığında, tungstat film, hidrojen tarafından katalitik tam bir indirgemeye maruz kalacaktır. İndükleyici demir grubu elementlerinin varlığı olmadan, tungstat iyonları sadece kısmen indirgenebilir ve hidrojen oluşumuna karşı düşük aşırı potansiyelleri nedeniyle bunların daha fazla ve tam indirgenmesi mümkün olmaz. Fukuşima ve ark. (Hisaaki Fukushima, Tetsuya Akiyama, n.d.), Ni-W alaşımlarının akımlı kaplanmasına çok benzeyen Ni-Mo alaşımlarının birikmesi için bir mekanizma önermişlerdir. Oksit veya hidroksit formundaki tungstat veya molibdatın başlangıçta W(IV)/Mo(IV)'ye indirgendiğini ve daha sonra adsorbe edilen hidrojen ile birlikte nikelin varlığında metalik tungsten veya molibden üreteceğini belirttiler (Oue ve ark., 2009).

Landholt ve Podlaha tarafından önerilen modele göre, molibden veya tungstenin elektrokimyasal birikimi, katot üzerinde adsorbe edilen bir ara bileşenin oluşumuyla gerçekleştirilir (Podlaha & Landolt, 1996, 1997):



Yukarıdaki mekanizmaya dayalı olarak, alaşım kaplamadaki tungsten içeriği, sınır tabakasındaki tungstat ve nikel ara bileşiğinin konsantrasyonundaki bir artışla arttırılabilir. Niu ve arkadaşları (Niu ve ark., 1998) ve Zeng ve ark.(Zeng ve ark., 2000), Raman spektrometrisi vasıtasıyla adsorbe edilmiş nikel ve tungstat (molibdat) ara bileşiklerini göstermişlerdir.

Younes ve Gileadi, amonyak içermeyen bir elektrolitte aşağıdaki hipotezlerle nikel-tungstenin akımlı yöntemle kaplanmasını araştırmışlardır:

- 1) Tungstat/sitrat kompleksi, çözelti içinde veya katot yüzeyinde nikel ile üçlü bir kompleks oluşturur;
- 2) Nikel, komplekslerinden sitrat veya NH_3 ile çökebilir ve
- 3) Tungsten (nikel ile) yalnızca genel formüle sahip üçlü bir kompleksten çökebilir:



Tüm stokiyometrik katsayıların 1 olduğu varsayılırken, üçlü kompleksin formülü basitleşir:



pH = 8'de tungstat ve sitrattan oluşan baskın kompleksler bir proton içerir ve aşağıdaki formüle sahiptir:



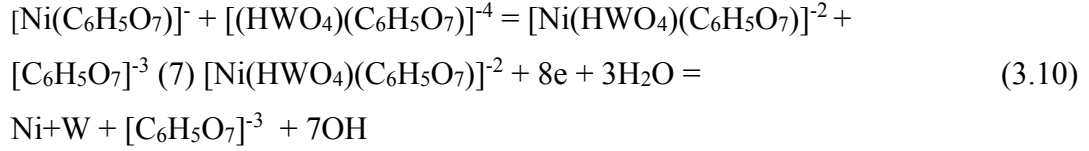
Bu nedenle, yukarıda belirtilen üçlü kompleksin formülü:



Üçlü kompleks, tungstenin yalnızca nikel ile birlikte birikmesine rağmen, elektrolitteki tungstat iyonlarının konsantrasyonu nikel iyonlarından daha yüksek olsa bile, alaşımlarda nikel içeriğinde artış kendi komplekslerinden (sitrat veya NH_3 ile) nikel birikimi için her zaman paralel bir yolun var olduğu gözlemini açıklayabilir. Bu nedenle, amonyağın çıkarılması alaşımlardaki tungsten içeriğinin artmasına katkıda bulunabilir (Younes & Gileadi, 2000). Yapılan analizlere göre, bu üçlü kompleksin konsantrasyonu 2-4 mM aralığındaydı. Düşük konsantrasyonu nedeniyle, protonlanmış tungsten/sitrat komplekslerinin indirgenme reaksiyonu, difüzyon aşaması ile kontrol edilir. İndirgeme işlemini tamamlamak için ayrıca serbest nikel yüzey gereklidir (Younes & Gileadi, 2002). Ancak, Kabi ve ark. (Kabi ve ark., 2009) üçlü kompleksin adsorpsiyon kinetik mekanizmasının biriktirme potansiyeline bağlı olabileceğini gösterdi. Obradović ve ark. (Obradović ve ark., 2003), nikelin başlangıçta amonyak-sitrat kompleksinden biriktiği nikel-tungsten akımlı kaplama mekanizması hakkında bilgi verdi. Üçlü kompleks indirgeme, daha düşük aşırı potansiyellerde aktivasyon kontrolü altında olacaktır; difüzyon ise daha katodik potansiyellerde kontrol basamağı haline gelir. Spektrofotometri araştırmaları hem tungsten hem de nikel içeren hiçbir kompleks varlığını göstermemiştir. Daha düşük katodik potansiyellerde, tungsten hidroksit/oksit katmanlarının varlığı, katot yüzeyindeki tüm reaksiyonları kontrol eder. Tungsten birikinti oluşumunun ani başlangıcı, yeni biriken Ni partiküllerinden tungstat/sitrat kompleks iyonunun daha yakın bir yaklaşımına ve komplekse bağlı nikel partiküllerinden elektron tünellenmesine ve tungstenin metalik bir duruma indirgenmesine bağlanır.

Eliaz ve Gileadi (Younes & Gileadi, 2002) adsorbe edilen ara maddenin akımlı kaplamalara neden olmadığını, ancak nikel ve tungstat iyonlarından $[(\text{Ni})(\text{HWO}_4)(\text{Cit})]^{-2}$ oluşan çözünür kompleks türlerin Ni- W. Podlaha ve Landholt tarafından önerilen mekanizma, başka bir makalede, adsorbe edilmiş Ni(I) ara maddesi yerine nikel-tungsten kaynaklı birikim oluşumundan sorumlu türler olarak katalitik bileşenlerin eklenmesiyle modifiye edilmiştir. Bu model deneysel verilerle tutarlıdır (Sun ve ark., 2013).

Sassi ve diğerkleri tarafından önerilen mekanizmanın temeli(Sassi ve ark., 2014), sekiz elektron alarak nikel-tungsten alaşımının akımlı kaplanmasına yol ačan aşağıdaki reaksiyon yoluyla üretilen karışık komplekstir:



2.3.4. Farklı kaplama parametrelerinin etkileri

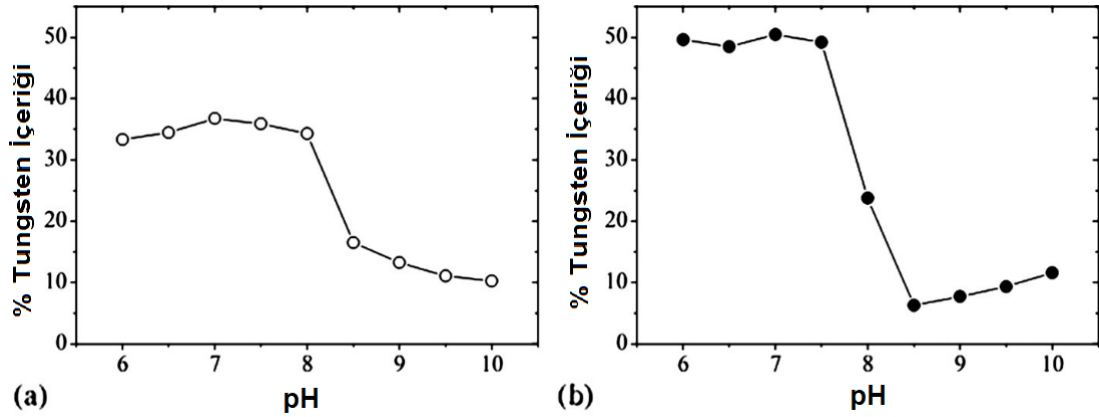
2.3.4.1. Elektrolitin kimyasal kompozisyonunun etkisi

Nikel-tungsten alaşımlarının akımlı kaplanması “indüklenmiş birikim”(Avila, 1986) olarak kategorize eden elektrolit kimyasal bileşimi, Ni-W elektrokaplamanın kinetiğı üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Çeşitli çalışmalar, pH, sıcaklık ve akım yoğunluğı gibi birikim parametrelerinin etkilerinin banyo kimyasal bileşimine bağı olduğunu göstermiştir. Cesilius ve ark.'nın hesaplamaları ve deneysel sonuçları (Cesiulis ve ark., 2002), banyo kimyasal bileşimini değıştirerek ve çözelti türleri için optimum konsantrasyonları seçerek en yüksek katodik akım verimi ve biriktirme hızına ulaşmanın mümkün olacağını göstermişlerdir. Wu ve ark. (Wu ve ark., 2003a) elektrolitteki borik asit konsantrasyonunun ($40 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_3\text{Cit}$, $16 \text{ g l}^{-1} \text{ NiSO}_4$, $32 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ ve $50 \text{ g l}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) Ni-W kaplamaların kaplanması ve yapısı üzerindeki etkisini araştırdı. Borik asit konsantrasyonunun 0'dan 1.5 M'ye yükseltilmesiyle kaplamada tungsten içeriğinin yükseltilebileceğini gösterdiler. Kaplamadaki tungsten içeriğı üzerindeki akım yoğunluğı değışimlerinin etkisinin elektrolitteki borik asit konsantrasyonundan etkilendiğı gözlemlenmiştir. Sırasıyla Ni^{+2} ve Cit^{-3} konsantrasyonlarındaki artış ve azalma ve nikel sülfamat ilavesi katodik akım verimindeki artışı kolaylaştıracaktır(Eliaz ve ark., 2005). Bazı Ni-W galvanik banyolarda, banyo pH'ını ayarlamak için amonyak kullanılır. Amonyak, Ni

kompleksleri için bir ligand olarak hareket edebildiğinden, elektrolitten amonyanın çıkarılmasıyla Yüksek W içerikli (% 50'de) Ni-W filmlerini elektrodepolamak mümkündür(Younes & Gileadi, 2000).

2.3.4.2. pH etkisi

Nikel-tungsten elektrokaplama ile ilgili bir literatür incelemesi, pH değişiminin tungsten içeriği üzerindeki etkisinin esas olarak elektrolit kimyasal bileşimine ve biriktirme koşullarına bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Farklı banyo kimyasal bileşimleri ve biriktirme koşulları ile yapılan farklı çalışmalarda pH'daki değişimler, farklı sonuçlar vermektedir. Bu bağlamda, sülfamat-sitrat banyolarından elde edilen nikel-tungsten kaplamaların tungsten içeriği, mikrosertlik, kristalit boyutu ve katodik akım verimliliği üzerinde pH'ın belirgin bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir(Bratoeva & Atanasov, 2000). Aslında pH değerleri 4'ten 7'ye yükseltilerek tungsten içeriği ve mikrosertlik iyileştirilir. Karşılaştırıldığında, pH değerinde 8'e kadar olan artış, tungsten içeriğinde bir azalmaya ve kaplamaların mikrosertliğinde azalmaya neden olduğu görülmüştür. Maksimum tungsten miktarı ve mikrosertlik pH değeri 7'de gözlemlenmiştir. Ayrıca pH değeri 4'ten 6'ya çıkarılarak katodik akım veriminin de iyileştirildiği ortaya konmuştur; ancak pH değerinde 6'dan 8'e artış katodik akım veriminin düşmesine neden olduğu gözlemlenmiştir. Younes ve ark. (Younes & Gileadi, 2000), Şekil 2.3.'de şematik olarak gösterilen W bakımından zengin sitrat elektrolitlerinde farklı bulgular bildirmiştir. Eşit konsantrasyonlarda tungstat ve nikel iyonlarına sahip amonyak-sitrat banyolarında, tungsten içeriği ve katodik akım verimliliği, pH değerindeki bir artışla iyileştirilmiştir(Arunsunai Kumar ve ark., 2012). Ayrıca, pH'daki artış, Ni-W-B kaplamalarının akımlı kaplanmasına daha yüksek katodik akım verimlerine yol açmıştır(Santana ve ark., 2006). Borik asit ve sitrat içeren banyolarda pH değişimlerinin etkisini Wu ve ark.(Wu ve ark., 2003a) incelemiş , pH değerinin 5.5'ten 7.5'e yükseltilmesiyle katodik akım veriminin arttığının görüldüğünü belirtmiş; aynı zamanda tungsten içeriğinin bir miktar arttığını raporlamışlardır.



Şekil 2.3. 0.1 M nikel sülfat, 0.4 M sodyum tungstat ve 0.6 M trisodyum sitrat içeren elektrolitten (a) elektro-çökeltilen Ni-W içindeki tungsten içeriği üzerindeki pH değişiminin etkisi ve 0.05 M nikel sülfat, 0.4 M içeren elektrolit (b) sodyum tungstat ve 0.6 M

2.3.4.3. Sıcaklık etkisi

Nikel-tungsten kaplamaların özellikleri üzerindeki sıcaklık etkileri hakkında yayınlanan farklı, kısmen zıt çalışmalar vardır. Sıcaklığın katodik akım verimliliği, tungsten içeriği, kristalit boyutu ve tane oryantasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ni-W kaplamalarda daha yüksek sıcaklıkların normal olarak daha yüksek tungsten içeriği, daha ince taneler ve daha rastgele yönelme ile sonuçlandığı bildirilse de (Giga ve ark., 2006; Yamasaki ve ark., 2000), Younes ve ark. (Eliaz ve ark., 2005; Younes & Gileadi, 2000), sıcaklığın tungsten içeriği üzerinde önemli bir etkisi olmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca, çoğu çalışma, sıcaklıktaki artışın tungsten içeriğinde, faradaik katodik akım verimliliğinde ve nikel ve tungsten kısmi akımında müteakip bir artışa yol açtığını göstermektedir. Biriktirme sıcaklığının nikel-tungsten kaplamaların yapısını ve mekanik özelliklerini etkileyebileceği bildirildi. Someskova ve ark. (Somekawa ve ark., 2004), 80 °C'de üretilen Ni-W kaplamaların amorf olduğunu, 75 °C'de elde edilenlerin ise amorf-nanokristal yapı gösterdiğini ortaya koydu. Ayrıca 75 °C'de üretilen kaplamaların Young modülü ve sertliğinin 80 °C'de hazırlananlara göre daha yüksek olduğu belirtildi.

2.3.4.4. Akım yoğunluğunun etkisi

Biriktirme akımı yoğunluğunun, kaplamaların kimyasal bileşimi ve yapısında etkili olduğu bilinmektedir(Wu ve ark., 2003a). Hou ve ark.(Hou & Chen, 2011), W bakımından zengin elektrolitlerde, pulse akım yoğunluğunun arttırılmasının, nikel-tungsten kaplamalarda daha yüksek bir tungsten içeriğine ve mikrosertliğe yol açtığını bildirmiştir. Ayrıca, akım yoğunluğu nikel-tungsten film yapısını(Iwasaki ve ark., 2002) etkilemektedir ve nikel-tungsten kaplamaların yüzey morfolojisi üzerinde büyük ölçüde etkiye sahiptir. Daha düşük akım yoğunluklarının kompakt morfolojiye sahip pürüzsüz kaplamaların oluşumuna yol açtığı bildirilmektedir; akım yoğunluğundaki artışın Ni-W'nin yüzey morfolojisini iğnesel yapıya dönüştürdüğü raporlanmıştır(Beltowska-Lehman ve ark., 2016).

2.3.4.5. Karıştırma oranının etkisi

Banyodaki çalkalama ve dönme hızları hem kimyasal bileşimi hem de kaplama yapısını etkileyebilir (Santana ve ark., 2006). Döndürme, katot yüzeyi üzerindeki difüzyon tabakasının kalınlığını azaltarak ve katot yakınındaki metalik iyonların konsantrasyonunu artırarak kaplama kimyasal bileşimini değiştirebilir.

Kaplama elektrolitinde süspansiyon halinde nanopartiküller bulunduğunda, dönüş hızının artmasıyla sınır tabaka kalınlığı azalmaktadır. Bu nedenle, nanoparçacıklar sınır tabakasından daha kolay geçebilir ve metalik matris içine dahil olabilir. Elmas nanoparçacıkları hakkında, çözeltideki nanoparçacık konsantrasyonunun yanı sıra, dönüş hızında 180 rpm'lik bir artışla, nanoparçacıkların dahil edilmesinin arttığı ve dönme hızındaki daha fazla bir artışın, eklenen elmas nanoparçacıklarının miktarının azalmasına yol açtığı rapor edilmiştir. Bazı araştırmacılar bu gerçeği daha yüksek dönüş hızlarında çarpışma faktörüne bağlamışlardır(Yeh & Wan, 1997). Haşimi ve ark.(Hashemi ve ark., 2014) bakır-nikel-tungsten kaplama banyolarında SiC nanoparçacıkları üzerinde çalıştı. 400 rpm'lik dönüş hızının, kaplamalar içinde en

yüksek SiC nanoparçacık içeriğini verdiğini bildirdiler. Bununla birlikte, dönme hızı 400 rpm'yi aştığında, sıvının aşırı akışı ve adsorbe edilmemiş parçacıkların çarpışması nedeniyle SiC katılımında bir azalma gözlenmiştir. Diğer çalışmalarda, nikel-tungsten kaplamalarda maksimum miktarda zirkonya ve silisyum karbür nanoparçacıkları elde etmek için optimum dönüş hızının 180 rpm olduğu belirtilmektedir. Akışkan akışının nanoparçacıkları daha düşük dönüş hızlarında katot yüzeyine getiremediği açıklanmıştır. Ayrıca, daha yüksek dönme hızlarında nanopartiküllerin daha az dahil edilmesi, adsorbe edilmiş nanopartiküllerin katot yüzeyinden ayrılmasına neden olabileceği bildirilmiştir (Zhao ve ark., 2014).

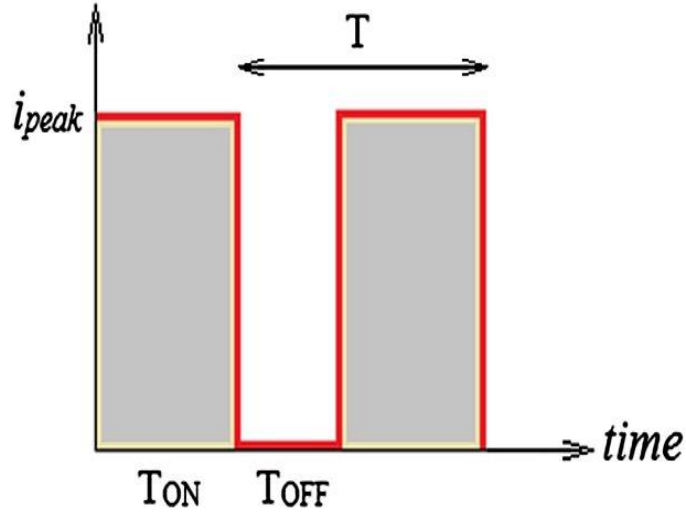
2.3.4.6. Farklı eklentilerin etkisi

Ni-W galvanik banyolarda farklı amaçlar için uygulanan birçok katkı maddesi bulunmaktadır. En yaygın olarak uygulanan katkı maddeleri, gerilim giderici olarak sodyum sakarin, elektrolitin elektriksel iletkenliğini artırmak için sodyum bromür, tamponlayıcı olarak borik asit, akım yoğunluğu verimini artırmak için amonyum klorür ve yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat ve sodyum laurel sülfattır. (Sriraman ve ark., 2007). Daha yüksek amonyum klorür konsantrasyonlarının varlığının, yapı içinde tungstenin daha fazla elektrokimyasal birikimine yol açtığı belirtilmiştir (Yari & Dehghanian, 2013). Wu ve ark.(Hosseini ve ark., 2011), Ni-W elektrokaplama 2-bütün-1, 4-diol ilavesinin etkisini araştırdılar. Bu katkı maddesi bir yandan çok parlak ve pürüzsüz Ni-W tabakasını birikmesine neden olurken, diğer yandan katot üzerinde hidrojen oluşum reaksiyonunu kolaylaştırarak tungsten içeriğinde ve katodik akım veriminde kademeli bir azalmaya yol açtığı bildirilmiştir. Bu bağlamda 2-bütün-1, 4-diol, Ni-W-B galvanik kaplamalarda daha az yüzey pürüzlülüğü ile parlaticı olarak da kullanılmıştır. Ek olarak, bu katkı maddesinin optimize edilmiş kullanımı, yüksek mikrosertliğe sahip ince taneli yapılar sağlayabilir. Matsui ve ark. (Matsui ve ark., 2013), nanokristalin nikel-tungsten alaşım numunelerinin çekme sünekliğini geliştirmek için 2-bütün-1, 4-diol, sodyum sakarin ve sodyum allylsülfonat katkı maddeleri kullanmıştır. Elde edilen sonuçlar, sakkarin içeren sülfamat banyosunda biriktirilen numunelerde %5'lik bir gelişme göstermiştir. Nikel-tungsten elektrolitlerinde daha uzun süreli stabilite elde etmek için, stabilizatör

olarak bir organik asit amonyum tuzu kullanılabilir (García-Urrutia ve ark., 2011). Sasi ve ark.(Sassi ve ark., 2012b), tasviye etkisi ve korozyon önleme özellikleri için nikel-tungsten akımlı kaplanmasında katkı maddesi olarak piridini kullanmıştır. Piridin varlığında, elde edilen kaplamalar ince taneli, kompakt ve korozyona karşı oldukça dirençli olduğu ve (311), (111) ve (200) tercihli düzlemlere sahip kristal bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ni-W elektrolitlerine 100 ppm salisilaldehit ilavesinin, ince tanelerin birikmesine ve ayrıca yüzey pürüzlülüğünün azalmasına neden olduğu bildirilmektedir.

2.3.5. Akımlı Ni-W kaplama teknikleri

Nikel-tungsten akımlı kaplama için mevcut olan farklı kaplama teknikleri arasında, doğru akım, pulse (kesikli) akımı ve tersine kesikli akım çoğunlukla kullanılmıştır. Farklı tekniklerin uygulanması kaplamaların sadece kimyasal bileşimini etkilemekle kalmaz, aynı zamanda yapısal özellikleri ve pürüzlülük özellikleri üzerinde de etkilidir. Örneğin, kesikli akım (Şekil 2.4), kaplama işlemi sırasında kütle ve yük transferini etkiler. Anodik akım (ters), kaplamaların yapısal özelliklerini ve kimyasal bileşimini önemli ölçüde değiştirebilir (Ruan & Schuh, 2008). Yukarıda bahsedilen tekniklerin dışında, ultrasonik dalgaların uygulanmasının Ni-W kaplanmasında ve özellikle kompozit kaplamaların akımlı kaplanmasını iyileştirdiği rapor edilmiştir. Ultrasonik dalgalar, kaplama elektrolitleri yoluyla nanopartiküllerin aglomerasyonunu engelleme ve nanopartiküllerin metal matris içinde daha iyi dağılımını artırmanın bir yoludur (Indyka ve ark., 2012). Örneğin, ultrasonik dalgaların nikel-tungsten matrisi üzerinde ZrO_2 nanoparçacıklarının daha iyi dağılımına yol açtığı ve 35 kHz frekansında en yüksek miktarda gömülü nanoparçacıkların elde edildiği bildirilmiştir (Beltowska-Lehman ve ark., 2015). Ultrasonik dalgalar, daha az yüzey pürüzlülüğü ile daha kompakt hale getirerek Ni-W kaplamaların kalitesini iyileştirmede yardımcı olabilir (Yang ve ark., 2013). Daha ince taneler, daha az gözeneklilik ve azaltılmış iç gerilimler, ultrasonik dalgaların diğer avantajları olarak belirtilmiştir (Priyadarshan, 2009).



Şekil 2.4. Kesikli akım yoğunluğu grafiği [122].

2.3.5.1. Doğru akım tekniği

Bu yöntemde, kaplama işleminin tüm süresi boyunca belirli ve sabit bir akım uygulanır. Bu tekniğin dezavantajlarından biri, kaplama içinde çatlakların başlamasına yol açan artık çekme gerilmelerinin yaratılmasıdır. Doğru akım ve kesikli akım tekniklerinde katodik akım verimliliği arasında yapılan karşılaştırmalar hakkında yayınlanmış birçok veri vardır. Bir kompleks oluşturuucu madde olarak glukonat içeren banyoda doğru akım verimi %61,26 iken, aynı banyoda pulse akım verimi sadece %50 olmuştur(Bera ve ark., 2015).

2.3.5.2. Pulse (Kesikli) akım tekniği

Kesikli akım tekniği, mevcut dağıtım ve kütle transfer süreçlerini iyileştirme kabiliyeti nedeniyle, kaplamalı kaplamaların mikro yapısını ve kimyasal bileşimini kontrol etmek için etkili bir yöntemdir. Ayrıca bu teknik, hidrojen oluşumu, metalik hidritlerin oluşumu, düzensiz birikmeler ve yerel pH değişimleri gibi çeşitli sorunları ortadan kaldırır(Landolt & Marlot, 2003).

Kesikli akım tekniğinin uygulanması, ince taneli nikel-tungsten kaplamalara yol açar. Kaplama içindeki tungsten içeriğini artırır (Sassi ve ark., 2012a); bununla birlikte, bu konu çözeltideki tungstat veya nikel iyonu konsantrasyonlarına bağlıdır (Podlaha & Landolt, 1996). Ayrıca kesikli akım tekniği kullanılarak kaplamaların düzgün ve sert hale geldiği ve korozyon özelliklerinin iyileştirildiği bildirilmiştir (Arunsunai Kumar ve ark., 2013). Nikel-tungsten kaplamalarda, özellikle dönen disk elektrot kullanıldığında, Ni^{+2} iyonlarının elektrokimyasal birikimi aktivasyon ile kinetik olarak kontrol edilir. Buna karşılık, difüzyon, tungstat iyonlarının (Obradović ve ark., 2006) elektrokimyasal birikimindeki kontrol adımıdır. Bu nedenle, pulse parametrelerindeki bir değişikliğin kinetik parametreleri etkileyebileceği ve sonuç olarak nikel-tungsten alaşımı ve mikro/nanokompozit kaplamaların farklı özelliklerine yol açabileceği not edilebilir:

2.3.5.3. Pulse çevrim döngüsü (Duty Cycle)

Çevrim döngüsü aşağıdaki denkleme (Devaraj ve ark., 1990) göre tanımlanır:

$$\text{Ç. D.} = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}}$$

Çevrim döngüsündeki bir azalma ile nikel ve tungsten için kısmi kesikli akım yoğunluğunun arttığı ve bunun katodik akım verimliliğinde iyileşmeye neden olabileceği bildirilmiştir (Obradović ve ark., 2006). Çevrim döngüsü bazen kaplamaların tungsten içeriğini etkileyen baskın parametre olarak sunulmuştur. Hou ve ark. (Hou & Chen, 2011), W bakımından zengin banyoda çevrim döngüsündeki bir artışla tungsten içeriğinin ve buna bağlı olarak mikrosertliğin iyileştirildiğini göstermiştir. Ayrıca, dahil edilen nano-alümina parçacıklarının ana içeriğinin düşük görev döngülerinde elde edildiğini bildirdiler.

2.3.5.4. Pulse akım yoğunluğu

Kesikli akım yoğunluğu (I.P.), çevrim döngüsü (D.C.) ve ortalama akım yoğunluğu (Iave.), aşağıdaki denklem(Devaraj ve ark., 1990) temelinde ilişkilidir:

$$I_{ave} = I_p \times DC$$

Kesikli akım tekniğinin doğru akım tekniğine göre avantajlarından biri, daha yüksek katodik akım yoğunlukları uygulama imkanıdır. Kesikli akım yoğunluğundaki değişiklikler, doğru akım tekniğindeki akım yoğunluğundakilere nispeten benzerdir.

2.3.5.5. Pulse Frekansı

Kesikli akım frekansı aşağıdaki denkleme göre tanımlanır(Devaraj ve ark., 1990):

$$frekans = \frac{1}{T_{on} + T_{off}}$$

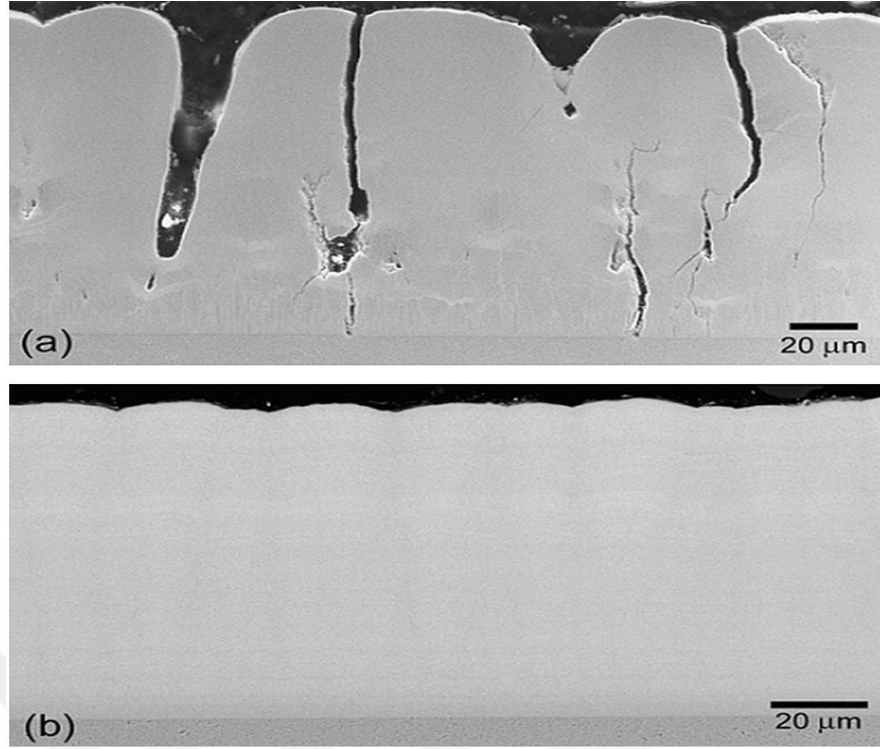
Franz ve ark.(Obradović ve ark., 2006), Ni bakımından zengin ve W bakımından zengin elektrolitlerde tungstenin nikel ile kompozit kaplamalarını ayrı ayrı araştırıldı. Deneysel sonuçları, frekanstaki bir artışla, her iki banyoda da nikel ile birlikte biriktirilen tungsten miktarının arttığını ortaya koydular. Bu gerçek, frekanstaki bir artışın neden olduğu kararsız durumdaki tungstat kütle aktarım hızındaki artışa bağlanmaktadır. Frekanstaki bir artış, çekirdeklenmeyi hızlandıran ve tane büyüme hızını geciktiren daha dar bir difüzyon tabakasına yol açar ve sonuç olarak, yoğun bir yapıya ve daha az yüzey pürüzlülüğüne sahip ince taneli bir kaplamanın birikmesine neden olmaktadır (Sharma ve ark., 2014). İnce kristalitli nikel-tungsten kaplamaların daha yüksek frekanslarda(Argañaraz ve ark., 2011) elde edildiği gösterilmiştir.

2.3.5.6. Tersine kesikli akım tekniği (pulse reverse)

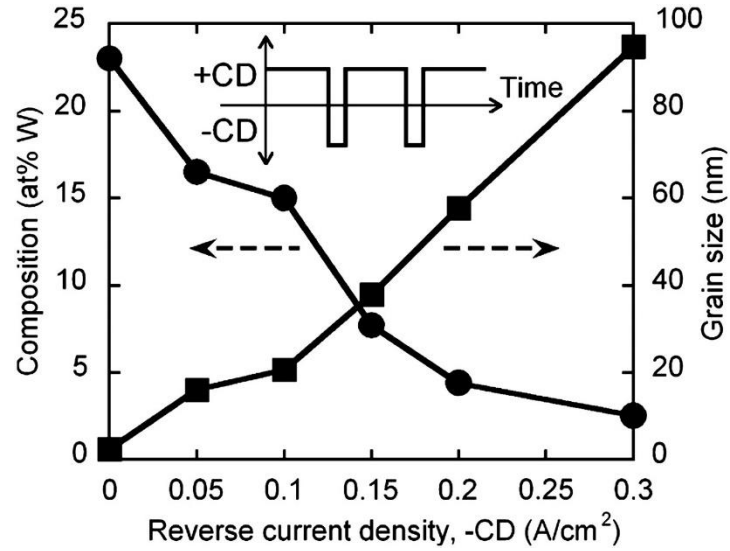
Nikel-tungsten akımlı kaplama sırasında ters kesikli şeklinde anodik akımın uygulanması, elde edilen kaplamaların kalitesini, özelliklerini ve kimyasal bileşimini

belirgin şekilde etkileyebilir. Nikel-tungsten(Iwasaki ve ark., 2002) ve nikel-molibden(Allahyarzadeh ve ark., 2011) alaşımlarında çatlamanın ana nedeni, katot yüzeyindeki hidrojen indirgenmesinin neden olduğu artık çekme gerilmeleridir. Bu nedenle, akımlı kaplama sırasında anodik akımın kullanılması hidrojeni yapıdan uzaklaştırabilir ve oksidasyonunu katot yüzeyi üzerinde ilerletebilir(Chassaing ve ark., 1995). Böylece ters akım uygulaması sırasında hidrojenin uzaklaştırılması nedeniyle ters akım tekniği ile en düşük miktarda iç gerilime sahip pürüzsüz kaplamalar elde edilir(Chandrasekar & Pushpavanam, 2008). Elektrokaplama sırasında, uygun indirgeme koşullarının oluşturulması nedeniyle hidrojen, nikel-tungsten kafes içinden difüze olur ve kafes genişlemesine neden olur. Hidrojen kaplama içinde kalmayacağından yayılma ve çözünürlük faktörlerine bağlı olarak yapıyı terk eder. Bu nedenle, nikel-tungsten kafesten hidrojen ayrılması, büzölmeye ve nihayet çatlak başlangıcına yol açan artık çekme gerilmeleri yaratır (Priyadarshan, 2009).

Kesikli ters ve doğru akım teknikleri ile elde edilen kaplamaların yapısındaki farklılıklar, Şekil 2.4.'te iyi bir şekilde gösterilmiştir. Şekil 2.4. a, düşük kaliteli bir kaplamanın iç gerilmeleri tarafından başlatılan çatlakları gösterir ve Şekil 2.5. b, kesikli akım tekniği ile yapılan üstün kaliteli bir kaplamayı gösterir. Kimyasal bileşim ve tane boyutu da ters kesikli akım tekniği ve ters akım miktarı ile kontrol edilebilir (Şekil 2.6.). Kesikli ters akım yoğunluğundaki bir başka artış, tungsten atomlarından katot yüzeyinin sıyrılmasına yol açar; bu nedenle, düşük tungsten içeriğine sahip bir kaplama elde edilecektir. Şekil 2.5., ters akım yoğunluğunun 0'dan 30 A dm^{-2} 'ye yükseltilmesiyle, ters akım sırasında tungsten çözünmesinin arttığını ve sonuç olarak nikel-tungsten filmlerde tungsten içeriğinin %22'den %5'e düştüğünü göstermektedir. Bu çizime dayanarak, ters akım yoğunluğundaki artış, kristalit boyutunda veya tane irileşmesine neden olabilir. Bu gerçek, mikro yapıdaki W içeriğindeki azalmayla oldukça uyumludur(Detor & Schuh, 2007).



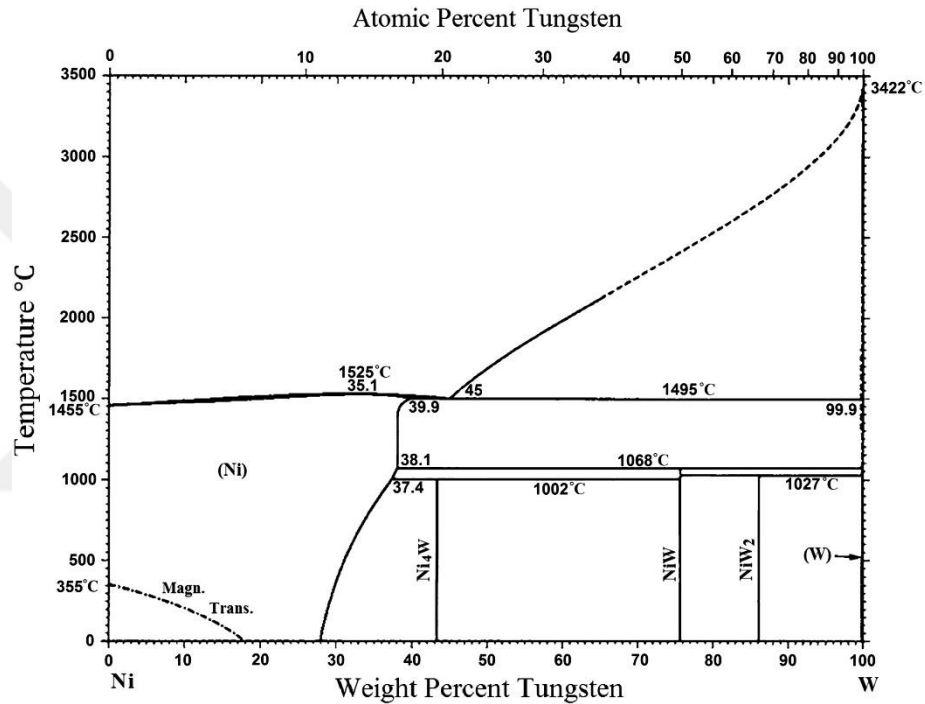
Şekil 2.5. Aynı tungsten içeriğine ve tane boyutuna sahip Ni-W numunelerinin kesitsel taramalı elektron mikroskopisi (SEM) mikrografları: (a) 45 °C'de geleneksel doğru akım, (b) 75 °C'de kesikli ters akım ve 15 ters akım yoğunluğu $A\ dm^{-2}$. Görüntü (a)'da önemli kusurlar gözlenirken, tersine kesi



Şekil 2.6. Nanokristal Ni-W alaşımlarının kimyasal bileşimi ve tane boyutu üzerindeki ters akım etkileri. Dalga formu, 20 mS süreli ve 20 $A\ dm^{-2}$ yoğunluktaki katodik yönde kesikli ve ardından 3 mS ters akımı içerir [130].

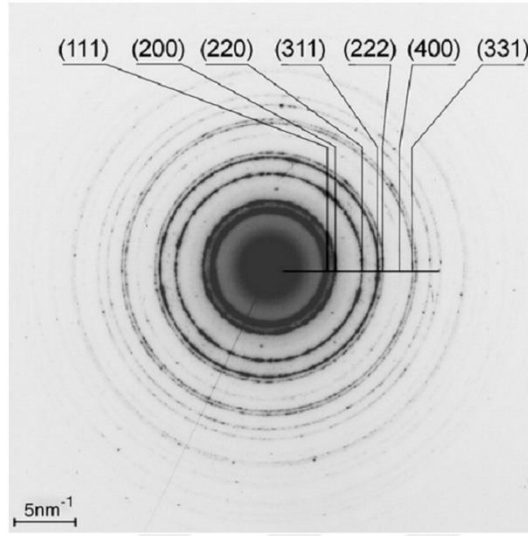
2.3.6. Mikroyapısal özellikler

Ni-W alaşımlarının mikroyapısal özellikleri esas olarak kimyasal bileşime ve kaplama koşullarına bağlıdır (Grabchikov & Yaskovich, 2006). Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) çalışmaları, nikel-tungsten faz diyagramına uygun olan %W alaşımında Ni-7-12'de yalnızca nikelde tungsten katı çözeltisinin bulunduğunu göstermektedir (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Nikel-tungsten faz diyagramı.

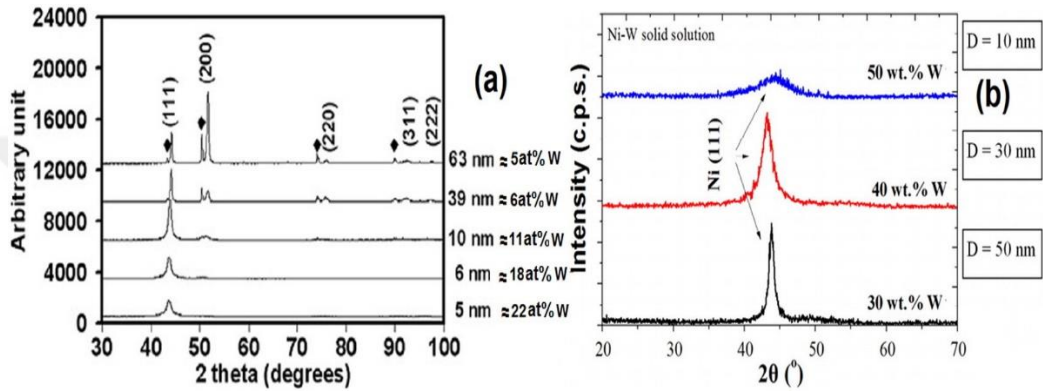
%W'de N-12'deki YMK yapısının kafes parametresi, elektron kırınım deseninden elde edilen 0.360 nm'dir. Bu alaşımların yapısı ile ilgili olarak, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) mikrografları (Şekil 2.8.) 20 ila 200 nm boyutlu tanelerden oluşan iki modlu bir tane ikizlenme ve istiflenme hataları ile birlikte iri tanelerde gözlenen dağılımı gösterir. Ayrıca, TEM mikrograflarında belirtilen nanometre boyutundaki boşluklar, tane büyümesi sırasında önemli bir gerilim seviyesini gösterir (Klimenkov ve ark., 2009). Tünelleme taramalı mikroskopi çalışmaları, nikel-tungsten kaplamaların mikro yapısının, alt tabakaya normal olan nanoliflerden oluştuğunu göstermektedir (Donten ve ark., 2003).



Şekil 2.8. Ni-12 için %W alaşımlı filmde kaydedilen elektron kırınımı [132].

Genel olarak, yüzey merkezli kübik (YMK) yapı, biriktirilmiş Ni-W alaşımları için indekslenir. Ni-W alaşımları için elde edilen XRD desenleri, (111) kristalografik düzleme karşılık gelen $2\theta = 43.5^\circ$ 'de yoğun bir tepe gösterir. Saf nikel ile ilgili olarak sırasıyla (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 50.9^\circ$ ve 74.8° 'de nispeten zayıf iki tepe noktası vardır. (111) düzlemindeki Ni-W alaşımlarının baskın dokusu, genellikle (111) düzlemi yönündeki tercihlili büyüme tarafından kontrol edilir. Ni-W kırınım tepeleri, saf nikel kırınım modeliyle karşılaştırıldığında, daha düşük 2θ değerlerine doğru kaymıştır. JCPDS No. 65-2865'e göre, $2\theta = 44.4^\circ$, 51.8° ve 76.4° 'de saf nikel tepe noktaları meydana gelir. Ni-W piklerinin daha düşük açılara doğru kayması, saf nikel ile karşılaştırıldığında, YMK nikelinde (α -Ni(W)) tungsten katı çözeltisinin oluşumuna bağlanabilir. Nikel matrisindeki tungsten çözünmesi, nikel kafesinin genişlemesine yol açar. Ni-W faz diyagramına göre (Şekil 2.8), tungsten nikelde %12.5 oranında (Bera ve ark., 2015), (Sassi ve ark., 2012a) çözülebilir. Nikel-tungsten alaşımları için Scherrer denkleminde dayalı olarak yapılan ölçümler, nanokristal yapı ve nano ölçekli taneler vermiştir (Bera ve ark., 2015). Bazı durumlarda, tungsten (basit merkezli tetragonal ile tungsten) içindeki katı nikel çözeltisine atfedilebilecek $2\theta = 41.4^\circ$ 'de bir tepe gözlemlenmiştir. (Królikowski ve ark., 2009). $2\theta = 41.8^\circ$ 'de gözlemlenen ve 550°C 'de tavlama ile görünmez olan anormal bileşiğe ilişkin XRD ve XPS sonuçları, bu bileşiğin stokiometrik olmayan nikel

tungsten oksit (NiWO_4) ile ilişkili olabileceğini düşündürmektedir (Mizushima ve ark., 2008). Sridhar ve ark. (Sridhar ve ark., 2005) aşırı düşük akım yoğunlukları ve yüksek sıcaklıklarda biriktirilen alaşımlarda basit merkezli dörtgen yapıya sahip Ni_4W fazının ($2\theta = 50.4^\circ$ 'de gözlenen bir tepe ile) oluşumunu bildirmiştir. Tungsten içeriği % 20'lik kritik değere ulaştığında, kristal yapı amorf duruma (Królikowski ve ark., 2009) dönüşür. Şekil 2.9., geniş bir tungsten içeriği aralığının XRD spektrumunu göstermektedir (%1.65'ten %24.2'ye).



Şekil 2.9. Ağırlıkça %5'ten ağırlıkça %50'ye kadar farklı miktarda tungsten içeren Ni-W elektrodepozitleriyle ilgili XRD spektrumu a) [59] ve b) [136].

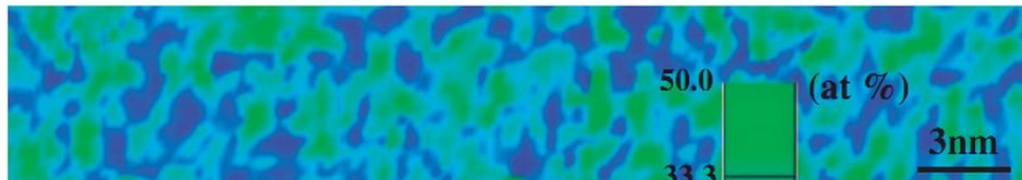
Tungsten içeriğindeki bir artışla tanelerin daha ince hale geldiği ve nanokristal yapının amorf bir duruma dönüştürüldüğü görülebilir. Nanokristal Ni-W'de atomik mesafe, kafes parametresi ve tane sınırlarının fraksiyonunun tungsten içeriğini artırarak arttığı bildirildi (Chianpairot ve ark., 2011). Burada, Juskenas ve ark. (Juškenas ve ark., 2009) kafes parametresi ve tungsten içeriği arasında teorik bir doğrusal denklem geliştirdi:

$$X_w = -7.5208 + 2.13429 \times a_{Ni} - W$$

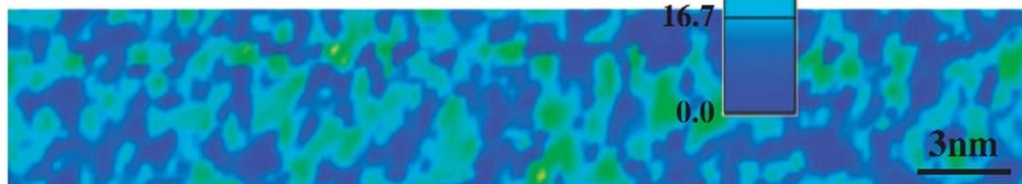
burada X_w , tungsten atomik yüzdesidir ve $\alpha\text{Ni-W}$, γ fazında YMK kafes parametresidir. Yoshihisa Kimoto ve ark. (Kimoto ve ark., 2007) nano-ışın kırınım desenleri ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) analizi yoluyla amorf/nanokristalin dupleks kompozit (Şekil 2.9) olarak adlandırılan bir yapı bildirdi; bu yapı, W-tükenmiş ve W-zenginleştirilmiş fazlardan oluşur. W bakımından zengin ve Ni bakımından zengin bölge ile ilgili benzer sonuçlar daha sonra Arganaraz ve diğerleri tarafından

rapor edilmiştir(Arğınaraz ve ark., 2012). Başka bir araştırmada, daha geniş bir nikel-tungsten alaşımları yelpazesine uygulanarak, %7 ila %67 tungsten içeren kaplamaların yapısı ve morfolojisi sırasıyla XRD ve STM/AFM ile analiz edildi. Sonuçlar, tungsten içeriğindeki bir artışla nanokristal yapının amorf hale gelme eğiliminde olduğunu gösterdi. Zhu ve ark.(Zhu ve ark., 2002), tungsten içeriğinde %40 oranında daha fazla bir artışla yapının başka bir değişikliğe uğrayacağını ve ortorombik kristal yapıya dönüşeceğini bildirdi (Şekil 2.10). STM ve AFM sonuçları, yüksek yoğunluklu düzenli ince taneli kristal ortorombik yapıya sahip kaplamaların morfolojisini gösterirken, yüksek tungsten içeriklerinde tane yoğunluğu da artmıştır. Nikel-tungsten yapısı üzerinde farklı imalat yöntemlerinin etkisini dikkate alan Nasu ve ark.(Nasu ve ark., 2004) mekanik alaşımlamayı elektrokimyasal biriktirme teknikleri ile karşılaştırdı. Mekanik olarak alaşımlı nikel-tungstenin yapısı, biriktirildiği gibi rapor edildi; tek fark, mekanik olarak alaşımlı nikel-tungsten yapısında az miktarda çözünmemiş saf nikel ve tungsten içeriğinin bulunması olmuştur. Ni-W-Fe üçlü sistemi hakkında, tungsten içeriğindeki bir artışla, kristal yapının amorf hale geldiği ve kafes parametresinin azaldığı bildirilmiştir(F. He ve ark., 2007).

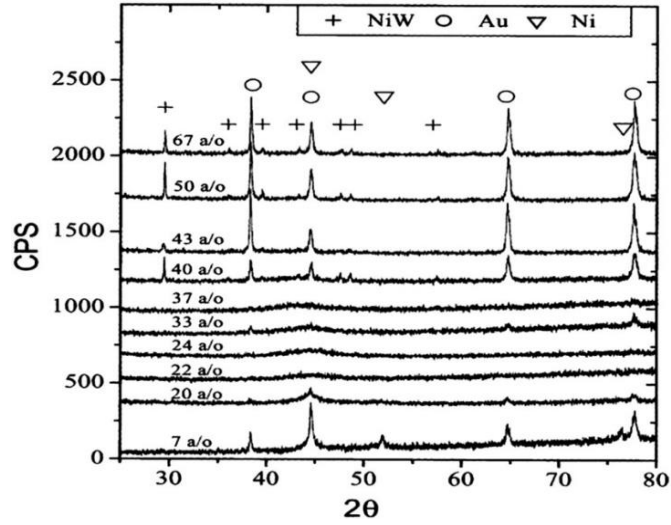
(a) Grain size of 5 nm



(b) Grain size of 8 nm



Şekil 2.10. Tane boyutu (a) 5 nm ve (b) 8 nm olan Ni-W alaşımlarının enine kesitinde tungsten konsantrasyonunu temsil eder . Düşük W konsantrasyonuna sahip bölgeler koyu renkle (mavi) boyanırken, yüksek tungsten konsantrasyonu daha parlak renkte (açık yeşil) göste



Şekil 2.11. %W'de 7-67 ile akımlı kaplanmış Ni-W alaşımı ile ilgili X-ışını kırınım modellerini temsil eder [140].

2.4. Akımlı Kompozit Kaplamalar

Elektrokompozit kaplamalar, aşınma direnci, yağlama, sertlik, yüksek sıcaklık dayanımı, korozyon direnci veya akma mukavemeti gibi malzeme özelliklerini geliştirmek için kaplama tabakasında saf metallerin, seramiklerin veya organik malzemelerin ince partiküllerini kompozit kaplamak için değerli bir yöntemdir (Parida ve ark., 2011). Kompozit bir birikimin matrisi, bir metal veya bir alaşımdan oluşabilir. Bunlar arasında Ni-P, Ni-W ve Ni-Co gibi nikel bazlı alaşımlar üstün özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Hou ve ark., 2007). Ayrıca araştırmalar, nikel bazlı alaşımlara takviye edici parçacıkların (yani Al_2O_3 , elmas, WC ve SiC) eklenmesinin sertlik, aşınma direnci ve korozyon özellikleri gibi mekanik özelliklerini iyileştirebileceğini göstermiştir (Aruna ve ark., 2009). Aşırı sertliği, iyi oksidasyon direnci, iyi kimyasal stabilitesi ve iyi aşınma direnci nedeniyle elmas, kompozit kaplama alanında sert ve aşınmaya dirençli kaplamalar üretmek için sıklıkla çalışılmış ve kullanılmıştır (Shrestha ve ark., 2006). Xu ve ark. (Xu ve ark., 2005) Ni-P/nano-elmas kompozit kaplamanın Ni-P kompozit kaplama ile karşılaştırıldığında yüksek aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısı sergilediğini göstermiştir. Burkat ve ark. (Burkat ve ark., 2005) nikel ve demir bazlı kaplamaya nano elmaslarının eklenmesinin mikro sertlikte (yaklaşık 2–3,5 kat) ve aşınma direncinde (yaklaşık 3-6 kat) bir artışa neden olduğunu ve kaplamanın gözenekliliğinde azalma (yaklaşık 3-4

kat) olduğunu gözlemlemiştir. Lee ve ark.(W. H. Lee ve ark., 1999), kaplama çözeltisindeki elmas tozu konsantrasyonunun artmasıyla birlikte biriktirilen tabakanın mikro sertliğinin arttığını gösterdi. 40 g/L elmas tozu konsantrasyonu ile muamele edilen numunenin mikro sertlik değeri, kesikli(pulse) kaplama yöntemi kullanılarak 611 HV'ye ulaşabilir. Elmas kompozit kaplama numunesinin sürtünme katsayısı, saf Ni kaplı tabakaninkinden çok daha düşüktür.

Akımlı yöntemle biriktirilmiş Ni-W alaşımı, yüksek sertlik, daha yüksek erime noktası, daha düşük doğrusal termal genleşme katsayısı, yüksek gerilme mukavemeti gibi mükemmel özellikleri nedeniyle çevreye zararlı altı değerlikli sert krom kaplamanın yerini alacak yüzey işlemlerinden biri olarak yakın zamanda geliştirilmiştir (de Lima-Neto ve ark., 2006; Wu ve ark., 2003b). Ni-W/SiC (Yao ve ark., 2008), Ni-W/Al₂O₃ (Hou & Chen, 2011), Ni-W/CeO₂ (Hou & Chen, 2011) ve Ni-W/WC(Boonyongmaneerat ve ark., 2009)'ün gelişimi ve karakterizasyonu, incelenmiştir. İnküzyonların birikintilerin tribolojik ve korozyon özelliklerini iyileştirebileceği bulunmuştur.

2.5. Akımlı Kaplamalarda Ultrasonik Desteği

Son 20 yılda, ince Ni filmlerin akımlı yöntemle kaplanması, araştırma topluluğu tarafından yeniden ilgi gördü. Son çalışmalar, farklı uygulamalar için yeni fonksiyonel Ni kaplamalar üretmek amacıyla sakarin(Moti ve ark., 2008) gibi farklı katkı maddelerinin eklenmesine ve kesikli kaplama(Mishra & Balasubramaniam, 2004) gibi yeni kaplama yöntemlerinin kullanımına odaklanmıştır. Elektrokimyasal işlemlerde ve özellikle galvanik kaplamada(“Power Ultrasound Electrochem.,” 2012) ultrason kullanımının, akımlı kaplama işleminin kendisini ve Ni birikintilerinin özelliklerini (artık gerilim artması , aşınma direnci , yorulma mukavemeti) iyileştirdiği bildirilmiştir. Bu anlamda, Kobayasi ve ark.(Oue ve ark., 2009), düşük frekans aralığındaki frekansın, akımlı kaplanmış Ni kaplamaların watt banyosunda yük transfer reaksiyonunu iyileştirmede ve kristal oryantasyonunu değiştirmede (etki yok = sessiz koşullar < 100 kHz < 28 kHz < 45 kHz = en yüksek etki) önemli bir rol oynayabileceğini buldular. Jensen ve ark.(Jensen ve ark., 2003), yüksek frekanslı

ultrasonun (1000 kHz) bazı yüzey aktif maddeler ve diğer katkı maddeleri (sodyum lauril sülfat, naftalin trisülfonik asit ve bütün diole) ile modifiye edilmiş bir Watt banyosundan üretilen Ni birikmeler üzerindeki etkisini incelediler ve yüksek frekanslı olmasına rağmen ultrason, Ni'yi elektro-çökeltirken tasviye etmede önemli bir etkiye sahiptir ve ayrıca yüzey üzerinde oyuklanma açısından görünüşte istenmeyen bir etkiye sahip olduğunu gözlemlediler. Touyeras ve ark. (Touyeras ve ark., 2005) ayrıca farklı güçlerde (0 ila 15 W) yüksek frekanslı ultrasonun (300 kHz, 500 kHz ve 800 kHz) bir Watt banyosundan (belirsiz bir parlaticı ile/olmadan) Ni'nin akımlı kaplama üzerindeki etkisini inceledi. Bu durumda, yazarlar birikintinin tane boyutunun her frekans için ultrasonik gücün bir fonksiyonu olarak değiştiğini gözlemlemişlerdir (bu etki, bir parlaticı varlığında daha belirgindir). Bu araştırmacılar ayrıca, kaplanan alt tabaka boyunca basınç düğümlerinin /antinodların dağılımının, kaplamanın yüzey morfolojisi ve sertliği üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir. Sulitanu ve ark., bir parlaticı ile bir sülfat banyosunda farklı güçlerde (1 ila 10 kW/m²) yüksek frekanslı ultrasonun (2000 kHz) etkisini değerlendirdi. Bu son durumda, artan ultrasonik gücün sadece bir tane inceltme etkisine sahip olduğu değil, aynı zamanda daha yüksek sınırlayıcı akımlar açısından akımlı kaplama işleminin kinetiğinin de arttığı görülmüştür. Bununla birlikte, düşük güçlü, yüksek frekanslı ultrasonun birikmelerin pürüzlülüğünü azaltmada en iyi yol olduğu belirtilmiştir.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Ni-W-TiO₂ akımlı kaplamaları, ultrasonik destekli pulse akımlı kaplama altında farklı ultrasonik güçler altında ve farklı TiO₂ konsantrasyonları ile üretildi. Biriktirme için pulse akımı, Plating Electronic GmbH (Almanya) marka bir güç kaynağı tarafından sağlandı. Akımlı kaplama işlemi sırasında banyo sıcaklığı ve pH sürekli olarak kontrol edildi ve sabit tutuldu. Kaplamadan önce, seramik partikülleri içeren solüsyon 1 saat mekanik olarak karıştırıldı ve daha sonra elektrolitte aglomerasyonu önlemek için ön işlem ultrasonik olarak 5 dakika boyunca muamele edildi. Ni-W banyosuna eklenmeden önce TiO₂ partiküllerine herhangi bir kimyasal işlem yapılmamıştır. 20 kHz'de UP200S ultrasonik homojenizatör ve 750 W güç altında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ultrasonik güç, 40 kHz'de 0 W ila 75 W arasındadır.

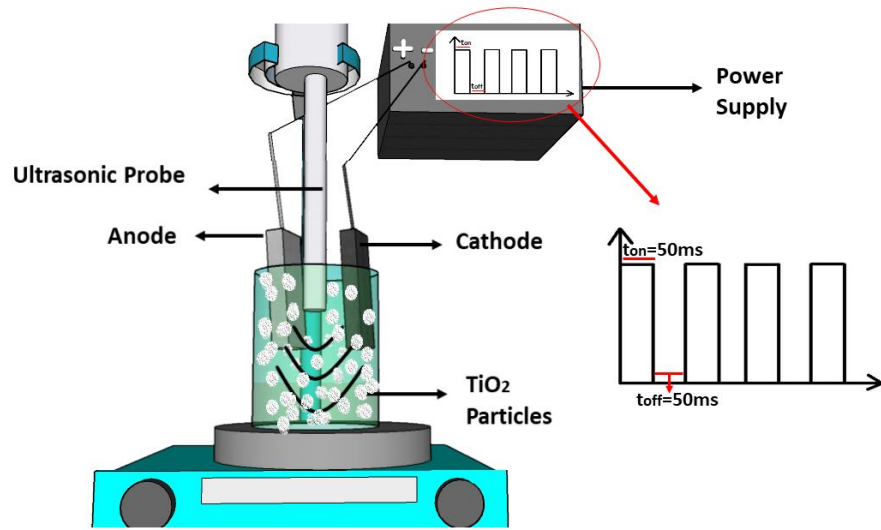
Diğer taraftan Ti prob çapı 8mm'dir ve prob ile elektrotlar arasındaki mesafe sabit tutulmuştur. Katot 5cm²'lik çelik bir plaka anot olarak ise Ni plaka kullanılmıştır. Katot malzemesi 180 ila 1000 meshlik zımpara kağıdı kullanılarak mekanik olarak zımparalandı ve sırayla ultrasonik olarak aseton içinde temizlendi ve son olarak, akımlı kaplamadan önce oksit tabakalarını temizlemek için 1M sülfürik aside tabi tutuldu. TiO₂ mikron altı partikülleri Nanografi Nano Technology tarafından temin edilmiştir ve ortalama partikül boyutu 0,2 µm'dir. Akımlı kaplamada banyo ve proses parametreleri Tablo 3.1.'de verilmiştir. Tüm kimyasallar, Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Ultrasonik güç kullanılarak pulse akımlı kaplama ile yapılan kaplama işlemi için uygulanan deneysel prosedür Şekil 3.1.'de temsil edilmiştir.

Yüzey morfolojisini ve kaplamaların mikro yapısını karakterize etmek için alan taramalı elektron mikroskobu (FESEM, JEOL, 7600 F) kullanıldı. Numunelerin yüzey pürüzlülüğü için yüzey profilometresi (KLA Tencor P6) yapıldı. Kaplamanın faz

bileşimi, kristalit boyutu ve faz yapıları, Cu radyasyon kaynağında yapıldı (1.5405 Å). Mikro gerilim ve kristalit boyutu, Williamson Hall'a [28] göre belirlendi.

Kaplamaların elastik modülü ve nanosertliği, Berkovich indenter ile 10 saniye boyunca 70 mN yük ile nanoindentasyon tekniği (Nano Indentation Tester-NHT³, Anton Paar) ile kesit üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deney, her numunenin çeşitli yerlerinde 2-3 kez tekrarlandı. ~ 60 HRc sertliğe sahip M50 çelik bilyeye (Ø 10 mm) karşı kayan tribolojik testler, oda sıcaklığında ve kuru kayma koşullarında 300 °C'de pistonlu bilye ile (CSM Instruments) gerçekleştirilmiştir. Deneyler 2 N yük altında 500 m kayma mesafesi ve 0.1 m/s kayma hızında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin element içerik analizi ve aşınma mekanizması, EDS ile donatılmış SEM ile incelenmiştir. Aşınma oranı formülü $S = V/P$ S'dir, burada V, aşınma kütesidir (mm³), P uygulanan yüküdür (N) ve S kayma mesafesidir (m) [28].

Elektrokimyasal özellikler, oda sıcaklığında ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisi içinde klasik üç elektrotlu hücre kullanılarak Gamry Interface 1000 potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir. Doymuş kalomel elektrot (SCE), Pt ve çalışma alanı 1 cm² olan numuneler sırasıyla referans, karşıt ve çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Tafel eğrisi, -1.0 V ila +1.0 V aralığında potansiyel tarama yoluyla elde edildi. Numunelerin korozyon kabiliyeti, 10 mV'lik bir genlik ile 0.01 Hz ila 100 kHz arasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Akımlı kaplama için deneysel prosedür

Tablo 3.1. Kaplama Parametreleri

Numune Kodu	TiO ₂ (g L ⁻¹)	Ultrasonik Güç (W)
NiW0	20	0
NiW25W	20	25
NiW50W	20	50
NiW75W	20	75
NiW5	5	50
NiW10	10	50
NiW20	20	50
NiW40	40	50

Tablo 3.2. Banyo bileşimi ve kaplama parametreleri

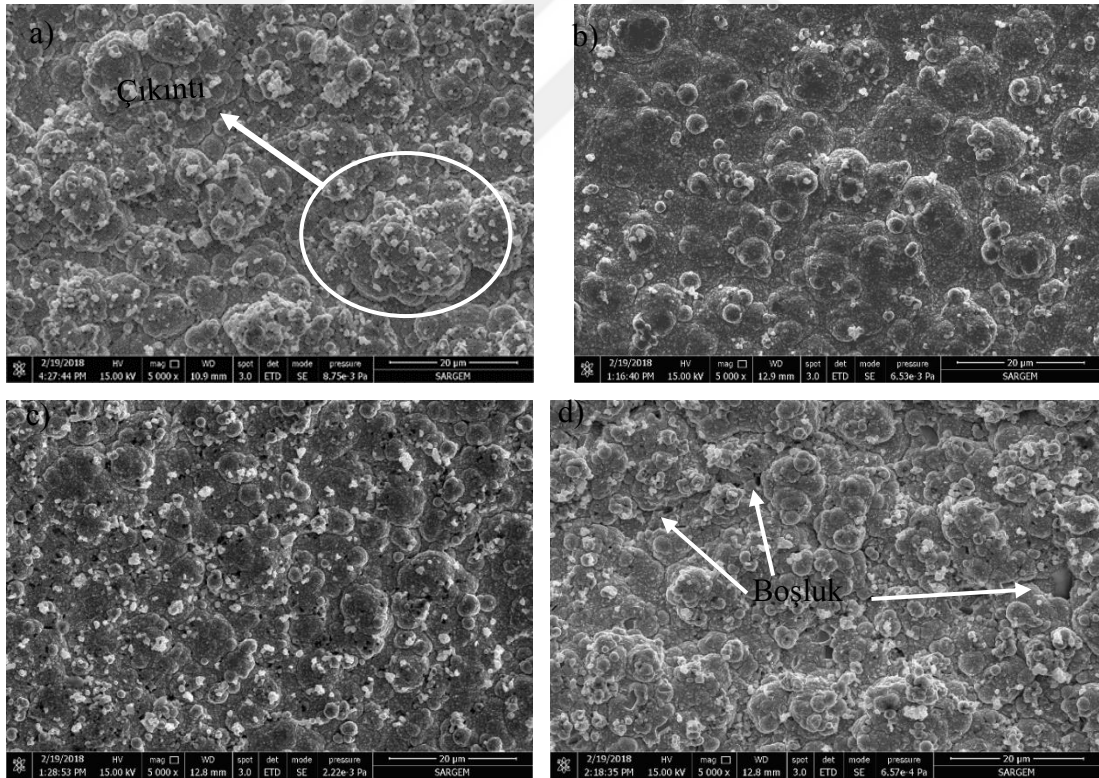
NiSO ₄ ·7H ₂ O	16 gL ⁻¹	Akım yoğunluğu	10 A/dm ²
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O (gL ⁻¹)	46 gL ⁻¹	pH	8.5
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O (gL ⁻¹)	147 gL ⁻¹	süre	45 min
NH ₄ Cl (gL ⁻¹)	25 gL ⁻¹	Sıcaklık (°C)	75
NaBr (gL ⁻¹)	16 gL ⁻¹	t _{on} – t _{off} (ms)	50–50
TiO ₂ konsantrasyonu (gL ⁻¹)	5–10–20–40 gL ⁻¹		
SDS (gL ⁻¹)	0.1 gL ⁻¹		
Ultrasonic güç	0–25–50–75 W		

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

Şekil 4.1. 20g/L TiO₂ konsantrasyonunda farklı ultrasonik güç altında üretilen Ni–W–TiO₂ kaplamalara ait FESEM görüntülerini temsil etmektedir. Ultrasonik güç olmadan hazırlanan Ni-W-TiO₂ (NiW0) kaplamaların morfolojisi şekil 4.1. a' da görüldüğü gibi değişen boyutlarda tanelere sahip kaba yapılardan oluşmaktadır. NiW25 kompozit kaplamanın benzer yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir. Ultrasonik güçler 50 W'a yükseldiğinde, seramik partiküller aglomerasyon olmadan iyi bir şekilde dağılır. Ayrıca, birlikte biriktirilen NiW50W, diğer kaplamalara kıyasla en kompakt ve en pürüzsüz yüzey morfolojisine sahiptir; bu, birlikte biriktirilen TiO₂'nin kaplamada düzgün bir şekilde dağıldığını ve TiO₂ partiküllerinin daha fazla varlığının, nodüler boyutunun azalmasına yol açtığını gösterir. Bunun nedeni, şiddetli titreşimler ve yüksek basınçlı dalgalarla sonuçlanan ultrasonik güçten kaynaklanan akustik akışlar olabilir(Tudela ve ark., 2014). Bu şiddetli titreşimler ve basınç dalgaları, yığılmış parçacıkları parçalayarak daha fazla homojenizasyona neden olur. Bu nedenle, elektrolit içinde homojen olarak dağılmış parçacıkların çift katmanlı arayüze dahil edilmesi daha kolaydır. Kaplama yüzeyi morfolojisini iyileştirmenin bir başka nedeni, ultrasonik kaviteasyon enerjisinden türetilen mikro jetlerin yalnızca alt tabaka üzerinde işleminden geçirilebilmesi olabilir. Öte yandan, difüzyon tabakasının kalınlığını azaltan optimum ultrason gücü kullanılmaktadır, bu da hidrojen oluşumunu daha da azaltır ve bu da daha pürüzsüz ve kompakt bir yüzey oluşumuna yol açmaktadır.

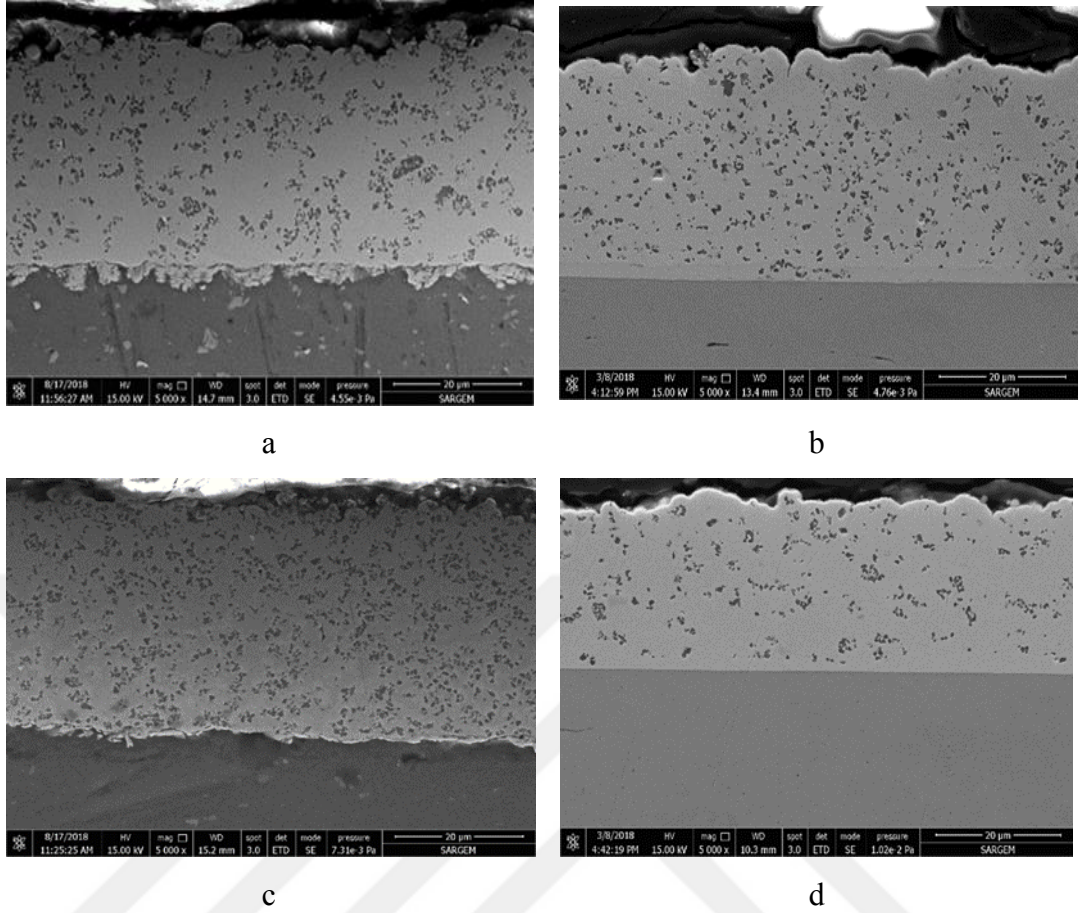
Birçok çalışma, çok daha homojen dağılmış parçacıklar nedeniyle daha pürüzsüz ve kompakt bir yüzey elde etmek için birikimin kristalit boyutunun rafine edilmesinde ultrason kullanmanın bir rol oynayabileceği konusunda benzer sonuçlar bildirmiştir (Mukhopadhyay ve ark., 2017). Ultrasonik güç ve partikül konsantrasyonunun fonksiyonu olarak kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, kaplamanın W içeriği ve nikel matrise gömülü TiO₂ partikül içeriği Tablo 4.1.'de listelenmiştir. Çeşitli

ultrasonik güçlerle hazırlanan kaplamaların yüzey pürüzlülüğü test edilmiştir. 0, 25W, 50W, 75W ultrasonik güçlerde üretilen numuneler için sırasıyla 2,4 μm , 0,7 μm , 0,4 μm , 2,7 μm değerleri ölçülmüştür. Bunun aksine, 75 W ultrasonik güç ile biriktirilen Ni-W-TiO₂ kompozit kaplama, yüzeydeki çıkıntılar artar ve TiO₂ partiküllerinin aglomerasyonu sorunu daha önemli hale gelir. Ayrıca, bu çalışmada, Şekil 4.1. d'de gösterildiği gibi, ultrasonik gücü 75 W gibi yüksek seviyelere çıkarmak, ultrasonik kavitasyondan türetilen mikro buharlar nedeniyle boşluk oluşumu gibi kusur oluşumuna neden olur. Tablo 4.1.'den, kompozit kaplamadaki tungsten miktarının, ultrasonik gücün artmasıyla azaldığı görülebilir. Güçlendirilmiş TiO₂ çökeltilerindeki W miktarının, ultrasonik güç 0W'dan 25W'a yükseltildiğinde, ağırlıkça %~31'den ağırlıkça %~25'e kademeli olarak düştüğü gözlemlenebilir. Ultrasonik gücün 50W'a daha da artmasıyla, tungsten içeriği önce ağırlıkça %22'ye düştüğü ve ardından 75W'da ağırlıkça %~28'e yükselmeye başladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1. Çeşitli ultrasonik güçle üretilen Ni-W-TiO₂ ortak kaplamaların FESEM morfolojileri: a) 0W b) 25W c) 50W d) 75W

Şekil 4.2., çeşitli ultrasonik güçlerle üretilen Ni-W-TiO₂ kaplamaların kesitlerinin FESEM mikrograflarını göstermektedir. Şekil 3a'da gösterildiği gibi, mükemmel bir yapışma vardır ve substrat ile kaplamalar arasında hiçbir süreksizlik yoktur. Ek olarak, tüm kaplamalar için çatlak ve gözeneksiz görünür. Şekil 4.2. a.'dan görülebileceği gibi, ultrasonikasyon uygulanmadığında, seramik partiküller kısmen ayrışırken yaklaşık 30 µm'lik bir tabaka kalınlığı elde edilmektedir. Kesitten de anlaşılabileceği gibi yüzey pürüzlülüğü yüksektir ve partikül bakımından zengin alanlar tercihen yüzeyde tümsekler oluşturur. Şekil 3b'den de görülebileceği gibi, partikül ayrışmasının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Ancak ultrasonikasyon gücünün 25 W'a yükselmesiyle kaplama kalınlığı önemli ölçüde değişmez ve yüzeyin pürüzlülüğü azalır. Ultrasonikasyon gücünün 50 W'a yükselmesi ile kaplama kalınlığında (yaklaşık 40 µm) önemli bir artış olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, artan miktarda birlikte biriktirilen seramik partikülleri ile mükemmel bir partikül dağılımı elde edilmiştir. Parçacıkların varlığından kaynaklanan heterojen çekirdeklenme etkisi nedeniyle yüzey pürüzlülüğünün azaldığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, ultrasonikasyon gücünün 75 W'a yükseltilmesi hem kaplama kalınlığını hem de birlikte biriktirilen seramik parçacıklarının miktarını azaltır. Ayrıca segregasyon miktarının da arttığı görülmektedir.



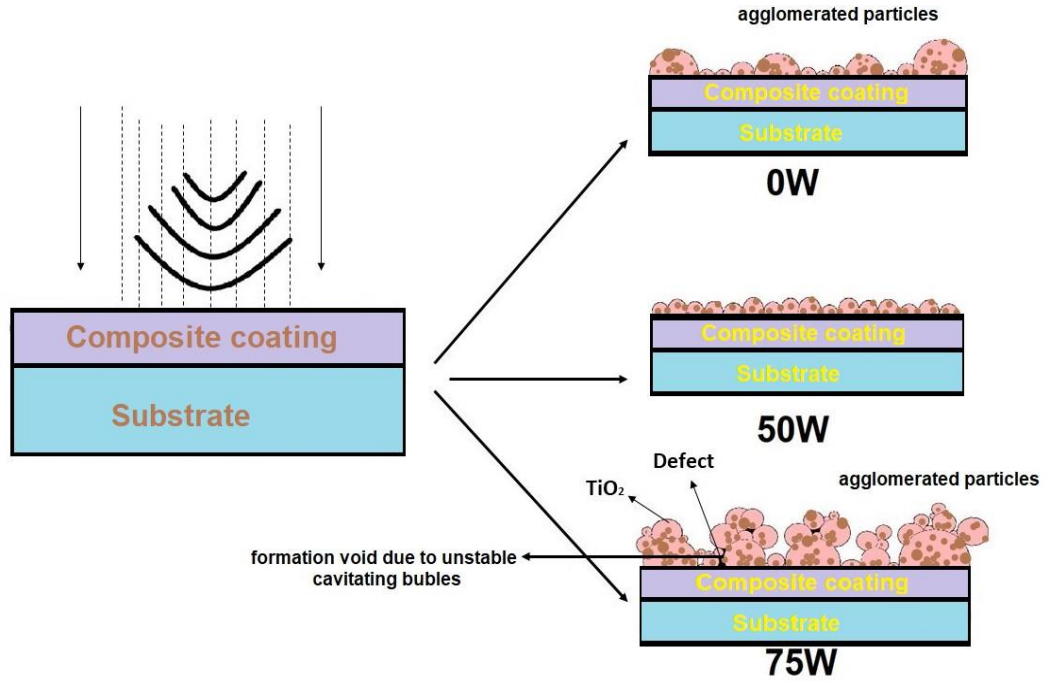
Şekil 4.2. Farklı ultrasonik güçte üretilen kaplamaların kesit FESEM görüntüleri: a) 0W b) 25W c) 50W d) 75W

Kaplamadaki gömülü seramik partiküllerin içeriği, ultrasonik gücün 0W'dan 50W'a artmasıyla artmış olup, ardından Tablo 4.1.'de gösterildiği gibi ultrasonikasyon gücünde daha fazla artışla azalmıştır. Kaplamadaki TiO_2 partiküllerinin ağırlık yüzdesi ağırlıkça %15.2'dir. Sırasıyla 0 W ve 25W'da üretilen numuneler için ağırlıkça %, %18.8, daha sonra 50W'da maksimum ağırlıkça %24.4 değerine ulaşır. En yüksek ultrasonik güçte (75W) %W içeriği azalmıştır. Bunun sebebi katot-elektrolit arayüzeylerinden yayılan W iyonlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Şekil 4.2c.'den, 50W'de üretilen kompozit kaplama için kaplamada aglomerasyon olmaksızın daha düzgün bir TiO_2 dağılımının elde edildiği görülebilir. Bu gözlemlerin ana nedeni Şekil 4.3. kullanılarak açıklanabilir. Kaviteasyon etkisinin neden olduğu yoğun rastgele şok ve yüksek basınçlı ultrasonik dalgalar, aglomerasyon partiküllerini parçalar ve çözeltide asılı kalan partiküllerin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak için ultrasonik güç etkisinden bahsedilebilir (Tudela ve ark., 2014). Ayrıca, ultrasonun

kavitasyon etkisi, adsorbe edilen gazdan ve safsızlıktan temizlenen partikül yüzeyi nedeniyle partiküller ve solüsyon arasındaki ıslatma etkisini artırabilir. Bu nedenle, partiküller mikroyapıda daha homojen bir şekilde dağılır. Beltowska (Beltowska-Lehman ve ark., 2020) tarafından nikel kaplamada da benzer sonuçlar bildirilmiştir. 50W'ın üzerinde ultrasonik güç kullanarak, 75W'da uygulanan kompozit kaplama için TiO₂ partiküllerinin ağırlık yüzdesi ağırlıkça %14,1'e düşer. (75W)'da elde edilen, 50W'lık ultrasonik güç kullanılarak elde edilenden daha fazla TiO₂ parçacıklarının aglomerasyonunun, kompozit kaplamaya dahil edilen TiO₂ parçacıklarının içeriğinin azalmasına neden olduğu açıkça görülmektedir. Kaplama sırasında, kaplamadaki katot yüzeyinde emilen partiküller, Guglielmi'nin modeline göre zayıf ve sağlam adsorpsiyondan oluşabilir. Elektrolitlere yüksek ultrasonik güç uygulandığında, kavitasyon etkileri elektrolit içindeki seramik partiküller ile ultrason dalgaları arasında şiddetli bir çarpışmaya yol açar. Ayrıca, yüksek ultrasonik güç, kaplama yüzeyinde zayıf bir şekilde adsorbe edildiğinden parçacıkların yerini alacak ve parçacıkların hareket birikimini etkileyecektir. Bu, kaplamalarda daha düşük miktarda TiO₂ parçacıkları ile sonuçlanacaktır. Benzer sonuçlar başka araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir(Tudela ve ark., 2014; H. Zhang, Wang, ve ark., 2020). Böylece, daha sonraki deneylerde, 50W'lık ultrasonik gücün, uygun partikül ilavesi için en uygun olduğu kabul edilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı ultrasonik güç ve partikül konsantrasyonu ile üretilen kaplamaların kalınlık, yüzey pürüzlülüğü, tungsten içeriği ve dahil edilen TiO₂ içeriği

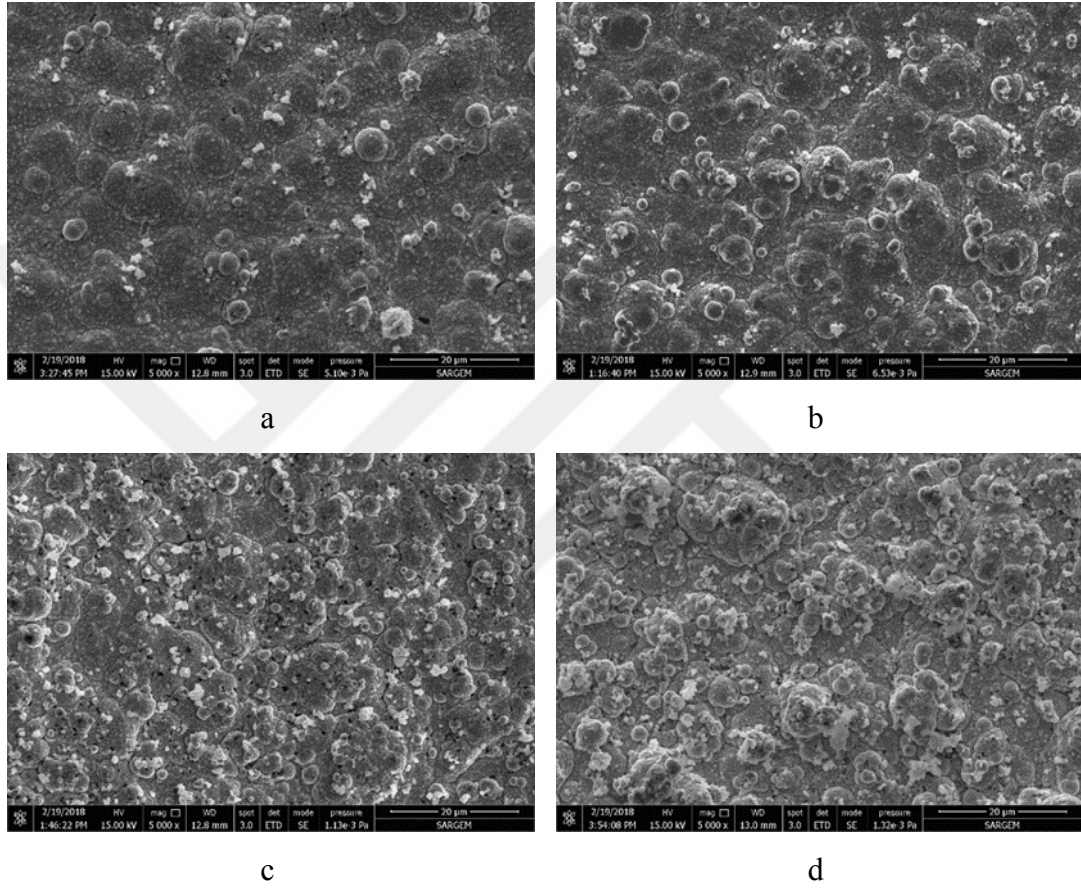
Kaplamalar	Kalınlık μm	Yüzey Pürüzlülüğü mm	Tungsten içeriği wt. %	Dahil olan TiO ₂ içeriği wt. %
NiW0W	~30	2.4	31	15.2
NiW25W	~33	0.7	25	18.8
NiW50W	~36	0.4	22	24.4
NiW75W	~26	2.7	28	16.3
NiW5	~30	0.5	34	5.4
NiW10	~32	1.2	28	9.1
NiW20	~36	0.4	22	24.4
NiW40	~35	2.8	19	18.2



Şekil 4.3. Kaplama çözeltisinde TiO_2 parçacıklarının dağılma mekanizması

Şekil 4.4., elektrolitte çeşitli TiO_2 içeriğinde üretilen kaplamaların morfolojisini sunmaktadır. Şekil 4.4'ten, matris taneleri ve seramik partiküllerle kaplamaların kompakt olduğu gözlemlenebilir. Ayrıca, kaplamaların morfolojisi, birçok nodüler şekilli granülden oluşur. Ultrasonikasyonun rolü, elektrolitteki partikül konsantrasyonları, Ni-W- TiO_2 kompozit kaplamainin yüzey pürüzlülüğünde kritik bir rol oynar. Karşılaştırma için çeşitli partikül konsantrasyonu ile kaplanmış Ni-W- TiO_2 kompozit kaplamanın yüzey pürüzlülüğü Tablo 4.1.'de verilmiştir. 20 g/L'de üretilen NiW20 kaplama, yaklaşık 0,4 μm 'lik bir minimum yüzey pürüzlülüğü değerine sahiptir. 5 g/L partikül konsantrasyonundaki Ni-W- TiO_2 'de, kaplamanın homojen bir şekilde büyüdüğünü gösteren düzgün morfoloji elde edilmiştir. Kaplama banyosundaki TiO_2 partikül konsantrasyonunun artması ile daha yoğun yapılar ile göstermiştir ve 20 g/L'de biriktirilen kaplama için çok daha pürüzsüz yüzeylere sahip olduğu açıktır. Bununla birlikte, 40 g/L'de üretilen numunenin yüzeyinin, partikül konsantrasyonu daha da arttıkça nodüllü pürüzlü yüzeyler haline geldiği görülmektedir. Bu pürüzlü yüzey, Ni iyonlarının matris yüzeyinde homojen bir şekilde birikmesi ve ardından homojen olmayan yüzeyler oluşturması yerine TiO_2 seramik partikülleri üzerinde nikel iyonunun azalmasına yol açan, dahil edilmemiş seramik

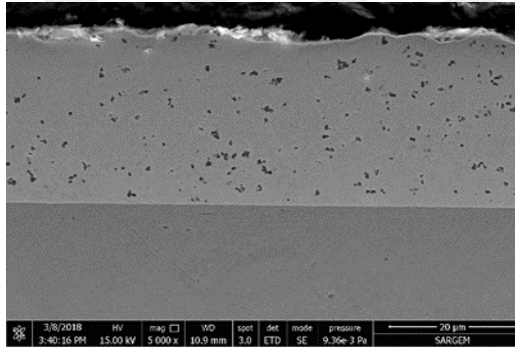
partiküllere bağlanabilir. Bu sonuçlar literatürde bildirilen önceki bulgularla uyumludur (Doğan, Uysal, Algül, ve ark., 2020). Tablo 4.1., elektrolitteki partikül konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Ni-W-TiO₂ kompozit kaplamadaki W miktarını gösterir. Tablo 4.1.'den, TiO₂ takviyeli kaplama içindeki W miktarının elektrolitteki partikül içeriğinin artmasıyla azaldığı görülebilir.



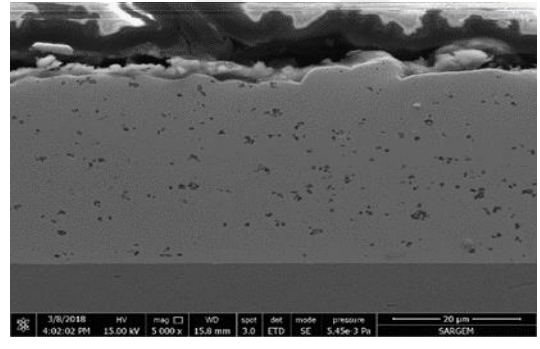
Şekil 4.4. Çeşitli partikül konsantrasyonu ile üretilmiş numunelerin FESEM morfolojileri: a) 5 g/L b) 10 g/L c) 20 g/L d) 40 g/L

Şekil 4.5., elektrolitte farklı TiO₂ içeriği ile üretilen Ni-W-TiO₂ kaplamaların kesitlerini göstermektedir. TiO₂ partiküllerinin kaplamaya başarılı bir şekilde dahil edildiğini ve dağıldığını gösterir. Tablo 4.1.'de gösterildiği gibi, kaplama banyosundaki içeriğinin 5 g/L'den 20 g/L'ye artmasıyla kaplamadaki partikül içeriği artar, ardından TiO₂ ilavesiyle 20 g/L'den 40 g/L'ye artmaktadır. Kaplama banyosundaki partikül konsantrasyonu arttığında, partiküllerin kaplama üzerindeki adsorpsiyonu artar, bu da kaplamaya dahil edilen TiO₂ miktarının iyileştirilmesine yol açar. Seramik

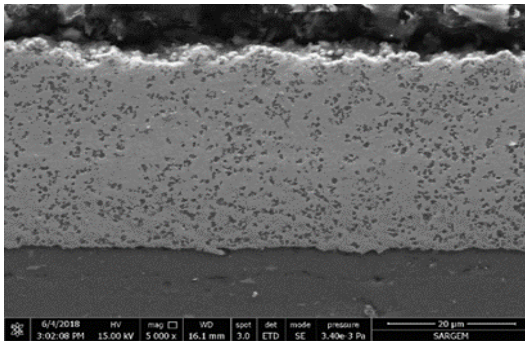
parçacıklarının Ni(W) matrisine dahil edilmesi, metal iyonlarının birikme hızına bağlıdır. Akımlı kaplama sırasında Ni(W) iyonlarının birikme hızı sabit olduğundan, adsorbe edilen partiküllerin tümü iyonlar tarafından tutulamaz. Bu nedenle elektrolitteki partiküllerin maksimum değerin üzerine artması matristeki partikül miktarını yükseltmeyebilir. Bu eğilim literatürle uyumludur (Doğan, Uysal, Duru, ve ark., 2020). Bununla birlikte, büyüyen metalin tutma gücü aynı anda artmaz, bu da elektrolitte artan TiO_2 içeriği ile partikülün aglomerasyonu ile sonuçlanır. Bu, kompozit kaplamanın TiO_2 'sinin 20 g/L'nin üzerinde sınırlandırılmasının nedeni olabilir. Öte yandan, kaplama banyosunda artan TiO_2 seramik partikül konsantrasyonunun, TiO_2 partikülleri tarafından absorbe edilen hidrojen iyonları nedeniyle kaplamadaki tungsten miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, 20 g/L, daha yüksek TiO_2 seramik partikül ilavesi elde etmek için bu elektrolitteki TiO_2 konsantrasyonu için optimum bir değerdir. Sonuç olarak, TiO_2 seramik partikülleri daha homojen bir şekilde biriktirilmiş ve 50 W ultrasonik güç altında 20 g/L partikül konsantrasyonunda hazırlanan kaplama için Ni(W) kaplamaya daha fazla dahil edilmiştir.



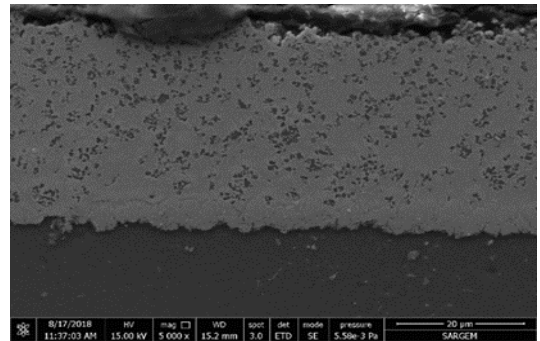
a



b



c

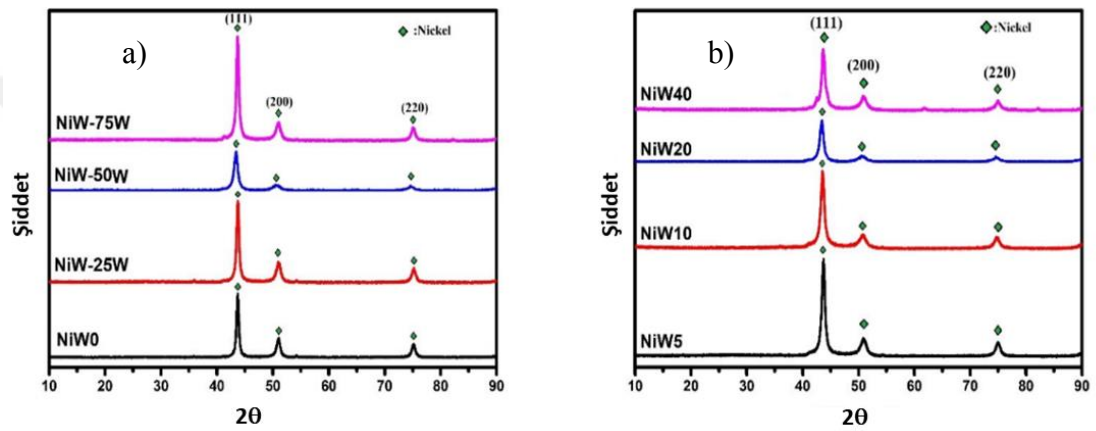


d

Şekil 4.5. Çeşitli partikül konsantrasyonlarında hazırlanan numunelerin kesit FESEM görüntüleri: a) 5 g/L b) 10 g/L c) 20 g/L d) 40 g/L

Şekil 4.6., a çeşitli ultrasonik güçlerle biriktirilen numunelerin XRD modellerini gösterirken, kaplama banyosunda çeşitli TiO_2 içeriği ile hazırlanan numunelerin XRD desenleri Şekil 4.6. b'de gösterilmektedir. Ni-W- TiO_2 yüzey merkezli kübik (YMK) Ni kompozit kaplamalar sırasıyla, yüzeyin (111), (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen 43.78° 'de bir yüksek yoğunluklu geniş tepe ve 50° ve 75.08° 'de başka bir düşük yoğunluklu tepe noktası sergiler. XRD çalışmaları, Ni-W- TiO_2 kompozit kaplamanın saf nikel fazı yerine Ni içinde katı bir tungsten çözeltisi oluşturduğunu doğrulamaktadır. Saf Ni (JCPDS no. 01-087-0712) ile karşılaştırıldığında, Ni-W- TiO_2 kaplama, partikül konsantrasyonunda ve ultrasonik güçte bir artış ile Ni (111) difraksiyon tepe noktalarının daha düşük 2θ açısına doğru kaymıştır [35]. Bu kayma, Ni atomlarından $\sim\%10$ daha büyük (atom yarıçapı: $1.24\text{\AA}$) tungsten ($1.39\text{\AA}$) atomlarının eklenmesiyle Ni kafesinin genişlemesinden kaynaklanıyor olabilir. Kırınım tepe noktasının, $\sim 27^\circ$ $\sim 36^\circ$ 'lik 2 teta açısında TiO_2 'ye karşılık geldiği gözlemlenmiştir. Ni (111) zirvesinin genişliği, NiW0, NiW25, NiW75 kaplamaya kıyasla NiW50 kaplama için çok daha geniştir. Elektrodepozitlerin kristalit boyutu ve mikro gerilimi, tüm tepe noktalarının bir X-ışını ve Williamson-Hall denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 4.2., ultrasonik güç ve TiO_2 konsantrasyonunun, kaplamanın kristalit boyutu ve mikro gerilimi üzerinde büyük etkileri olduğunu göstermiştir. Tablo 4.2., NiW40 haricinde elektrolitte artan TiO_2 konsantrasyonu mikrogerilimin azaldığını göstermiştir. 50W'de biriktirilen NiW50 kompozit kaplamada, yaklaşık 7.12×10^{-3} 'lük en düşük mikro gerilim değeri elde edilmiştir. NiW0, NiW25W, NiW50W ve NiW75W kaplamaların kristal boyutunun sırasıyla 27 nm, 23 nm, 12 nm ve 25 nm olduğu hesaplanabilir. Öte yandan, farklı partikül konsantrasyonu ile üretilen kompozit kaplamanın kristalit boyutu, 5 g/L, 10 g/L, 20 g/L ve 40 g/L'de üretilen numuneler için sırasıyla 34 nm, 30 nm, 12 nm ve 19 nm olarak hesaplanmıştır. Kompozit kaplamanın biriktirme sürecinde, dahil edilen TiO_2 partikülleri, yeni metal çekirdeklenmesi için daha fazla destek bölgesi sağlar ve kristal büyümesi için bir bariyer görevi görür. Bu nedenle, artan çekirdeklenme bölgeleri, kristalit boyutunun azalmasına yol açar. Ayrıca, ultrason gücünün oluşturduğu kavitasyon etkisi, kristallerin büyümesini engelleyebilir ve birçok yeni çekirdeklenme

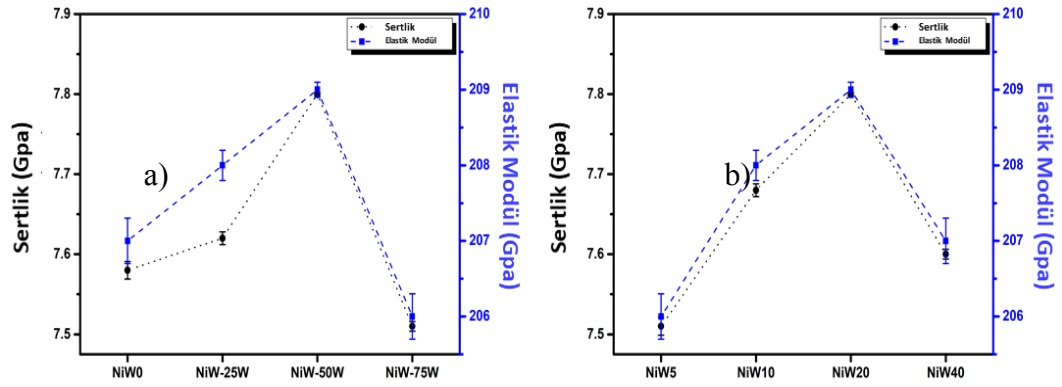
bölgesi oluşturabilir, diğer yandan, kavitasyon etkisiyle oluşturulan mikro jet, çekirdekli kaba tanelerin daha rafine kristallere ve kritik yarıçapın kırılmasına yol açar. Beltowska ve ark.'nın (Beltowska-Lehman ve ark., 2020) bulgularıyla uyumlu olarak çekirdeklenme azalmıştır. Ayrıca, yerel yüksek sıcaklıklar, ultrasonik kavitasyon nedeniyle tanelerin rafine edilmesine yol açan yeni çekirdeklenme bölgelerinin yükselmesine neden olabilir. Sonuç olarak, uygun ultrasonik güç ve partikül konsantrasyonu, taneleri daha da ince hale getirebilir. Bu sonuçlar, Şekil 4.1. ve Şekil 4.5.'te sergilenen FESEM görüntüleri ile tutarlıdır.



Şekil 4.6. Farklı a) ultrasonik güç b) partikül konsantrasyonu ile üretilmiş numunelerin XRD analizi

Tablo 4.2. Farklı ultrasonik güç ve partikül konsantrasyonu ile üretilen kaplamaların kristalit boyutu ve mikro gerilimi

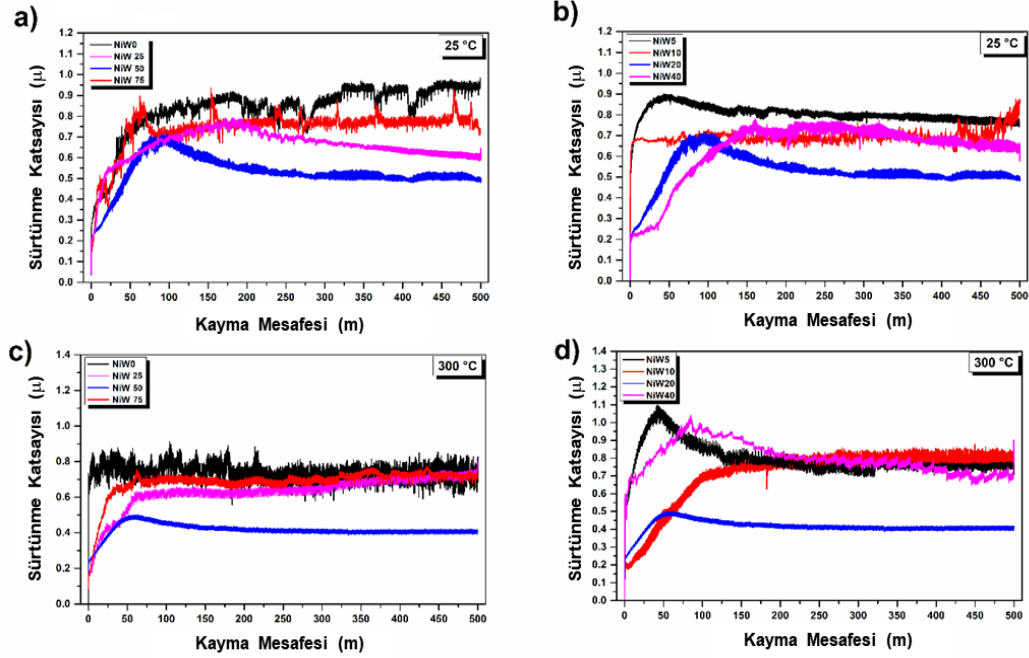
Kaplamalar	Tane Boyutu nm	Mikrogerilim	Kaplamalar	Tane Boyutu nm	Mikrogerilim
NiW0W	27	16.38×10^{-3}	NiW5	34	25.12×10^{-3}
NiW25W	23	14.59×10^{-3}	NiW10	30	15.05×10^{-3}
NiW50W	12	7.12×10^{-3}	NiW20	12	7.12×10^{-3}
NiW75W	25	9.05×10^{-3}	NiW40	19	14.85×10^{-3}



Şekil 4.7. Çeşitli a) ultrasonik güç b) partikül konsantrasyonu ile üretilen kaplamanın nanosertliği ve elastik modülü

Şekil 4.7. farklı TiO_2 partikül konsantrasyonlarında ve ultrasonik güçlerde biriktirilen Ni-W- TiO_2 kompozit kaplamaların nano-mekanik özelliklerini göstermektedir. Şekil 4.7a.'da görüldüğü gibi, ultrason gücü 0'dan 50W'a yükseldiğinde, Ni-W- TiO_2 kaplamanın nanosertliği 7.5 GPa'dan 7.6 GPa'ya yükselmiştir. Ultrasonik güç 50 W'a yükselirken, Ni-W- TiO_2 kompozit kaplamasının nanosertliği ~8.0 GPa'ya yükseldi. Bununla birlikte, ultrasonik gücün daha da artırılmasıyla NiW75W kompozit kaplamaların nanosertliği azaltılmıştır. Aynı zamanda ultrasonik gücün artması ile kaplamaların elastik modül değerleri önce artmış sonra azalmıştır. NiW50W kompozit kaplama, yaklaşık 209 GPa'lık bir maksimum elastik modül değerine sahipti. Öte yandan, Şekil 4.7a.'dan görülebileceği gibi, nanosertlik önce dahil edilen içeriğin 5'ten 20 g/L'ye artmasıyla artar, daha sonra banyodaki TiO_2 içeriğinin 20'den 40 g/L'ye artmasıyla azalır. ~8.0 GPa'lık maksimum nanosertlik 20 g/L'de elde edilmiştir. Bununla birlikte, TiO_2 içeriğini daha da artırarak, kaplamanın kristalit boyutu artmış ve kaplamanın nanosertliğine zarar veren agregasyonları kolaylaştırmaktadır. Kaplamanın elastik modülü üzerindeki etki, nanosertlik için görülenle aynıdır. Kaplamanın nano-mekanik özellikleri, Ni(W) matrisindeki TiO_2 partiküllerinin içeriğine bağlıdır ve Ni(W) matrisindeki seramik partiküllerin dağılım derecesi ile ilgilidir. Kaplama için mukavemet mekanizmaları, Hall-Petch sertleşmesi, dispersiyon-sertleşmesinin sinerjistik etkisine bağlanabilir (García-Lecina ve ark., 2012). Çözeltide TiO_2 parçacıklarının rolünde ise; ultrasonik güç, kaplamanın nanosertliğinde kritik bir rol oynar. Ultrasonik kavitasyonlar, Hall-Petch mekanizması

tarafından nanosertliğin iyileştirilmesine katkıda bulunan kaplamanın yüzeyinde tane incelmeye yol açar.

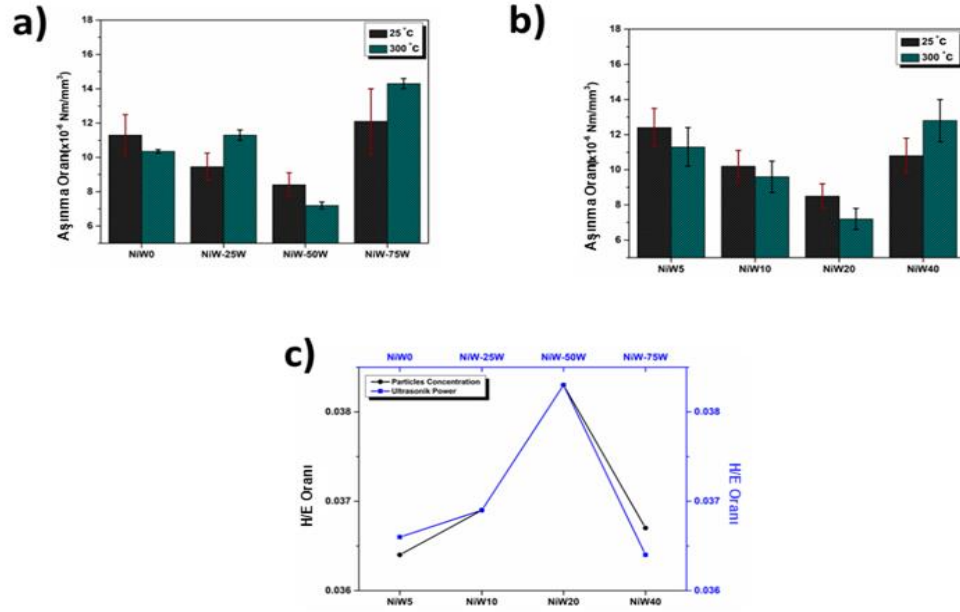


Şekil 4.8. Oda sıcaklığında sürtünme katsayıları a) NiW0– NiW25W –NiW50W –NiW75W, b) Oda sıcaklığında NiW5–NiW10–NiW20–NiW40 c) 300 °C'de NiW0– NiW25W –NiW50W –NiW75W d) 300 °C'de NiW5–NiW10–NiW20–NiW40

Şekil 4.8. a–b., oda sıcaklığında (O.S.) ve 300 °C'de 20 g/L TiO₂ partikül konsantrasyonunda çeşitli ultrasonik güçlerle üretilen numunelerin sürtünme katsayısını göstermektedir. Dört kompozit kaplama arasında, NiW50W kaplamanın oda sıcaklığında 0,41'lik en küçük sürtünme katsayısını sergilediği görülmektedir. Sürtünme katsayısının daha düşük olması, daha fazla miktarda dahil edilen TiO₂ partikülü ve 50W'da üretilen numunenin daha pürüzsüz yüzey morfolojisi nedeniyle olabilir. Bununla birlikte, NiW0 ve NiW75W kaplamalar, oda sıcaklığında sırasıyla ~0.85 ve ~0.72 olan en yüksek ortalama sürtünme katsayısına sahiptir. Test sıcaklığı 300 °C'ye yükseldiğinde, NiW25W kompozit kaplama başlangıç aşamasında 0,8'e yükselir ve ardından oda sıcaklığından biraz daha yüksek olan ~ 0,74'e düşer. NiW25W ve NiW75W ile karşılaştırıldığında, NiW50W kompozit kaplama daha düşük sürtünme katsayısı ve daha az dalgalanma gösterir. Bu, literatürde belirtildiği gibi yüksek sıcaklıkta NiW50W kaplamanın aşınma izi üzerinde oluşan, yağlama etkisine sahip kararlı bir oksidasyon tabakasına bağlanabilir (Siddesh Kumar ve ark.,

2020). Açıktır ki, 300°C'de, NiW75W kompozit kaplamalarının sürtünme katsayısı ~0.78'e yükselir ve bu dalgalanma, aşınma kalıntıları ve süreksiz oksit tabakasının parçalanmasından kaynaklanabilir. Şekil 9c-d, 50 W'lık optimize edilmiş bir ultrasonik güce sahip elektrolitte farklı TiO₂ partikül konsantrasyonuna sahip Ni-W-TiO₂ kompozit kaplamaların sürtünme katsayısını gösterir. Parçacık konsantrasyonu 0'dan 20 g/L'ye yükseldiğinde kompozit kaplamaların sürtünme katsayıları önemli ölçüde azalır ve daha kararlıdır. Örneğin, NiW20 kompozit kaplamanın sürtünme katsayısı hızla 0.41'e yükselir ve testin sonuna kadar sabit kalır.

Ancak, 40 g/L TiO₂ parçacıklarının eklenmesiyle NiW40'ın sürtünme katsayısı ~0,73'e yükselir. Genel olarak, NiW20 oda sıcaklığında ve 300 °C'de kayma sırasında en düşük sürtünme katsayılarını gösterir. Bu, Ni(W) matrisinde homojen olarak dağılmış TiO₂ partiküllerinin kayma testi sırasında kaplama ile karşı yüzey arasındaki doğrudan teması azaltarak sürtünme katsayısını düşürmesine ve daha yüksek aşınma direncine yol açmasına bağlanabilir. Ayrıca, 300 °C'de test edilen NiW20 kompozit kaplama için, ara yüzey tabakasının kesme mukavemetinin azalmasına ve ayrıca kararlı metal oksit tabakasının oluşmasına neden olan bir tane yumuşatma kombinasyonunun sağladığı yağlama etkisi muhtemelen bunun nedenidir. 300 °C'de sürtünme katsayısı azalır. Benzer sonuçlar, Lehman ve diğerleri tarafından Ni-B alaşımında rapor edilmiştir(Beltowska-Lehman ve ark., 2015). Ek olarak, NiW40 kompozit kaplama, oda sıcaklığında ve 300 °C test sıcaklıklarında en yüksek sürtünme katsayılarını gösterir. Aşırı partikül konsantrasyonu nedeniyle yüzeyde oluşan çinkıntılar, yüzey pürüzlülüğünde ve sürtünme katsayısında bir artışa bağlanabilir.



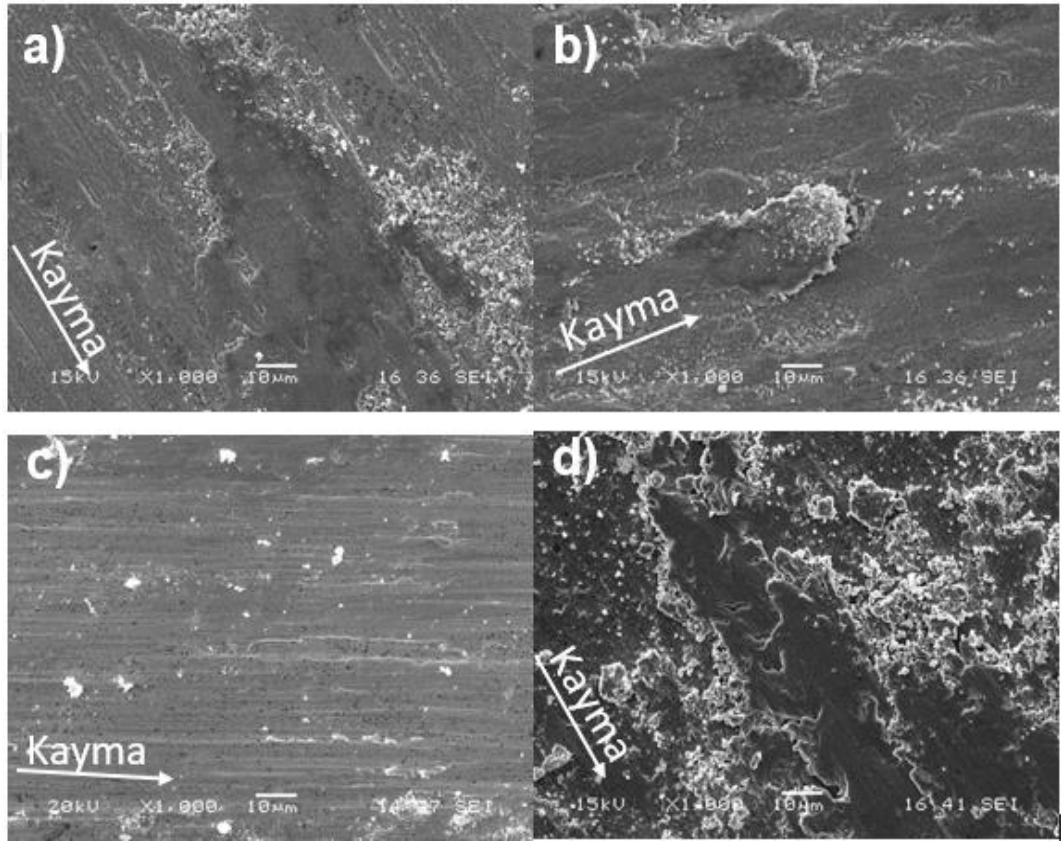
Şekil 4.9. Aşınma oranı a) NiW0– NiW25W –NiW50W –NiW75W kaplamalar oda sıcaklığında ve 300 °C'de test edilmiştir b) NiW5– NiW10 –NiW20 –NiW40 kaplamalar oda sıcaklığında ve 300 °C'de test edilmiştir c) Numunelerin H/E oranı grafiği

Şekil 4.9. a–b, farklı ultrasonik güçle kaplanmış Ni–W–TiO₂ kompozit kaplamaların aşınma oranını göstermektedir. Ultrasonik güç ile aşınma direnci arasındaki ilişki ilginçtir. Ni–W–TiO₂ kompozit kaplamaların özgül aşınma hızı, ultrasonik gücün 0'dan 50W'a çıkarılmasıyla azalmaktadır, ancak bu ultrasonik gücün ötesinde, aşınma hızının arttığı görülmektedir. Oda sıcaklığında aşınma testi için, NiW0W, NiW25W ve NiW75W kaplamalar sırasıyla $11,3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ve $9,45 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ $12,5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ aşınma oranları sergiler. Ancak, 300 °C aşınma testi için, kaplamalar sırasıyla NiW0W, NiW25W ve NiW75W için aşınma oranları $10,3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, $11,3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, $14,3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 'ye yükseldi. Bununla birlikte, NiW50W kaplamanın diğer kaplamalara kıyasla en düşük aşınma oranını sergilediği ve NiW50W kaplamanın daha iyi aşınma direnci gösterdiğini ortaya koymuştur. Bunun nedeni, Ni(W) matrisinde TiO₂ partiküllerinin tek tip mevcudiyeti olabilir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda NiW50W kaplamanın en düşük aşınma oranı, 300 °C'de sürtünme katsayısının ve aşınma hızının düşmesine neden olan aşınma yolundaki kararlı oksit filmi nedeniyle olabilir. Şekil 10a'dan, NiW75W kaplamanın oda sıcaklığında ve 300 °C'de en yüksek aşınma oranını gösterdiği gözlemlenebilir. NiW75W'deki en yüksek aşınma oranının nedeni, yüzey bozulmaları nedeniyle geniş

plastik deformasyon, kaplamanın karşıt bilya ile artan temas alanı ve parçacıkların aglomerasyonu nedeniyle yük taşıma olmaması gibi nedenlerden kaynaklanabilir. Şekil 4.9b., 50 W'lık optimize edilmiş bir ultrasonik güç altında elektrolitte farklı TiO_2 partikül konsantrasyonuna sahip Ni–W– TiO_2 kompozit kaplamaların aşınma oranını gösterir. Şekil 4.9b., Ni–W– TiO_2 kompozitinin aşınma oranının çözeltideki TiO_2 içeriğinin artmasıyla (20 g/L'ye kadar) kaplamalar azalır, ardından oda sıcaklığında ve 300 °C'de bir artış olur. Ek olarak, NiW20'nin ortalama aşınma oranı, oda sıcaklığında ve 300 °C'de sırasıyla sadece $8,6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$, $7,4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ idi ve bu, Ni–Elektrolitte farklı TiO_2 partikül konsantrasyonuna sahip W– TiO_2 kompozit kaplamaların, NiW20 oda sıcaklığında ve 300 °C'de olağanüstü aşınma direncine sahip olduğunu gösterir. Şekil 10 b'de gösterildiği gibi, NiW40'ın oda sıcaklığında ve 300 °C'deki aşınma oranları sırasıyla yaklaşık $11,4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ $14,8 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ idi. Aşınma hızının artması, nano girinti testi ile doğrulanmış olan NiW40'ın mekanik özelliklerinin azalmasından kaynaklanabilir.

Oda sıcaklığında ve 300 °C'de triboloji davranışlarını etkilemede seramik partiküllerin ve ultrasonik gücün önemli bir rol oynadığına şüphe yoktur. Daha önce bahsedildiği gibi, seramik parçacıkların kaplamanın nano-mekaniği üzerinde dağılmayı güçlendiren bir etkisi vardır, bu da kaplamanın nano-mekanik özelliklerini artırır. Bu nedenle, matrise dahil edilen TiO_2 içeriğinin artırılması, kaplamanın aşınma direncini arttırmıştır. Kompozit kaplamanın (20 g/L–50 W) azalmış sürtünme katsayısı ve mükemmel aşınma direnci ayrıca TiO_2 partiküllerinin daha iyi dağılımına, mükemmel bağa ve matris ile takviye arasındaki iyi arayüze ve iyi yük taşıma kapasitesine bağlanabilir. Birkaç araştırmacı, farklı metal bazlı kompozitler için aynı sonuçlara dikkat çekti(Huang ve ark., 2021). Buna ek olarak, kaplamanın aşınma hızları, (H/E) sertliğe ve kaplamaların elastik modülüne bağlıdır. Aşınma hızı, nanoindentasyon ölçümlerinden tahmin edilen ve Şekil 10'da çizilen H/E oranı ile ilişkilendirmeye çalışılmıştır. H/E oranı, malzemenin elastik olarak deforme olma kabiliyetini belirleyici olarak karakterize eder ve dirençli plastik deformasyonun sürtünme üzerinde ve aşınma davranışında önemli bir etkisi vardır(Mukhopadhyay ve ark., 2017). Kaplamanın H/E oranı yüksek ise aşınma direncinin yüksek olduğu ve plastik deformasyona dayanıklı olduğu genel olarak kabul edilmektedir. Şekil 4.9c.'de

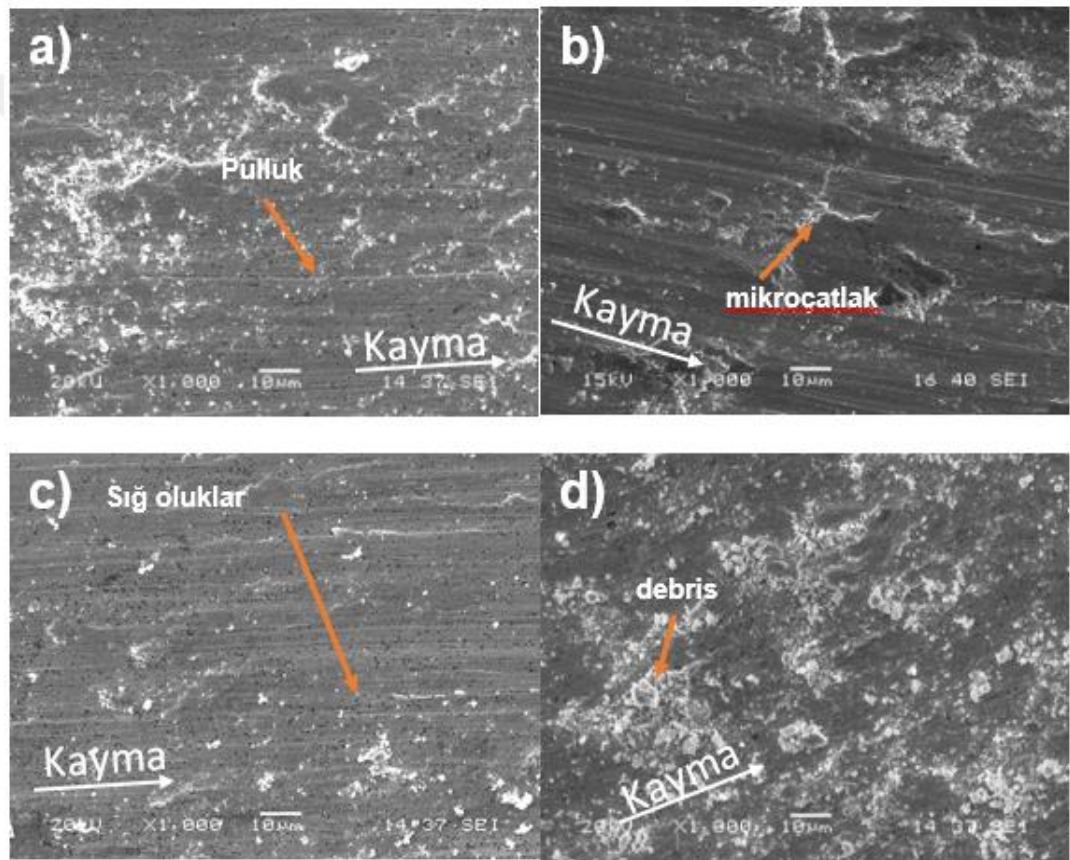
görüldüğü gibi, NiW0, NiW25W, NiW50W, NiW75W için H/E oranı sırasıyla 0.0366, 0.0369, 0.0383 ve 0.0364 idi. Bu, doğrudan takviye seviyesi ile kaplamanın H/E oranındaki artışa karşılık gelir. Öte yandan, Şekil 4.9c.'den NiW5, NiW10, NiW20 ve NiW40 için H/E oranı sırasıyla 0.0364, 0.0369, 0.0383, 0.0367 idi. Özellikle, NiW50W, 0.0383'lük en yüksek H/E oranına sahiptir ve bu, mükemmel korozyon direncini gösterir ve aşınma oranı ile tutarlı olan tüm kaplamalar arasında en küçüğünü gösterir.



Şekil 4.10. Oda sıcaklığında test edilen kaplamaların aşınmış yüzeyinin SEM mikrografları a) NiW0 b) NiW25W c) NiW50W d) NiW75W

Farklı ultrasonik güç ve partikül konsantrasyonu ile hazırlanan numunelerin aşınmış yüzey morfolojisi Şekil 4.10.'da gösterilmektedir. NiW0W kaplamanın oda sıcaklığındaki aşınma izi, şiddetli plastik deformasyon nedeniyle baskın aşınma mekanizmasının adheziv olduğunu göstermektedir. Ek olarak, NiW0W'nin aşınma izi üzerinde pulluklanma ve delaminasyon karakterize edilmiştir. NiW25W kaplama için, aşınma izi üzerindeki aşınma döküntü parçacıkları ile kaplanır ve aşınma izi üzerindeki

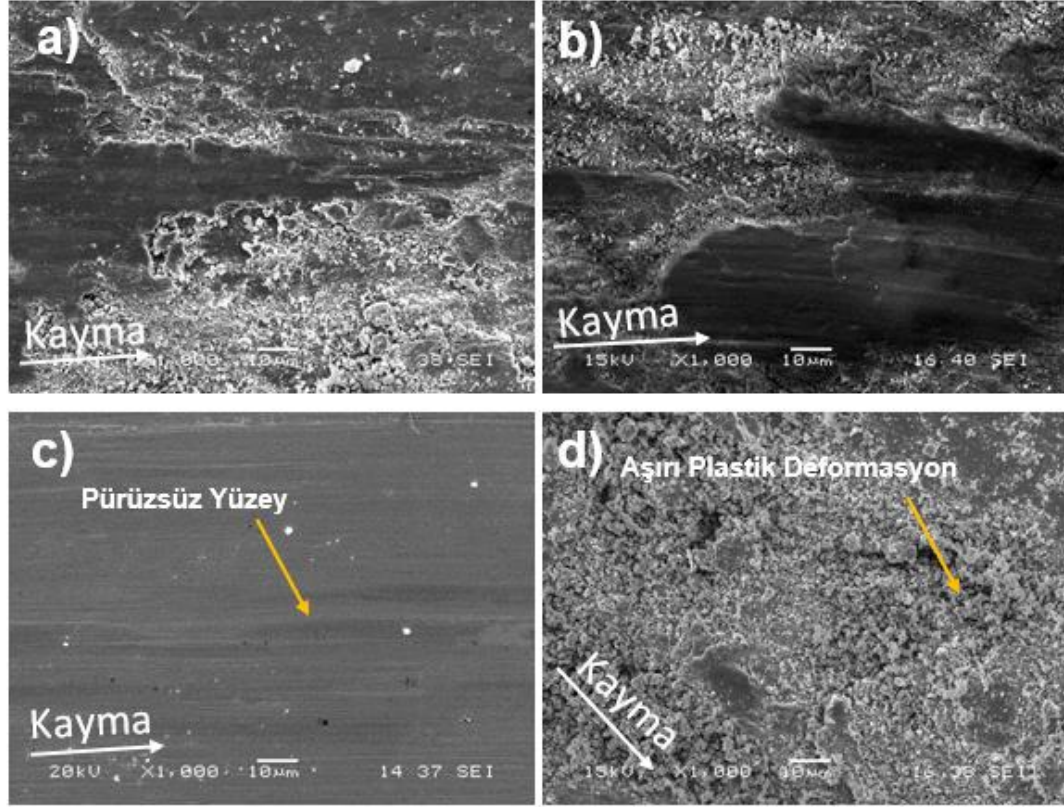
parçalar NiW0W'ninkinden daha azdır. Hafif abrasiv aşınma mekanizmasını karakterize eden daha sığ oluklar, Şekil 4.10. c.'de görüldüğü gibi, NiW50W kaplamanın yüzeyinde gözlemlenebilir. NiW75W için, aşınmış yüzeylerde büyük miktarda aşınma kalıntısı, Şekil 10d'den görülebileceği gibi, kaplamanın yük taşıma kabiliyetinin azalmasına neden olan mikro çatlakların oluşmasına neden olur. Bu mikro çatlaklar daha sonra birleşecek ve aglomerasyon partiküllerinden kaynaklanabilecek, partiküller ve matris arasındaki arayüzey bağının bozulmasına neden olan, dolayısıyla aşınma performansını azaltan delaminasyona neden olacaktır.



Şekil 4.11. Oda sıcaklığında test edilen kaplamaların aşınmış yüzeyinin SEM mikrografları a) NiW5 b) NiW10 c) NiW20 d) NiW40

50W optimize edilmiş ultrasonik güç altında elektrolitte çeşitli TiO_2 partikül konsantrasyonları ile hazırlanan kaplamaların aşınmış yüzey morfolojisi Şekil 4.11.'de gösterilmektedir. Aşınmış yüzeyde oluşan oksit tabakası aşınma mekanizmasını etkiler ve aşınma devam ettikçe bu oksit tabakası aşınır ve bu tabaka içinde mikro çatlaklar oluşur, bu da NiW10 için delaminasyonla yüzeyden ayrılmasına neden olur. NiW20

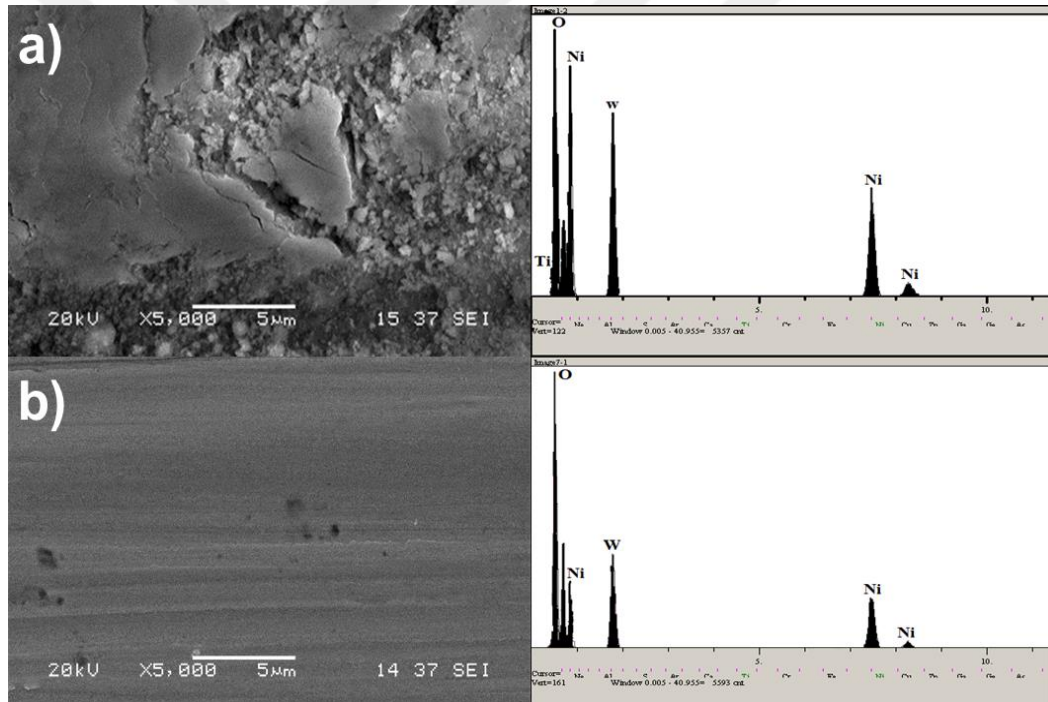
kaplamanın aşınmış yüzeyleri, NiW5 ve NiW40'inkinden daha pürüzsüz hale gelir ve oda sıcaklığında aşınma izi üzerinde debris ve pulluk görülür.



Şekil 4.12. 300 °C'de test edilen kaplamaların aşınmış yüzeyinin SEM mikrografları a) NiW5 b) NiW75W c) NiW50W d) NiW40

300 °C'de aşınmış yüzeyinin sonuçları, NiW5 kaplamanın aşınma mekanizmasının oksidatif aşınma ile karakterize olduğunu göstermektedir. Şekil 4.12a.'da gösterildiği gibi mikro çatlama ve delaminasyon da meydana gelir. 300 °C'de, NiW75W kaplama için yüzey delaminasyonunda yerel aşınma gözlemlendi. NiW75W kaplama için şiddetli plastik deformasyon nedeniyle derin oluklar elde edilir. NiW75W kaplama için delaminasyon boyutunun daha yüksek olduğu gözlemlenebilir, bu da H/E oranının düşük olmasından kaynaklanabilir. Sürekli ve kararlı oksit film oluşumu, NiW50W kaplama için önemli aşındırıcı ve adheziv aşınma olmaksızın 300 °C'de yüksek aşınma direnci sağlar. TiO₂ partikülleri ve kararlı oksit tabakası, kaplama ile karşı bile arasında doğrudan temastan kaçınır, bu nedenle aşınmış yüzey diğer kompozit kaplama ile karşılaştırıldığında daha pürüzsüzdür. Ayrıca, TiO₂ partiküllerinin dahil

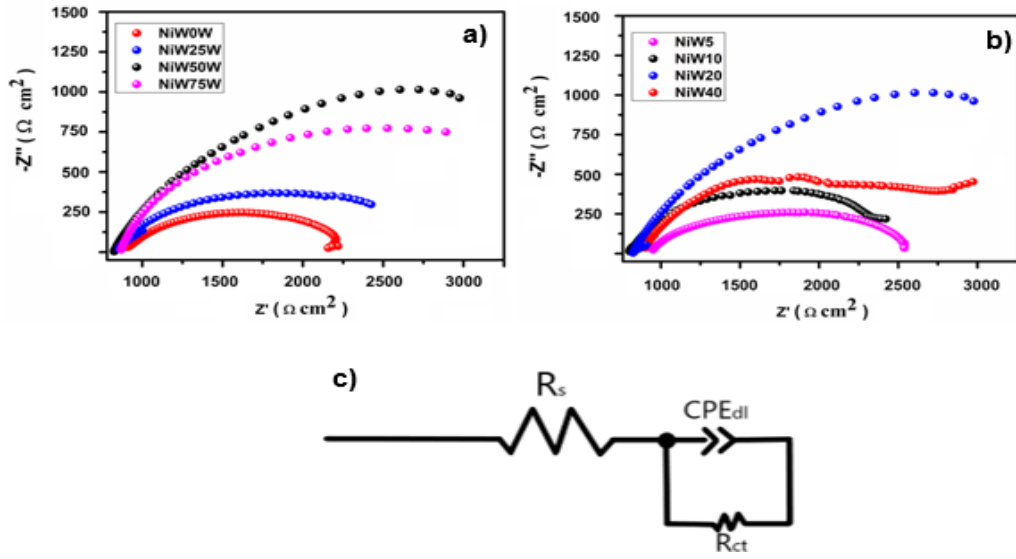
edilmesi ve düzgün dağılımı, yüksek H/E oranı nedeniyle 300 °C'de kararlı ve sürekli oksit tabakasını destekleyebilir. Bu nedenle, 300 °C'de NiW50W kaplamanın aşınmış yüzeyi nispeten pürüzsüzdür ve kompozit kaplama hafif aşınmaya sahiptir, bu da NiW50W kaplama için aşınma direncine ve malzeme kaldırmayı azaltmaya yardımcı olur. NiW40 kaplama için 300 °C'de plastik deformasyon ve aşındırıcı aşınmanın özelliği olan şiddetli aşınmaya neden olur. Bu nedenle, düşük H/E oranı nedeniyle yüksek sıcaklıkta kaplamanın yumuşamasından kaynaklanan NiW40 kompozit kaplamanın aşınmış yüzeyinde dökülme gözlemlenir. Ayrıca NiW40 kaplamanın aşınma izinde oluşan oksit tabakası temas yüzeylerinde kırılır. Oksit tabakası kırıldıktan sonra, malzemelerin kaplama ve bilye arasındaki arayüzde açığa çıkması gerekir, bu da NiW40'ın 300 °C'de aşınma direncinin azalmasına neden olur.



Şekil 4.13. 300 °C'de test edilen kaplamanın aşınmış yüzeyinden EDS analizleri, a) NiW40 b) NiW50W

Sıcaklık, kaplamanın aşınma özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Oda sıcaklığında bu oksitler, aşınmış yüzeyde stabil oksit tabakası oluşturmazlar. Kaplama, yüksek sıcaklıklarda aşınmış yüzey üzerinde kararlı bir oksit filmi meydana getirebilir. Nikel, tungsten elementlerinden kaynaklanan döküntüler aşınma testi sırasında yüksek sıcaklıkta oksitlendiğinden metal oksitler aşınma izi üzerinde NiO, WO₄ gibi oksit

tabakası oluşturabilir. Şekil 4.13., NiW50W ve NiW40 kompozit kaplamanın aşınmış yüzeyinde gerçekleştirilen EDS analizini göstermektedir. NiW50W kaplama için, katsayının azalması, sürekli oksit filmi oluşumuna atfedilebilir, doğrudan metal-metal temasını ve düşük kesme mukavemetli filmi önlemek için bariyer görevi görür (Uysal ve ark., 2016). Metal oksidin varlığı EDS analizinden doğrulanır ve nikel oksit, yüksek sıcaklıkta oksit filmin önemli bir parçasıdır. Genellikle oluşan döküntü Ni, W, Fe ve bunların oksitlerinin bir karışımını içerir. Ayrıca, EDS analizinden, NiW50W kaplama için demir transfer içeriğinin nispeten yüksek olduğu gösterilmiştir. Yerinde oluşturulmuş oksitler, kaplama için yağlama etkisi sağlayabilir ve bu kararlı oksit tabakası, doğrudan metal-metal temasından kaçınmak için yüksek sıcaklıklarda yüksek aşınma direncine yol açar. Bu nedenle, NiW50W kaplama için 300 °C'de sürtünme katsayısı ve aşınma oranı azalır. Literatürde oksit bakımından zengin tabaka aşınmış yüzey oluşumu ile ilgili benzer gözlemler de bildirilmiştir (J. M. Costa & Almeida Neto, 2020). Şekil 4.13.'deki yüksek oksijen konsantrasyonları, oksidasyonun NiW40 kaplamanın triboloji davranışında da önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Kayma sırasında oksit tabakası ve sıkışan TiO₂ partikülleri, yüksek sıcaklıkta uygulanan yük nedeniyle kırılmış ve ciddi plastik deformasyona neden olmuştur. Bu nedenle 300 °C'de meydana gelen aşınma hızının artması kararsız oksidasyon oluşumundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.14. Elektrokimyasal empedans Farklı a) ultrasonik güç b) partikül konsantrasyonu c) Eşdeğer elektrik devreleri modeli ile üretilen numunelerin Nyquist grafikleri

Seramik parçacıkların ve ultrasonik gücün elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkisi, elektrokimyasal empedans spektrum testleri ve ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon kullanılarak araştırıldı. Şekil 4.14., çeşitli ultrasonik güç ve TiO_2 partikül içeriğinde hazırlanan numuneler için Nyquist grafiklerini göstermektedir. Tüm Nyquist grafikleri, farklı boyutları ile şekilleri bakımından benzer görünmektedir. Literatürde bilindiği gibi empedans yarım daire yayının boyutu en büyük ise, yarıçap daha yüksek korozyon önleyici özellikler anlamına gelir (Wasekar ve ark., 2020). Şekil 15 a'da görüldüğü gibi, 50 W'ta hazırlanan en büyük kaplama yarıçapına sahiptir. Aynı zamanda, parçacık konsantrasyonunun 5 g L^{-1} 'den 10 g L^{-1} 'e artmasıyla empedans yarım daire yarıçapı artar. Şekil 4.14. b'de görülmektedir. 20 g L^{-1} partikül konsantrasyonunda üretilen numunenin en büyük yarıçapa sahip olduğunu gösterdi. Elektrokimyasal empedans spektrum eğrisini uygun hale getirmek için eşdeğer elektrik devreleri modeli Şekil 15c'de gösterilmiştir. Bu devrede, R_{ct} yük transfer direncidir, R_s çözelti direncidir ve CPE_{dl} çift katmanlı kapasitans ile ilgilidir (Shajahan & Basu, 2020). Korozyon parametreleri Tablo 4.3.'te listelenmiştir. Tablo 4.3., ultrasonik güç 0 W'dan 25 W'a arttıkça, R_{ct} değerinin $5987 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ 'den $6548 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ 'ye yükseldiğini göstermektedir. Tablo 4.3., 50W'da üretilen kaplamanın maksimum $9827 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ R_s değerine sahip olduğunu göstermiştir. Matristeki daha fazla seramik partikül miktarının Ni(W) matrisinin korozyon direncini

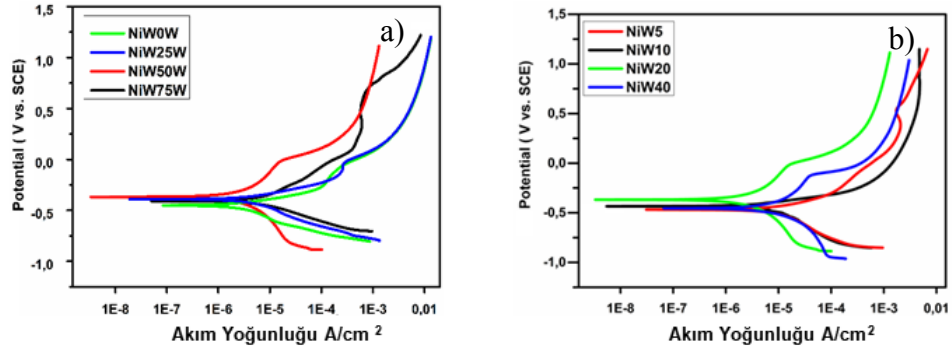
önemli ölçüde iyileştirebileceğini ortaya çıkardı. NiW0W kaplama, en düşük yük transfer direncini ve daha yüksek Qdl değerini sergiledi; bu, NiW0W kaplamanın aşındırıcı Cl^- çözeltisine karşı oldukça aktif olduğu ve dolayısıyla en kötü korozyon direncine sahip olduğu anlamına gelir. Tablo 4.3., TiO_2 içeriği 5 g L^{-1} 'den 10 g L^{-1} 'e yükseldikçe, R_{ct} değerinin 5919 'dan $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ 'ye yükseldiğini göstermiştir. Ancak partikül konsantrasyonu 40 g L^{-1} olduğunda, R_p değeri büyük ölçüde $6314 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ 'ye düşmüştür. 20 g/L ve 50 W ultrasonik güçte üretilen Ni–W– TiO_2 kompozit kaplamanın elektron transfer direnci R_{ct} , en yüksek $9827 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ 'yi gösterir. Aynı zamanda, elektrik çift katmanlı kapasitans değerleri düşmüştür. Korozyon direncindeki bu artış, optimum ultrasonik gücün kullanılmasına ve aşındırıcı ortama maruz kalan aktif alanın azaltılmasına ve bunun H_2O ve Cl^- (Beltowska-Lehman ve ark., 2020)'e karşı iyi bir bariyer görevi görmesine neden olan TiO_2 'nin dahil edilmesine bağlı olabilir.

Tablo 4.3. Uygun hale getirilmiş numunelerin elektrokimyasal empedans spektrum verileri.

Kaplamalar	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Qdl (F)	Kaplamalar	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Qdl (F)
NiW0W	7.3	5987	4.58	NiW5	5.3	4589	5.36
NiW25W	7.2	6548	3.74	NiW10	6.2	5919	4.82
NiW50W	8.7	9827	3.15	NiW20	8.7	9827	3.15
NiW75W	7.5	6247	5.78	NiW40	7.1	6314	5.02

Farklı ultrasonik güç ve seramik partiküller altında üretilen kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.15.'da gösterilmektedir. Tablo 4.4.'te polarizasyon eğrilerinden belirlenen korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları gösterilmektedir. Anodik polarizasyon eğrileri, Şekil 4.15.'de görüldüğü gibi, tüm kaplamalar için bir aktif-pasif geçiş gözlemledi. Kompozit kaplamanın korozyon potansiyeli, artan ultrasonik güç ile pozitif olarak değişir. Örneğin, NiW50W kaplamalar, diğer tüm kaplamalardan daha pozitif bir korozyon potansiyeli ve en düşük akım yoğunluğu $07.21 \mu\text{A cm}^{-2}$ 'lik bir i_{corr} sergilemiştir. Ayrıca, NiW50W'nin korozyon oranı, NiW25W ve NiW75W'den sırasıyla %65 ve %75 daha azdır, bu da diğer kaplamalara kıyasla daha iyi korozyon direncini gösterir. Öte yandan TiO_2 içeriği 5 g L^{-1} 'den 20 g L^{-1} 'e yükseldikçe korozyon akım yoğunluğunun $07.21 \mu\text{A cm}^{-2}$ değerine düştüğü ve korozyon potansiyelinin pozitif yöne kaydığı tespit edilmiştir.

NiW20'nin korozyon oranı değeri 121.66'dan 0.09417mil/y'ye düşer. Bu sonuçlar, 20 g L⁻¹ partikül konsantrasyonunda ve 50 W ultrasonik güçte üretilen kaplama için elde edilen daha iyi korozyon direncini gösterdi. Bu, kompozit kaplamaların kompakt ve hatasız yüzey morfolojisine ve tane incelmeye bağlanabilir. Ayrıca, dahil edilen seramik partiküller fiziksel bariyer görevi görerek kaplamaların korozyon direncini iyileştirmiştir (Sarangi ve ark., 2020).



Şekil 4.15. Farklı a) ultrasonik güç b) partikül konsantrasyonu n ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisi ile üretilen numunelerin polarizasyon eğrileri.

Tablo 4.4. Tafel grafiğinden elde edilen numunelerin elektrokimyasal parametreleri.

Kaplamalar	E _{corr} vs. SCE (V)	i _{corr} (A cm ⁻²)	Korozyon Oranı mil/year
NiW0W	0.445	15.11	0.17241
NiW25W	0.418	10.09	0.14287
NiW50W	0.386	07.21	0.09417
NiW75W	0.420	9.89	0.12912
NiW5	0.477	13.23	0.21327
NiW10	0.432	12.34	0.17781
NiW20	0.386	07.21	0.09417
NiW40	0.419	10.15	0.13651

KAYNAKLAR

- A. Amadeh, M. Harsij sani, H. moradi. (2009). *Wear behavior of carbon steel electrodeposited by nanocrystalline Ni-W coating* (pp. 14–19).
- Abner, B., Dwight, B., & Williams, E. K. (1950). *Electrodeposition of Alloys of Phosphorus with Nickel or Cobalt*. 44(January).
- Allahyarzadeh, M. H., Aliofkhazraei, M., Rezvanian, A. R., Torabinejad, V., & Sabour Rouhaghdam, A. R. (2016). Ni-W electrodeposited coatings: Characterization, properties and applications. *Surface and Coatings Technology*, 307, 978–1010.
- Allahyarzadeh, M. H., Roozbehani, B., & Ashrafi, A. (2011). Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive. *Electrochimica Acta*, 56(27), 10210–10216.
- Anicai, L. (2007). Ni-W alloys coatings as ecological alternative for chromium plating - Evaluation of corrosion behaviour. *Corrosion Reviews*, 25(5–6), 607–620.
- Argañaraz, M. P. Q., Ribotta, S. B., Folquer, M. E., Gassa, L. M., Benítez, G., Vela, M. E., & Salvarezza, R. C. (2011). Ni-W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance. *Electrochimica Acta*, 56(17), 5898–5903.
- Argañaraz, M. P. Q., Ribotta, S. B., Folquer, M. E., Zelaya, E., Llorente, C., Ramallo-López, J. M., Benítez, G., Rubert, A., Gassa, L. M., Vela, M. E., & Salvarezza, R. C. (2012). The chemistry and structure of nickel-tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 72, 87–93.
- Aruna, S. T., William Grips, V. K., & Rajam, K. S. (2009). Ni-based electrodeposited composite coating exhibiting improved microhardness, corrosion and wear resistance properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 468(1–2), 546–552.
- Arunsunai Kumar, K., Paruthimal Kalaignan, G., & Muralidharan, V. S. (2012). Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni-W alloy deposits. *Applied Surface Science*, 259, 231–237.
- Arunsunai Kumar, K., Paruthimal Kalaignan, G., & Muralidharan, V. S. (2013). Direct and pulse current electrodeposition of Ni-W-TiO₂ nanocomposite coatings. *Ceramics International*, 39(3), 2827–2834.

- Asa Deepthi, K., Balachandran, R., Ong, B. H., Tan, K. B., Wong, H. Y., Yow, H. K., & Srimala, S. (2016). Physical and electrical characteristics of NiFe thin films using ultrasonic assisted pulse electrodeposition. *Applied Surface Science*, 360, 519–524.
- Avila, A. J. (1986). PULSED ELECTRODEPOSITION OF ALLOYS. In *Theory and Pract of Pulse Plating: Vol. I*.
- Bagheri, P., Farzam, M., Mousavi, A. B., & Hosseini, M. (2010). Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear. *Surface and Coatings Technology*, 204(23), 3804–3810.
- Bekish, Y. N., Poznyak, S. K., Tsybulskaya, L. S., & Gaevskaya, T. V. (2010a). Electrodeposited Ni-B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical properties. *Electrochimica Acta*, 55(7), 2223–2231.
- Bekish, Y. N., Poznyak, S. K., Tsybulskaya, L. S., & Gaevskaya, T. V. (2010b). Electrodeposited Ni-B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical properties. *Electrochimica Acta*, 55(7), 2223–2231.
- Beltowska-Lehman, E., Bigos, A., Szczerba, M. J., Janusz-Skuza, M., Maj, L., Debski, A., Wiazania, G., & Kot, M. (2020). Heat treatment of ultrasonic electrodeposited Ni-W/ZrO₂ nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*, 393(February), 125779.
- Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M. J., Guspiel, J., Koscielny, H., & Kot, M. (2016). Effect of current density on properties of Ni-W nanocomposite coatings reinforced with zirconia particles. *Materials Chemistry and Physics*, 173, 524–533.
- Beltowska-Lehman, E., Indyka, P., Bigos, A., Szczerba, M. J., & Kot, M. (2015). Ni-W/ZrO₂ nanocomposites obtained by ultrasonic DC electrodeposition. *Materials and Design*, 80, 1–11.
- Bera, P., Kumar, M. D., Anandan, C., & Shivakumara, C. (2015). Characterization and microhardness of electrodeposited ni-W coatings obtained from gluconate bath. *Surface Review and Letters*, 22(1), 1–15.
- Boonyongmaneerat, Y., Saengkiettiyut, K., Saenapitak, S., & Sangsuk, S. (2009). Effects of WC addition on structure and hardness of electrodeposited Ni-W. *Surface and Coatings Technology*, 203(23), 3590–3594.
- Boonyongmaneerat, Y., Schuh, C. A., & Dunand, D. C. (2008). Mechanical properties of reticulated aluminum foams with electrodeposited Ni-W coatings. *Scripta Materialia*, 59(3), 336–339.
- Bozzini, B., Mele, C., Urzo, L. D., & Corporation, P. (2008). *A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition*. April.

- Bratoeva, M., & Atanasov, N. (2000). Effect of sulfamate-citrate electrolyte pH on the Ni-W alloy electrodeposition. *Russian Journal of Electrochemistry*, 36(1), 60–63.
- Brooman, E. W. (2000). Corrosion performance of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: Chromium - Part II. *Metal Finishing*, 98(8), 39–45.
- Burkat, G. K., Fujimura, T., Dolmatov, V. Y., Orlova, E. A., & Veretennikova, M. V. (2005). Preparation of composite electrochemical nickel-diamond and iron-diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds. *Diamond and Related Materials*, 14(11–12), 1761–1764.
- Cesiulis, H., Baltutiene, A., Donten, M., Donten, M. L., & Stojek, Z. (2002). Increase in rate of electrodeposition and in Ni(II) concentration in the bath as a way to control grain size of amorphous/nanocrystalline Ni-W alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6(4), 237–244.
- Chandrasekar, M. S., & Pushpavanam, M. (2008). Pulse and pulse reverse plating- Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta*, 53(8), 3313–3322.
- Chang, L. M., Wang, Z. T., Shi, S. Y., & Liu, W. (2011). Study on microstructure and properties of electrodeposited Ni-W alloy coating with glycolic acid system. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 1501–1504.
- Chassaing, E., Roumegas, M. P., & Trichet, M. F. (1995). Electrodeposition of Ni-Mo alloys with pulse reverse potentials. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25(7), 667–670.
- Chew, C. S., Haseeb, A. S. M. A., & Johan, M. R. (2010). Wetting behaviour of lead free solder on electroplated Ni and Ni-W alloy barrier film. *INEC 2010 - 2010 3rd International Nanoelectronics Conference, Proceedings*, 267–268.
- Chianpairot, A., Lothongkum, G., Schuh, C. A., & Boonyongmaneerat, Y. (2011). Corrosion of nanocrystalline Ni-W alloys in alkaline and acidic 3.5wt.% NaCl solutions. *Corrosion Science*, 53(3), 1066–1071.
- Contreras, A., León, C., Jimenez, O., Sosa, E., & Pérez, R. (2006). Electrochemical behavior and microstructural characterization of 1026 Ni-B coated steel. *Applied Surface Science*, 253(2), 592–599.
- Costa, J. M., & Almeida Neto, A. F. de. (2020). Ultrasound-assisted electrodeposition and synthesis of alloys and composite materials: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 68(April), 105193.
- Costa, R. F. D., Bernardes, A. M., & Ferreira, J. Z. (2002). *Evaluation of the Electrodialysis Process for the Treatment of Metal Finishing Wastewater*. 13(4), 540–547.
- Daly, B. P., & Barry, F. J. (2003a). Electrochemical nickel-phosphorus alloy formation.

International Materials Reviews, 48(5), 326–338.

- Daly, B. P., & Barry, F. J. (2003b). *Electrochemical nickel – phosphorus alloy formation*. 48(5), 326–338.
- de Lima-Neto, P., da Silva, G. P., & Correia, A. N. (2006). A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni-W-P amorphous electrocoatings. *Electrochimica Acta*, 51(23), 4928–4933.
- Detor, A. J., & Schuh, C. A. (2007). Tailoring and patterning the grain size of nanocrystalline alloys. *Acta Materialia*, 55(1), 371–379.
- Devaraj, G., Guruviah, S., & Seshadri, S. K. (1990). Pulse plating. *Materials Chemistry and Physics*, 25(5), 439–461.
- Dias, A., & Ciminelli, V. S. T. (2001). Thermodynamic calculations and modeling of the hydrothermal synthesis of nickel tungstates. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10–11), 2061–2065.
- Do, T. K., & Lund, A. (2010). A reliability study of a new nanocrystalline nickel alloy barrier layer for electrical contacts. *Electrical Contacts, Proceedings of the Annual Holm Conference on Electrical Contacts*, 73–81.
- Doğan, F., Uysal, M., Algül, H., Duru, E., Akbulut, H., & Aslan, S. (2020). Optimization of pulsed electro co-deposition for Ni-B-TiN composites and the variation of tribological and corrosion behaviors. *Surface and Coatings Technology*, 400(June).
- Doğan, F., Uysal, M., Duru, E., Akbulut, H., & Aslan, S. (2020). Pulsed electrodeposition of Ni-B/TiN composites: effect of current density on the structure, mechanical, tribological, and corrosion properties. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8(4), 1271–1284.
- Donten, M., Stojek, Z., & Cesiulis, H. (2003). Formation of Nanofibers in Thin Layers of Amorphous W Alloys with Ni, Co, and Fe Obtained by Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2), C95.
- Dubpernell, G. (2006). *The Story of Nickel Plating – Part I*. 46(6).
- Eliaz, N., Sridhar, T. M., & Gileadi, E. (2005). Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50(14), 2893–2904.
- García-Lecina, E., García-Urrutia, I., Díez, J. A., Morgiel, J., & Indyka, P. (2012). A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 206(11–12), 2998–3005.
- García-Urrutia, I., Jones, L. A., Díez, J. A., & Müller, C. (2011). Effect of bath stabiliser on performance of electrodeposited Ni-W coatings. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 89(3), 132–136.

- Giga, A., Kimoto, Y., Takigawa, Y., & Higashi, K. (2006). Demonstration of an inverse Hall-Petch relationship in electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys through tensile testing. *Scripta Materialia*, 55(2), 143–146.
- Giurlani, W., Zangari, G., Gambinossi, F., Passaponti, M., Salvietti, E., Di Benedetto, F., Caporali, S., & Innocenti, M. (2018). Electroplating for decorative applications: Recent trends in research and development. In *Coatings* (Vol. 8, Issue 8, pp. 1–25).
- Grabchikov, S. S., & Yaskovich, A. M. (2006). Effect of the structure of amorphous electrodeposited Ni-W and Ni-Co-W alloys on their crystallization. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2006(1), 56–60.
- Haj-Taieb, M., Haseeb, A. S. M. A., Caulfield, J., Bade, K., Aktaa, J., & Hemker, K. J. (2008). Thermal stability of electrodeposited LIGA Ni-W alloys for high temperature MEMS applications. *Microsystem Technologies*, 14(9–11), 1531–1536.
- Hashemi, M., Mirdamadi, S., & Rezaie, H. R. (2014). Effect of SiC nanoparticles on microstructure and wear behavior of Cu-Ni-W nanocrystalline coating. *Electrochimica Acta*, 138, 224–231.
- He, F. J., Wang, M., & Lu, X. (2006). Properties of electrodeposited amorphous Fe-Ni-W alloy deposits. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 16(6), 1289–1294.
- He, F., Yang, J., Lei, T., & Gu, C. (2007). Structure and properties of electrodeposited Fe-Ni-W alloys with different levels of tungsten content: A comparative study. *Applied Surface Science*, 253(18), 7591–7598.
- Hillier, E. M. K., & Robinson, M. J. (2006). Permeation measurements to study hydrogen uptake by steel electroplated with zinc-cobalt alloys. *Corrosion Science*, 48(5), 1019–1035.
- Hisaaki Fukushima, Tetsuya Akiyama. (n.d.). *Role of Iron-group Metals in the Induced Codeposition of Molybdenum from Aqueous Solution*.
- Hosseini, M. G., Abdolmaleki, M., Ebrahimzadeh, H., & Seyed Sadjadi, S. A. (2011). Effect of 2-Butyne-1, 4-Diol on the nanostructure and corrosion resistance properties of electrodeposited Ni-W-B coatings. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(4), 1189–1205.
- Hou, K. H., & Chen, Y. C. (2011). Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/Al₂O₃ composite coatings. *Applied Surface Science*, 257(15), 6340–6346.
- Hou, K. H., Jeng, M. C., & Ger, M. Der. (2007). A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated. *Wear*, 262(7–8), 833–844.

- Hristova, E., Mitov, M., Rashkov, R., Arnaudova, M., & Popov, A. (2008). Sulphide oxidation on electrodeposited Ni-Mo-W catalysts. *Bulgarian Chemical Communications*, 40(3), 291–294.
- Huang, P. C., Hou, K. H., Hong, J. J., Lin, M. H., & Wang, G. L. (2021). Study of fabrication and wear properties of Ni–SiC composite coatings on A356 aluminum alloy. *Wear*, September 2020, 203772.
- Indyka, P., Beltowska-Lehman, E., Bieda, M., Morgiel, J., & Tarkowski, L. (2012). Microstructure and deposition relations in alumina particle strengthened Ni-W matrix composites. *Solid State Phenomena*, 186, 234–238.
- Iwasaki, H., Higashi, K., & Nieh, T. G. (2002). Effect of solid-solution W addition on the nanostructure of electrodeposited Ni. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 740(Dc), 119–124.
- Jensen, J. A. D., Pocwiardowski, P., Persson, P. O. ., Hultman, L., & Møller, P. (2003). Acoustic streaming enhanced electrodeposition of nickel. *Chemical Physics Letters*, 368(5–6), 732–737.
- Jones, A. R., Hamann, J., Lund, A. C., & Schuh, C. A. (2009). Nanocrystalline Ni-W alloy coating for engineering applications. *National Association for Surface Finishing Annual Technical Conference 2009, SUR/FIN 2009, May*, 285–301.
- Jung, H., Hong, C., Ki, J., Kim, J., Kim, B., & Tak, Y. (2008). Pulse electrodeposition of Ni-W alloy for trench filling in microelectromechanical systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(10), 5321–5325.
- Juškenas, R., Valsiunas, I., Pakštas, V., & Giraitis, R. (2009). On the state of W in electrodeposited Ni-W alloys. *Electrochimica Acta*, 54(9), 2616–2620.
- Kabi, S., Raeissi, K., & Saatchi, A. (2009). Effect of polarization type on properties of Ni-W nanocrystalline electrodeposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(8), 1279–1285.
- Kalliopi K. Aligizaki, D. (2004). Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance. In *Anti-Corrosion Methods and Materials* (Vol. 51, Issue 1).
- Kanani, N. (2004). *Electroplating- Basic Principles, Processes and Practice*.
- Kawashima, A., Akiyama, E., Habazaki, H., & Hashimoto, K. (1997). Characterization of sputter-deposited Ni-Mo and Ni-W alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solution. *Materials Science and Engineering A*, 226–228, 905–909.
- Kimoto, Y., Giga, A., Ohkubo, T., Takigawa, Y., Hono, K., & Higashi, K. (2007). Ni-W amorphous/nanocrystalline duplex composite produced by electrodeposition. *Materials Transactions*, 48(5), 996–1000.
- Klimenkov, M., Haseeb, A. S. M. A., & Bade, K. (2009). Structural investigations on

- nanocrystalline Ni-W alloy films by transmission electron microscopy. *Thin Solid Films*, 517(24), 6593–6598.
- Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T. S. N., & Seshadri, S. K. (2006). Electrodeposited Ni-B coatings: Formation and evaluation of hardness and wear resistance. *Materials Chemistry and Physics*, 99(2–3), 300–308.
- Królikowski, A., Płońska, E., Ostrowski, A., Donten, M., & Stojek, Z. (2009). Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel-tungsten alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(2), 263–275.
- Landolt, D., & Marlot, A. (2003). Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys. *Surface and Coatings Technology*, 169–170, 8–13.
- Leddy, J. J. (1989). Industrial electrochemistry. In *ACS Symposium Series* (Issue 390).
- Lee, H. Bin. (2013). Synergy between Corrosion and Wear of Electrodeposited Ni-W Coating. *Tribology Letters*, 50(3), 407–419.
- Lee, K. H., Chang, D., & Kwon, S. C. (2005). Properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-B alloy films. *Electrochimica Acta*, 50(23 SPEC. ISS.), 4538–4543.
- Lee, W. H., Tang, S. C., & Chung, K. C. (1999). Effects of direct current and pulse-plating on the co-deposition of nickel and nanometer diamond powder. *Surface and Coatings Technology*, 120–121, 607–611.
- Lelevic, A., & Walsh, F. C. (2019). Electrodeposition of Ni-P alloy coatings : A review. *Surface & Coatings Technology*, 369(January), 198–220.
- Lin, C. S., Lee, C. Y., Chen, F. J., Chien, C. T., Lin, P. L., & Chung, W. C. (2006). Electrodeposition of Nickel-Phosphorus Alloy from Sulfamate Baths with Improved Current Efficiency. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(6), C387.
- Lippmann, M. (2000). *Environmental toxicants: human exposures and their health effects*.
- Liu, H., Wang, H., Yu, W., He, Y., Xia, F., Ma, C., & Shakoor, A. (2021). Effect of TiN concentration on microstructure and properties of Ni/W-TiN composites obtained by pulse current electrodeposition. *Ceramics International*, May.
- Liu, S., Zhou, W., Yu, T., Chai, R., Lu, L., & Yin, R. (2014). Preparation of layered nanoporous Ti/TiO₂/Ni-W-B electrode for electrocatalytic reduction of coal. *Fuel*, 134, 151–158.
- Liu, T., Li, C., Li, Q., Li, L., Xia, F., Xing, H., & Ma, C. (2021). Synthesis and Wear Characterization of Ultrasonic Electrodeposited Ni-TiN Thin Coatings. *International Journal of Electrochemical Science*, 16(1), 1–14.

- Liu, X. jia, Sun, W. chang, Dong, Y. ru, Ma, M., Zhang, Y. gang, Yang, F., & Ruan, Y. yao. (2019). Preparation and Property of Gradient Ni–W–ZrO₂ Composite Coating on LY12 Alloy. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 72(5), 1187–1199.
- Liu, Z., & Gao, W. (2006a). A novel process of electroless Ni-P plating with plasma electrolytic oxidation pretreatment. *Applied Surface Science*, 253(5), 2988–2991.
- Liu, Z., & Gao, W. (2006b). Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate. *Surface and Coatings Technology*, 200(16–17), 5087–5093.
- Luke, D. A. (1986). Nickel-Phosphorus Electrodeposits. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 64(pt 3), 99–104.
- Ma, C., Wang, S. C., Wang, L. P., Walsh, F. C., & Wood, R. J. K. (2013). The electrodeposition and characterisation of low-friction and wear-resistant Co-Ni-P coatings. *Surface & Coatings Technology*, 235, 495–505.
- Mahdavi, S., & Allahkaram, S. R. (2015). Composition, characteristics and tribological behavior of Cr, Co-Cr and Co-Cr/TiO₂ nano-composite coatings electrodeposited from trivalent chromium based baths. *Journal of Alloys and Compounds*, 635, 150–157.
- Maksic, A. D., Miulovic, S. M., Nikolic, V. M., Perovic, I. M., & Marceta Kaninski, M. P. (2011). Energy consumption of the electrolytic hydrogen production using Ni-W based activators - Part i. *Applied Catalysis A: General*, 405(1–2), 25–28.
- Matsui, I., Takigawa, Y., Uesugi, T., & Higashi, K. (2012). Improvement in tensile ductility of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni-W by sulfamate bath using propionic acid. *Microelectronic Engineering*, 91, 98–101.
- Matsui, I., Takigawa, Y., Uesugi, T., & Higashi, K. (2013). Effect of additives on tensile properties of bulk nanocrystalline Ni-W alloys electrodeposited from a sulfamate bath. *Materials Letters*, 99, 65–67.
- Metikoš-Huković, M., Grubač, Z., Radić, N., & Tonejc, A. (2006). Sputter deposited nanocrystalline Ni and Ni-W films as catalysts for hydrogen evolution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 249(1–2), 172–180.
- Mishra, R., & Balasubramaniam, R. (2004). Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel. *Corrosion Science*, 46(12), 3019–3029.
- Mizushima, I., Tang, P. T., Hansen, H. N., & Somers, M. A. J. (2005). Development of a new electroplating process for Ni-W alloy deposits. *Electrochimica Acta*, 51(5), 888–896.
- Mizushima, I., Tang, P. T., & Somers, M. A. J. (2008). Identification of an anomalous phase in Ni-W electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*, 202(14), 3341–3345.

- Moti, E., Shariat, M. H., & Bahrololoom, M. E. (2008). Electrodeposition of nanocrystalline nickel by using rotating cylindrical electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, 111(2–3), 469–474.
- Mukhopadhyay, A., Barman, T. K., & Sahoo, P. (2017). Tribological behavior of sodium borohydride reduced electroless nickel alloy coatings at room and elevated temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 321, 464–476.
- Nagai, T., Hodouchi, K., & Matsubara, H. (2014). Relationship between film composition and microhardness of electrodeposited Ni-W-B films prepared using a citrate-glycinate bath. *Surface and Coatings Technology*, 253, 109–114.
- Nasu, T., Sakurai, M., Kamiyama, T., Usuki, T., Uemura, O., Tokumitsu, K., & Yamasaki, T. (2004). Structural comparison of M-W (M = Fe, Ni) alloys produced by electrodeposition and mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*, 375–377(1-2 SPEC. ISS.), 163–170.
- Nava, D., Dávalos, C. E., Hernández, A. M., Manríquez, F., Meas, Y., & Ortega, R. (2013). *Effects of Heat Treatment on the Tribological and Corrosion Properties of Electrodeposited Ni-P Alloys*. 8, 2670–2681.
- Niu, Z. J., Yao, S. B., & Zhou, S. M. (1998). In situ surface Raman investigation on induced-codeposition of an Fe-Mo alloy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 455(1–2), 205–207.
- Obradović, M. D., Bošnjakov, G. Ž., Stevanović, R. M., Maksimović, M. D., & Despić, A. R. (2006). Pulse and direct current plating of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 200(14–15), 4201–4207.
- Obradović, M. D., Stevanović, R. M., & Despić, A. R. (2003). Electrochemical deposition of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 552(SUPPL.), 185–196.
- Oue, S., Nakano, H., Kobayashi, S., & Fukushima, H. (2009). Structure and Codeposition Behavior of Ni–W Alloys Electrodeposited from Ammoniacal Citrate Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(1), D17.
- Parida, G., Chaira, D., Chopkar, M., & Basu, A. (2011). Synthesis and characterization of Ni-TiO₂ composite coatings by electro-co-deposition. *Surface and Coatings Technology*, 205(21–22), 4871–4879.
- Pichard, C. R., Bouhala, Z., Tosser, A. J., Rashid, A., & Flechon, J. (1985). A comparison of conductive and crystallographic effects of the phase transition in electrochemical nickel-boron layers. *Journal of Materials Science*, 20(9), 3305–3310.
- Podlaha, E. J., & Landolt, D. (1996). Induced Codeposition: II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(3), 893–899.

- Podlaha, E. J., & Landolt, D. (1997). Induced Codeposition: III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt, and Iron. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(5), 1672–1680.
- Power Ultrasound in Electrochemistry. (2012). In *Power Ultrasound in Electrochemistry*.
- Priyadarshan, G. (2009). *Electrodeposition of Ni-W & Ni-Mo*.
- Raub, C. (1993). The history of electroplating. In *Metal Plating and Patination*. Butterworth-Heinemann Ltd.
- Riddell, G. E., Brenner, A., & Chase, C. (1950). *UNITED STATES PATENT of FICE*.
- Roos, J. R., Celis, J. P., Kelchtermans, H., & Leuven, K. U. (1978). *Dispersion-hardened electrolytic copper-aluminum coatings**. 54, 173–182.
- Ruan, S., & Schuh, C. A. (2008). Mesoscale structure and segregation in electrodeposited nanocrystalline alloys. *Scripta Materialia*, 59(11), 1218–1221.
- Rupert, T. J., Cai, W., & Schuh, C. A. (2013). Abrasive wear response of nanocrystalline Ni-W alloys across the Hall-Petch breakdown. *Wear*, 298–299(1), 120–126.
- Sajjadnejad, M., Mozafari, A., Omidvar, H., & Javanbakht, M. (2014). Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn-SiC nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*, 300, 1–7.
- Santana, R. A. C., Prasad, S., Campos, A. R. N., Araújo, F. O., Da Silva, G. P., & De Lima-Neto, P. (2006). Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(1), 105–113.
- Sarangi, C. K., Sahu, B. P., Mishra, B. K., & Mitra, R. (2020). Pulse electrodeposition and characterization of graphene oxide particle-reinforced Ni–W alloy matrix nanocomposite coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 50(2), 265–279.
- Sassi, W., Dhouibi, L., Berçot, P., Rezrazi, M., & Triki, E. (2012a). Comparative study of protective nickel-tungsten deposit behavior obtained by continuous and pulsed currents from citrate-ammonia media. *Surface and Coatings Technology*, 206(19–20), 4235–4241.
- Sassi, W., Dhouibi, L., Berçot, P., Rezrazi, M., & Triki, E. (2012b). Effect of pyridine on the electrocrystallization and corrosion behavior of Ni-W alloy coated from citrate-ammonia media. *Applied Surface Science*, 263, 373–381.
- Sassi, W., Dhouibi, L., Berçot, P., Rezrazi, M., & Triki, E. (2014). Study of the electroplating mechanism and physicochemical proprieties of deposited Ni-W-Silicate composite alloy. *Electrochimica Acta*, 117, 443–452.
- SCHLESINGER, M. (2010). *Modern electroplating*.

- Sen, A., & Pramanik, P. (2002). A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal molybdate powders. *Materials Letters*, 52(1–2), 140–146.
- Shajahan, S., & Basu, A. (2020). Corrosion, oxidation and wear study of electro-co-deposited ZrO₂-TiO₂ reinforced Ni-W coatings. *Surface and Coatings Technology*, 393(March).
- Shakoor, R. A., Kahraman, R., Waware, U. S., Wang, Y., & Gao, W. (2014). Synthesis and properties of electrodeposited Ni-B-CeO₂ composite coatings. *Materials and Design*, 59, 421–429.
- Sharma, A., Bhattacharya, S., Das, S., & Das, K. (2014). A study on the effect of pulse electrodeposition parameters on the morphology of pure tin coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 45(10), 4610–4622.
- Shi, L., Sun, C., & Liu, W. (2008). Electrodeposited nickel-cobalt composite coating containing MoS₂. *Applied Surface Science*, 254(21), 6880–6885.
- Shrestha, N. K., Takebe, T., & Saji, T. (2006). Effect of particle size on the co-deposition of diamond with nickel in presence of a redox-active surfactant and mechanical property of the coatings. *Diamond and Related Materials*, 15(10), 1570–1575.
- Siddesh Kumar, N. G., Suresh, R., & Shiva Shankar, G. S. (2020). High temperature wear behavior of Al₂₂19/n-B₄C/MoS₂ hybrid metal matrix composites. *Composites Communications*, 19(March), 61–73.
- Somekawa, H., Nieh, T. G., & Higashi, K. (2004). Instrumented indentation properties of electrodeposited Ni-W alloys with different microstructures. *Scripta Materialia*, 50(11), 1361–1365.
- Sridhar, T. M., Eliaz, N., & Gileadi, E. (2005). Electroplating of Ni₄W. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(3), 58–61.
- Sriraman, K. R., Ganesh Sundara Raman, S., & Seshadri, S. K. (2007). Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys. *Materials Science and Engineering A*, 460–461, 39–45.
- Sun, S., Bairachna, T., & Podlaha, E. J. (2013). Induced Codeposition Behavior of Electrodeposited NiMoW Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(10), D434–D440.
- Sunwang, N., Wangyao, P., & Boonyongmaneerat, Y. (2011). The effects of heat treatments on hardness and wear resistance in Ni-W alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 206(6), 1096–1101.
- Tasić, G. S., Lačnjevac, U., Tasić, M. M., Kaninski, M. M., Nikolić, V. M., Žugić, D. L., & Jović, V. D. (2013). Influence of electrodeposition parameters of Ni-W on Ni cathode for alkaline water electrolyser. *International Journal of Hydrogen*

Energy, 38(11), 4291–4297.

- Touyeras, F., Hihn, J. Y., Bourgoïn, X., Jacques, B., Hallez, L., & Branger, V. (2005). Effects of ultrasonic irradiation on the properties of coatings obtained by electroless plating and electroplating. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12(1-2 SPEC. ISS.), 13–19.
- Tudela, I., Zhang, Y., Pal, M., Kerr, I., & Cobley, A. J. (2014). Ultrasound-assisted electrodeposition of composite coatings with particles. *Surface and Coatings Technology*, 259(PC), 363–373.
- Ünal, E., & Karahan, H. (2018). Production and characterization of electrodeposited Ni-B/hBN composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 333(July 2017), 125–137.
- Uysal, M., Akbulut, H., Tokur, M., Algül, H., & Çetinkaya, T. (2016). Structural and sliding wear properties of Ag/Graphene/WC hybrid nanocomposites produced by electroless co-deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 185–195.
- Walsh, F. C. (2019). Modern developments in electrodes for electrochemical technology and the role of surface finishing. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 97(1), 28–42.
- Walsh, F. C., Wang, S., & Zhou, N. (2020). The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges. *Current Opinion in Electrochemistry*, 20(February), 8–19.
- Wang, L., Gao, Y., Xu, T., & Xue, Q. (2006). *Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni – P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits*. 252, 7361–7372.
- Wang, S., Zhou, N., Walsh, F. C., Wang, S., Zhou, N., & Walsh, F. C. (2016). *The International Journal of Surface Engineering and Coatings sulphate (Watts nickel) baths Diverse electrodeposits from modified acid sulphate (Watts nickel) baths*. 2967.
- Wang, Y., Zhou, Q., Li, K., Zhong, Q., & Bui, Q. B. (2015). Preparation of Ni-W-SiO₂ nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance. *Ceramics International*, 41(1), 79–84.
- Wasekar, N. P., Bathini, L., Ramakrishna, L., Rao, D. S., & Padmanabham, G. (2020). Pulsed electrodeposition, mechanical properties and wear mechanism in Ni-W/SiC nanocomposite coatings used for automotive applications. *Applied Surface Science*, 527(May), 146896.
- Wu, Y., Chang, D., Kim, D., & Kwon, S. C. (2003a). Influence of boric acid on the electrodeposition process and structures of Ni-W alloy coating. *Surface and Coatings Technology*, 173(2–3), 259–264.
- Wu, Y., Chang, D. Y., Kim, D. S., & Kwon, S. C. (2003b). Effects of 2-butyne-1,4-diol

- on structures and morphologies of electroplating Ni-W alloy. *Surface and Coatings Technology*, 162(2–3), 269–275.
- Xu, H., Yang, Z., Li, M. K., Shi, Y. L., Huang, Y., & Li, H. L. (2005). Synthesis and properties of electroless Ni-P-Nanometer Diamond composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 191(2–3), 161–165.
- Yamasaki, T., Tomohira, R., Ogino, Y., SchloBmacher, P., Ehrlich, K., & T. Yamasaki, R. Tomohira, Y. Ogino, P. SchloBmacher, K. E. (2000). Formation of Ductile Amorphous and Nanocrystalline Ni-W Alloys by Electrodeposition.pdf. *Plating and Surface Finishing*, 87(5), 148.
- Yang, Y., Zhang, Y., Zhang, Y., Yan, B., & Mo, F. (2013). Corrosion properties of ultrasonic electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy coatings. *Modern Physics Letters B*, 27(19), 1–7.
- Yao, Y. W., Yao, S. W., & Zhang, L. (2008). Preparation, mechanical properties and wear resistance of Ni-W/SiC nanocomposite coatings. *Materials Science and Technology*, 24(2), 237–240.
- Yari, S., & Dehghanian, C. (2013). Deposition and characterization of nanocrystalline and amorphous Ni-W coatings with embedded alumina nanoparticles. *Ceramics International*, 39(7), 7759–7766.
- Yeh, S. H., & Wan, C. C. (1997). A Study of SiC/Ni Composite Plating in the Watts Bath. *Plating and Surface Finishing*, 84(3), 54–58.
- Yi Qin. (n.d.). *Micromanufacturing Engineering and Technology, Second Edition*.
- Younes, O., & Gileadi, E. (2000). Electroplating of high tungsten content Ni/W alloys. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(12), 543–545.
- Younes, O., & Gileadi, E. (2002). Electroplating of Ni /W Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(2), C100.
- Yuan, X., Sun, D., Yu, H., Meng, H., Fan, Z., & Wang, X. (2007). Preparation of amorphous-nanocrystalline composite structured Ni-P electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*, 202(2), 294–300.
- Zemanová, M., Kurinec, R., Jorík, V., & Kadlečiová, M. (2012). Ni-W alloy coatings deposited from a citrate electrolyte. *Chemical Papers*, 66(5), 492–501.
- Zeng, Y., Li, Z., Ma, M., & Zhou, S. (2000). In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of Ni-Mo alloys. *Electrochemistry Communications*, 2(1), 36–38.
- Zhang, C., Zhang, B., & Xie, L. (2020). Improving mechanical properties of Ni-W based nanocrystalline films by multilayered architecture. *Surface and Coatings Technology*, 402(August), 126341.

- Zhang, H., Wang, J., Chen, S., Wang, H., He, Y., & Ma, C. (2020). Ni–SiC composite coatings with improved wear and corrosion resistance synthesized via ultrasonic electrodeposition. *Ceramics International*, November.
- Zhang, H., Zhang, N., & Fang, F. (2020). Synergistic effect of surfactant and saccharin on dispersion and crystal refinement for electrodeposition of nanocrystalline nickel/graphene oxide composite. *Surface and Coatings Technology*, 402(August), 126292.
- Zhang, X., Damacharla, D., Ma, D., Qi, Y., Tagett, R., Draghici, S., Kowluru, A., & Yi, Z. (2016). Molecular and Cellular Endocrinology Quantitative proteomics reveals novel protein interaction partners of PP2A catalytic subunit in pancreatic β -cells. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 424, 1–11.
- Zhao, C., Yao, Y., & He, L. (2014). Electrodeposition and Characterization of Ni / Al₂O₃. *Bulletin of Materials Science*, 37(5), 1053–1058.
- Zhu, L., Younes, O., Ashkenasy, N., Shacham-Diamand, Y., & Gileadi, E. (2002). STM/AFM studies of the evolution of morphology of electroplated Ni/W alloys. *Applied Surface Science*, 200(1–4), 1–14.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sezer TAN

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği	2022
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği	2019
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Endüstri Mühendisliği	2021
Lise	Çekmeköt Toki Lisesi	2014

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2022-Halen	Sakarya Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1. Effect of Al₂O₃ Concentration on Wear Properties and Microstructure of NiW Al₂O₃ Composite Coatings Produced by Pulse Electrodeposition, Oral Presentation, International Materials Technologies and Metallurgy Conference 2019, 10.2019.
2. The Effect Of B₄C Amount on Morphology And Wear Resistance of Electrodeposited NiP Composite Coatings, Oral Presentation International Materials Technologies and Metallurgy Conference 2019, 10.2019.

