



T.C.
İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ni-B/hBN KOMPOZİT KAPLAMALARIN ELEKTRODEPOLAMA
YOLUYLA ÜRETİLMESİ ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ersin ÜNAL

**İLERİ METALURJİ ve MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İSKENDERUN
ARALIK-2016**



T.C.
İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ni-B/hBN KOMPOZİT KAPLAMALARIN ELEKTRODEPOLAMA
YOLUYLA ÜRETİLMESİ ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ersin ÜNAL

**İLERİ METALURJİ ve MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İSKENDERUN
ARALIK-2016**

T.C.
İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

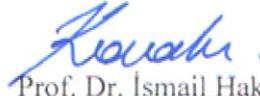
Ni-B/hBN KOMPOZİT KAPLAMALARIN ELEKTRODEPOLAMA YOLUYLA
ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ersin ÜNAL

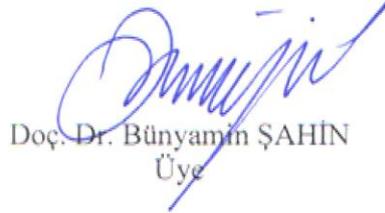
İLERİ METALURJİ VE MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

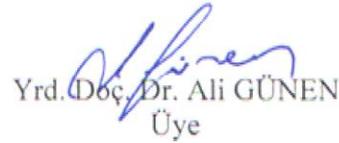
Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN danışmanlığında hazırlanan bu tez 07/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN
Başkan



Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN
Üye



Yrd. Doç. Dr. Ali GÜNEN
Üye

Bu tez Enstitümüz İleri Metalurji ve Malzeme Teknolojileri Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No: 25



Doç. Dr. Mustafa DEMİRCİ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 15438

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

__ / __ /2016

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İmza

Ersin ÜNAL

ÖZET

Ni-B/hBN KOMPOZİT KAPLAMALARIN ELEKTRODEPOLAMA YOLUYLA ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışma kapsamında, St-37 çelik altlık üzerine elektro-kimyasal depolama yöntemi ile Ni-B alaşımı hBN ile takviye edilerek kompozit kaplama elde edilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla saf Ni ve Ni-B alaşımı kaplamalarda elektro-kimyasal olarak depolanmıştır. Kaplamalarda kullanılan hBN ortalama toz boyutu 1µm'dur ve bor kaynağı olarak trimetilamin boran(trimethylamine borane-TMAB) kullanılmıştır. Öncelikli olarak TMAB'ın etkisini irdelemek amacıyla farklı TMAB konsantrasyonlarına sahip banyolarda Ni-B alaşım kaplamalar üretilmiştir. Bununla birlikte, farklı hBN banyo konsantrasyonlarının kaplamaya etkisini incelemek için, değişik hBN parçacık içerikli banyolarda kompozit filmler elde edilmiştir. Ni-B/hBN kompozit kaplamasına surfaktant(yüzey aktifleştirici) ve ultrasonik karıştırmanın etkilerini ortaya çıkarmak için çalışmalar yapılmıştır.

Üretilen kompozit filmlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği(CV) ile, kristal yapıları XRD ile, yüzey morfolojileri ve içerik analizi SEM ve EDS ile incelenmiş, ayrıca mikrosertlik ve yüzey pürüzlülük ölçümleri de yapılmıştır. Elde edilen Ni-B/hBN kompozit kaplamaların % 3,5 NaCl içeren çözelti içerisinde, açık devre potansiyeli ve Tafel ekstrapolasyon metotlarıyla korozyon performansları incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda kompakt görümlü, ince kristalli bir yapı elde edildiği ve kompozit kaplamaların sertlik değerlerinin saf nikel göre artış gösterdiği belirlenmiştir. Kompozit kaplamaların korozyon dayanımlarının saf nikel ve Ni-B alaşımına göre daha iyi olduğu saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Elektrodepolama, Ni-B/hBN, korozyon, kompozit kaplamalar, alaşım kaplamalar.

ABSTRACT

PRODUCTION OF Ni-B/hBN COMPOSITE COATINGS BY ELECTRODEPOSITION AND INVESTIGATION OF ITS PROPERTIES

In this study Ni-B/hBN composite coatings have been produced using electrodeposition technique by reinforcing Ni-B matrix with hBN on st-37 low carbon steel. Also pure Ni and Ni-B alloy coatings was deposited electrochemically in order to make comparisons. The hBN average particle size that is used in coatings is 1 μ m and trimethylamine borane(TMAB) was used as source of boron. Primarily Ni-B alloy coatings was produced in different TMAB bath concentrations for investigate effect of TMAB amount. However, Ni-B/hBN composite films were obtained in plating baths with various hBN particles concentration to evaluate the influence of different hBN content. In addition to this, effect of surfactants and ultrasonic stirring to the composite films were investigated.

Electrochemical behaviors, crystal structures, surface morphologies and chemical composition of produced films analysed with cyclic voltametry (CV), XRD SEM and EDS, respectively. Also microhardness and surface roughness of the coatings were measured. Additionally corrosion resistance of the coatings was evaluated by open circuit potential and Tafel extrapolation methods in %3,5 w.t. NaCl solution. The results obtained in this study indicate that smooth, compact and fine grained composite deposits were produced and the microhardness values of composite coatings was higher than that of pure nickel coating. Besides, it was found that corrosion performances of the composite coatings better than pure nickel and Ni-B alloy coatings.

Key words: Electrodeposition, Ni-B/hBN, corrosion, composite coatings, alloy coatings.

TEŐEKKÖR

Tez alıŐmalarımın her aŐamasında bŸyŸk sabır, Ÿzveri, samimiyetle emek vererek beni yŸnlendiren, motive eden, çok kıymetli vakitlerini bana ayıran, akademik kariyerinde edindiği bilgi ve deneyimlerini bana aktarmak için elinden geleni yapan saygıdeğer danıŐman hocam Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN'a sonsuz minnet, saygı ve teŐekkŸrlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarımın çeşitli aşamalarında desteklerini benden esirgemeyen ve bana karşı bŸyŸk sabır gŸsteren Prof. Dr. EyŸp TEL, Yrd. Doç. Dr. Erdoğan KANCA, Prof. Dr. Mustafa ŸBEYLİ'ye ve akademisyenlik mesleğini seçmemde bŸyŸk payı olan Yrd. Doç. Dr. Kerimcan ÇELEBİ'ye teŐekkŸrlerimi sunarım.

Tezin kontrol edilmesi ve eksikliklerinin giderilmesi hususunda verdikleri destekden dolayı sayın jŸri Ÿyeleri Doç. Dr. BŸnyamin ŞAHİN ve Yrd. Doç Dr. Ali GŸNEN'e teŐekkŸrlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım sırasında gŸrŸŐlerinden yararlandığım araŐtırmalarım esnasında benden yardımlarını esirgemeyen Sayın ArŐ. GŸr. Ali TOZAR'a teŐekkŸrlerimi sunarım.

Hayatımın her alanında maddi-manevi her tŸrlŸ desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan eŐim ve aileme sonsuz teŐekkŸrlerimi bir borç bilirim.

Bu çalıŐmamın gerçekleŐmesinde sağladıkları maddi kaynaklardan dolayı MKŸ bilimsel araştırma projeleri(15438) komisyonuna teŐekkŸr ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM	17
3.1. Materyal	17
3.1.1. Nikel	17
3.1.2. Bor	17
3.1.3. Bor Nitrür	18
3.1.4. Nikel-Bor Alaşımı	20
3.1.5. Yumuşak Çelik	20
3.1.6. St-37 Çeliği	21
3.2. Yöntem	21
3.2.1. Elektro-Depolama: Elektrolitik Kaplamaların Üretimi	21
3.2.1.1. Elektro-Depolama Esasları	23
3.2.1.2. Bir Konsantrasyon Eğimi Altında İyonik Sürüklenme: Difüzyon	24
3.2.1.3. Bir Elektrik Alan Altında İyonik Sürüklenme: İletim	26
3.2.1.4. Akım Verimliliği	29
3.2.1.5. Akım Dağılımı	30
3.2.1.6. Diğer Potansiyel Etkiler	31
3.2.1.7. Sıcaklığın Etkisi	32
3.2.2. Elektro-Eşdepolama(Electro-Codeposition); Elektrolitik Kompozit Kaplamaların Üretimi	32
3.2.2.1. Banyo ve pH'ın Etkisi	37
3.2.2.2. Akım Yoğunluğunun ve Sıcaklığın Etkisi	39
3.2.2.3. İkinci Fazın Tipi, Konsantrasyonu, Biçimi ve Boyutu	42
3.2.2.4. Elektrolitin Karıştırılması	47
3.2.2.5. Elektrolit İçinde Bulunan Yüzey Aktifleştiricilerin Etkisi	54
3.2.2.6. Çözeltide Bulunan Katkı Maddeleri	55
3.2.3. Kompozit Kaplamaların Özellikleri ve Endüstriyel Kullanımları	56
3.2.3.1. Kendinden Yağlamalı Kaplamalar	57
3.2.3.2. Aşınmaya Dirençli Kaplamalar	58
3.2.3.3. Korozyon Dirençli Kaplamalar	60

3.2.3.4. Dispersiyonla Güçlendirilmiş Kaplamalar	61
3.2.3.5. Isıl İşlem Uygulanabilir Metal/Alaşım Kaplamalar	63
3.2.3.6. Çok Katmanlı Kompozit Kaplamalar	64
3.2.3.7. Medikal Kompozit Kaplamalar	65
3.2.3.8. Elektronik Endüstrisi İçin Kaplamalar	65
3.2.3.9. Nükleer Kaplamalar	65
3.2.3.10. Tekstil Makinelerinde Uygulamaları	66
3.2.4. Kullanılan Araç ve Gereçler	66
3.2.4.1. Potansiyostat/Galvanostat	66
3.2.4.2. Elektro-kimyasal Hücre.....	67
3.2.4.3. Dönüşümlü Voltametri(CV).....	68
3.2.4.4. Kronopotansiyometri.....	70
3.2.4.5. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi	70
3.2.4.6. X-ışını Kırınımı Yöntemi(XRD).....	72
3.2.4.7. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	73
3.2.4.8. Mikrosertlik Ölçümü	74
3.2.4.9. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri.....	74
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	75
4.1. Ni-B/hBN Kompozit Kaplamanın Depolanması ve Elektro-kimyasal Davranışlarının İncelenmesi	75
4.1.1. Depolama Banyolarının Dönüşümlü Voltametri(CV) Çalışmaları.....	77
4.1.1.1. St-37 Altlık Üzerine Nikel Sülfat Banyosunun Elektro-kimyasal Davranışlarının İncelenmesi.....	77
4.1.1.2. St-37 Altlık Üzerine Nikel Klorür Banyosunun Elektro-kimyasal Davranışlarının İncelenmesi.....	78
4.1.1.3. St-37 Altlık Üzerine Nikel Sülfat ve Nikel Klorür İçeren Banyonun Elektro-kimyasal Davranışlarının İncelenmesi.....	79
4.1.1.4. St-37 Altlık Üzerine Nikel Sülfat, Nikel Klorür ve TMAB İçeren Banyonun Elektro-kimyasal Davranışlarının İncelenmesi.....	80
4.1.1.5. TMAB Banyo Konsantrasyonunun Artırılmasının Elektro-kimyasal Davranışlara Etkisinin İncelenmesi	82
4.1.1.6. St-37 Altlık Üzerine Nikel Sülfat, Nikel Klorür, TMAB ve hBN(hegzagonal bor nitrür) İçeren Banyonun Elektro-kimyasal Davranışlarının İncelenmesi.....	86
4.1.1.7. Banyoya Eklenen Sürfaktantların ve Depolama Öncesi Ultrasonik Karıştırma İşleminin Elektro-kimyasal Davranışlara Etkisi	90
4.1.2. Elektro-kimyasal Depolama Çalışmaları	92
4.2. Elde Edilen Filmlerin XRD Analizleri	96
4.2.1. hBN Tozu XRD Analizi.....	96
4.2.2. Elektrodepolanmış Saf Nikel Filmin XRD Analizi.....	97
4.2.3. Elektrodepolanmış Ni-B Alaşım Filmlerin XRD Analizi.....	98

4.2.4. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin XRD Analizleri.....	104
4.2.4.1. hBN Parçacıkları Konsantrasyon Değişiminin XRD Analizleri.....	104
4.2.4.2. Ni-B/hBN Kompozit Filmlere Elektrolite Eklenen Sürfaktantların Etkisi.....	109
4.2.4.3. Ni-B/hBN Kompozit Filmlere Depolama Öncesi Ultrasonik Karıştırmanın Etkisi	114
4.3. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin SEM ve EDS Analizleri	123
4.3.1. Depolama Öncesi Ultrasonik Karıştırmanın Etkisinin SEM ve EDS Analizleri.....	127
4.3.2. Ni-B/hBN Kompozit Kaplamaların X-Işını Elementer Haritalama Analizi	131
4.4. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin Mikrosertlik Değerleri.....	135
4.5. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin Yüzey Pürüzlülük Değerleri.....	137
4.6. Elde Edilen Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin Korozyon Performansları	141
4.6.1. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin Açık Devre Potansiyeli Testleri.....	141
4.6.2. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin Potansiyodinamik Polarizasyon Testleri.....	144
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	149
KAYNAKLAR	153
ÖZGEÇMİŞ	166

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	Elektro-kimyasal bir hücre şeması (Morona, 2006).	23
Şekil 3.2.	Bir dış kaynaktan akımla beslenen elektro-kimyasal bir hücre şeması (Morona, 2006)	27
Şekil 3.3.	Tipik elektro-kaplanmış metal-altlık bölgeleri (Dini, 1993)	28
Şekil 3.4.	Elektro-eşdepolama prosesinin şematik görünümü (Low ve ark., 2006).	33
Şekil 3.5.	Parçacıkların elektrolitik eş-depolanması üzerine elektro-kaplama parametrelerinin genel etkileri (Celis ve ark., 1991)	36
Şekil 3.6.	Farklı akım yoğunluklarında elektro-depolanmış kompozit kaplamaların farklı yüzey morfolojilerinin şematik gösterimi. Yüksek depolama oranı (akım yoğunluğu) (a), (b) ve (c)'de görülmektedir. Düşük kaplama oranı (d), (e) ve (f)'de görülmektedir (Banovic ve ark., 1999).....	42
Şekil 3.7.	Kompozit kaplamaların tipik yüzey profili ; (a) iletken parçacıklar içeren, (b) iletken olmayan parçacıklar içeren (Foster ve Cameron, 1976)	43
Şekil 3.8.	Bakırla birlikte eş-depolanmış alümina parçacıklarının ağırlık yüzdesi üzerine dönme hızının etkisi (Buelens ve ark.,1983)	49
Şekil 3.9.	0.5 kA/m ² akım yoğunluğunda, elektrot dönme hızına karşı PS parçacıkları eşdepolama hacim oranı: (+) elektrolit içindeki PS parçacıkları hacim oranı 0.054 mol.kg/l ve yüzey aktifleştirici(cetylpyridinium chloride) konsantrasyonu 0.02 mol.kg/l; (□)elektrolit içindeki PS parçacıkları hacim oranı 0.02 mol.kg/l ve yüzey aktifleştirici(cetylpyridinium chloride) konsantrasyonu 0.2 mol.kg/l (Hovestad ve Janssen, 1995)	49
Şekil 3.10.	Çinko birikimin büyüme morfolojileri; (a) ara tip, (b) temel tip, (c) dikey tip. Siyah noktalar PS parçacıklarını temsil etmektedir (Hovestad ve Janssen, 1995).....	50
Şekil 3.11.	120 g/l parçacık konsantrasyonunda ve 3 farklı akım yoğunluğunda bakır-alümina elektro-eşdepolanması için parçacık eş-depolanma yüzdesine karşılık katot dönüş hızı grafiği(Stojak ve Talbot, 1999)	51
Şekil 3.12.	Elektro-depolama tekniğiyle yeni bir kompozit kaplama sistem tasarımı (Sombatsompop ve ark., 2004).	53
Şekil 3.13.	Ni-WC kompozit kaplamalarının depolama mekanizmasında, katotun kendi etrafında dönüşü ve anot etrafında dönüşü tekniklerinin, geleneksel elektro-eş-depolama kaplama tekniğiyle karşılaştırılması (Sombatsompop ve ark., 2004)	53
Şekil 3.14.	Elektro-kimyasal çalışmaların yapıldığı sistem	67
Şekil 3.15.	a) Elektrot tepkimesi ürününün b) elektrot tepkimesine giren maddenin yüzeye kuvvetli olarak tutunduğu zaman gözlenen dönüşümlü voltamogramlar (Öztekin, 2014).....	70
Şekil 3.16.	Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ve Tafel sabitleri (Tozar, 2012).	71

Şekil 3.17.	Numune yüzeyine gönderilen X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansımaları (Kahraman, 2010).	73
Şekil 4.1.	St-37 altlık için nikel sülfat banyosunun dönüşümlü voltametri grafiği.....	77
Şekil 4.2.	St-37 altlık için nikel klorür banyosunun dönüşümlü voltametri grafiği.....	78
Şekil 4.3.	St-37 altlık için nikel sülfat ve nikel klorür içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.....	79
Şekil 4.4.	St-37 altlık için nikel sülfat, nikel klorür ve TMAB içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.....	80
Şekil 4.5.	NiSO ₄ , NiCl ₂ , NiSO ₄ + NiCl ₂ ve NiSO ₄ + NiCl ₂ +TMAB içerikli banyoların CV grafiklerinin karşılaştırılması	81
Şekil 4.6.	St-37 altlık için nikel sülfat, nikel klorür ve 6g/l TMAB içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.....	82
Şekil 4.7.	St-37 altlık için nikel sülfat, nikel klorür ve 12g/l TMAB içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.....	83
Şekil 4.8.	St-37 altlık için nikel sülfat, nikel klorür ve 15 g/l TMAB içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.....	84
Şekil 4.9.	Farklı TMAB konsantrasyonlu banyolardan elde edilen CV grafiklerinin karşılaştırılması.....	85
Şekil 4.10.	St-37 altlık üzerine nikel sülfat, nikel klorür, TMAB ve 5g/l hBN içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.....	86
Şekil 4.11.	St-37 altlık üzerine nikel sülfat, nikel klorür, TMAB ve 10g/l hBN içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.....	87
Şekil 4.12.	St-37 altlık üzerine nikel sülfat, nikel klorür, TMAB ve 15g/l hBN içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.....	88
Şekil 4.13.	St-37 altlık üzerine nikel sülfat, nikel klorür, TMAB ve 20 g/l hBN içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.....	89
Şekil 4.14.	Farklı hBN konsantrasyonlu banyolardan elde edilen CV grafiklerinin karşılaştırılması.....	90
Şekil 4.15.	St-37 altlık üzerine a) 10g/l, b) 20 g/l hBN konsantrasyonunda surfaktant ilaveli ve ultrasonik karıştırmalı banyoların dönüşümlü voltametri grafikleri.....	91
Şekil 4.16.	Saf nikel ve 3, 9, 15 g/l TMAB içerikli banyolarda Ni-B alaşımı elektrodepolanmasına ait potansiyelin zamanla değişim grafiği.....	93
Şekil 4.17.	Saf nikel, Ni-B alaşımı ve 5, 10, 15, 20 g/l içerikli banyolarda Ni-B/hBN kompozit filmlerin elektrodepolanmasına ait potansiyelin zamanla değişim grafiği.....	94
Şekil 4.18.	Surfaktant ve ultrasonik karıştırmanın kronopotansiyometri grafikleri üzerine etkileri a) 5g/l, b) 10g/l, c) 20 g/l hBN banyo konsantrasyonlu.....	95
Şekil 4.19.	hBN tozuna ait XRD grafiği.....	96
Şekil 4.20.	Saf nikel filmine ait XRD grafiği.....	97

Şekil 4.21.	3 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD grafiği.....	98
Şekil 4.22.	6 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD grafiği.....	99
Şekil 4.23.	9 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD grafiği.....	100
Şekil 4.24.	12 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD grafiği.....	101
Şekil 4.25.	15 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD grafiği.....	102
Şekil 4.26.	Farklı TMAB içerikli banyolardan elde edilen Ni-B alaşım filmlerin XRD desenleri.....	103
Şekil 4.27.	Banyodaki TMAB konsantrasyonu değişiminin tane büyüklüğüne etkisi.....	104
Şekil 4.28.	5 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.	104
Şekil 4.29.	10 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.	105
Şekil 4.30.	15 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.	106
Şekil 4.31.	20 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.	107
Şekil 4.32.	Farklı hBN içerikli banyolardan elde edilen filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması.	108
Şekil 4.33.	Farklı hBN içerikli banyolarda elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin ortalama kristal tane büyüklükleri.	109
Şekil 4.34.	5 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.....	110
Şekil 4.35.	10 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.....	110
Şekil 4.36.	15 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.....	111
Şekil 4.37.	20 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.....	112
Şekil 4.38.	Surfaktant eklenmiş farklı hBN içerikli banyolardan elde edilen filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	113
Şekil 4.39.	Surfaktant eklenmiş farklı hBN içerikli banyolarda elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin ortalama kristal tane büyüklükleri.....	113
Şekil 4.40.	5 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.	114
Şekil 4.41.	5 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen kompozit Ni-B/hBN filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	115

Şekil 4.42.	10 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.	116
Şekil 4.43.	10 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması.	116
Şekil 4.44.	15 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.	117
Şekil 4.45.	15 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması.	118
Şekil 4.46.	20 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği.	118
Şekil 4.47.	20 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması.	119
Şekil 4.48.	Surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış farklı hBN içerikli banyolardan elde edilen filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması.	120
Şekil 4.49.	Surfaktant eklenmiş ve ultrasonik karıştırılmış farklı hBN içerikli banyolarda elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin ortalama kristal tane büyüklükleri.	121
Şekil 4.50.	Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin 10000(onbin) büyütmedeki SEM görüntüleri a) saf nikel, b) Ni-B, c) 5 g/l hBN, d) 10 g/l hBN, e) 15 g/l hBN, f) 20 g/l hBN (kompozit filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş, ultrasonik karıştırılmamıştır).	123
Şekil 4.51.	Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin 100000(yüzbin) büyütmedeki SEM görüntüleri a) saf nikel, b) Ni-B, c) 5 g/l hBN, d) 10 g/l hBN, e) 15 g/l hBN, f) 20 g/l hBN(kompozit filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş, ultrasonik karıştırılmamıştır).	124
Şekil 4.52.	Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin EDS içerik analizleri a) Ni-B, b) 5 g/l hBN, c) 10 g/l hBN, d) 15 g/l hBN, e) 20 g/l hBN(kompozit filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş, ultrasonik karıştırılmamıştır).....	126
Şekil 4.53.	Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin 10000(onbin) büyütmedeki SEM görüntüleri a) saf nikel, b) Ni-B, c) 5 g/l hBN, d) 10 g/l hBN, e) 15 g/l hBN, f) 20 g/l hBN(kompozit filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş ve ultrasonik karıştırılmıştır).	127
Şekil 4.54.	Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin 100000(yüzbin) büyütmedeki SEM görüntüleri a) saf nikel, b) Ni-B, c) 5 g/l hBN, d) 10 g/l hBN, e) 15 g/l hBN, f) 20 g/l hBN(kompozit	

	filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş ve ultrasonik karıştırılmıştır).	128
Şekil 4.55.	Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin EDS içerik analizleri a) 5 g/l hBN, b) 10 g/l hBN, c) 15 g/l hBN, d) 20 g/l hBN(kompozit filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş ve ultrasonik karıştırılmıştır).	129
Şekil 4.56.	Banyo hBN konsantrasyon değişimiyle kompozit kaplamadaki azot(N) içeriği değişiminin karşılaştırılması.....	130
Şekil 4.57.	Ni-B alaşımı kaplamanın X-ışını elementer haritası.....	131
Şekil 4.58.	Ni-B/hBN kompozit kaplamanın X-ışını elementer haritası(15 g/l hBN banyo konsantrasyonlu, surfaktant ilaveli, ultrasonik karıştırılmamış).	132
Şekil 4.59.	15 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin X-ışını elementer haritalarının karşılaştırılması, a) surfaktant ilaveli banyo, b) surfaktant ilaveli + ultrasonik karıştırılmış banyo.	132
Şekil 4.60.	Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında depolanan ultrasonik karıştırma işlemi uygulanmış numunelerin X-ışını elementer haritaları(Yukardan aşağıya sırasıyla; 5, 10, 15 ve 20 g/l hBN).....	134
Şekil 4.61.	Yüzeyde depolanmış hBN tanesi ve EDS içerik analizi(15 g/l hBN banyo konsantrasyonlu, surfaktant ilaveli, ultrasonik karıştırılmamış).	134
Şekil 4.62.	Banyodaki hBN konsantrasyonuna göre mikrosertlik değerleri.....	135
Şekil 4.63.	Elde edilen saf nikel filmin yüzey pürüzlülük ölçüm grafiği.	137
Şekil 4.64.	Elde edilen Ni-B alaşım filmin yüzey pürüzlülük ölçüm grafiği.....	137
Şekil 4.65.	5g/l hBN konsantrasyonlu banyodan elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmin yüzey pürüzlülük ölçüm grafiği.	138
Şekil 4.66.	10 g/l hBN konsantrasyonlu banyodan elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmin yüzey pürüzlülük ölçüm grafiği.	138
Şekil 4.67.	15 g/l hBN konsantrasyonlu banyodan elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmin yüzey pürüzlülük ölçüm grafiği.	138
Şekil 4.68.	20 g/l hBN konsantrasyonlu banyodan elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmin yüzey pürüzlülük ölçüm grafiği.	139
Şekil 4.69.	Farklı hBN içerikli banyolarda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmlerin Ra pürüzlülük değeri değişimi.	139
Şekil 4.70.	Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin açık devre potansiyel eğrileri.	141
Şekil 4.71.	10 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin açık devre potansiyellerinin karşılaştırılması.	143
Şekil 4.72.	Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin Tafel eğrileri.	144
Şekil 4.73.	Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin korozyon potansiyelleri.....	145

Şekil 4.74.	Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin korozyon akım değerleri.	146
Şekil 4.75.	Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin korozyon hızları.	147
Şekil 4.76.	10 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin Tafel eğrilerinin karşılaştırılması.	147

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	Elektro-depolamada metal dağılım ilişkileri (Dini, 1993)	21
Çizelge 3.2.	120 g/l konsantrasyonda, 1000 rpm hızında dönen silindir elektrot kullanarak, 20 mA/cm ² akım yoğunluğunda α -Al ₂ O ₃ 'ün eş-depolanması (Stojak ve Talbot, 2001).....	45
Çizelge 3.3.	Stankovic ve Gojo (1996)'nun araştırmalarında kullandıkları parçacık tipleri ve boyutları.....	47
Çizelge 4.1.	Banyo bileşenleri	75
Çizelge 4.2.	Operasyon parametreleri	76
Çizelge 4.3.	hBN tozu XRD deseninden elde edilen parametreler.....	96
Çizelge 4.4.	Saf nikel filmin XRD deseninden elde edilen parametreler	97
Çizelge 4.5.	3 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	98
Çizelge 4.6.	6 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	99
Çizelge 4.7.	9 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	100
Çizelge 4.8.	12 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	101
Çizelge 4.9.	15 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	102
Çizelge 4.10.	Ni-B alaşım filmlerin XRD parametreleri	103
Çizelge 4.11.	5 g/l hBN konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	105
Çizelge 4.12.	10 g/l hBN konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	105
Çizelge 4.13.	15 g/l hBN konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	106
Çizelge 4.14.	20 g/l hBN konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	107
Çizelge 4.15.	Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD parametreleri.....	108
Çizelge 4.16.	5 g/l hBN konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	109
Çizelge 4.17.	10 g/l hBN konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	111
Çizelge 4.18.	15 g/l hBN konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	112

Çizelge 4.19.	20 g/l hBN konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	112
Çizelge 4.20.	Surfaktantlı banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD parametreleri.....	113
Çizelge 4.21.	5 g/l hBN konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	115
Çizelge 4.22.	10 g/l hBN konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	116
Çizelge 4.23.	15 g/l hBN konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	117
Çizelge 4.24.	20 g/l hBN konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler	119
Çizelge 4.25.	Surfaktantlı ve ultrasonik karıştırılmış banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD parametreleri	120
Çizelge 4.26.	Ni, Ni-B, Ni-B/hBN kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri	139
Çizelge 4.27.	Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle belirlenmiş korozyon verileri.....	145
Çizelge 4.28.	10 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle belirlenmiş korozyon verileri	148

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angström
A	Amper
AC	Alternatif Akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Al	Alüminyum
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
B	Bor
B ₄ C	Bor karbür
B ₂ O ₃	Bor oksit
BaSO ₄	Baryum sülfat
°C	Santigrat derece
C	Karbon
Ce	Seryum
CeO ₂	Seryum oksit
Cm	santimetre
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cr ₃ C ₂	Krom karbür
Cu	Bakır
CTAB	Setil trimetil amonyum bromid
CV	Dönüşümlü voltametri
DC	Doğru akım
dm	desimetre
DMAB	Dimetilamin boran kompleks
E _{kor}	Korozyon potansiyeli
EDAX	Enerji dispersiv X-ışını analizi
EDX	Enerji dispersiv X-ışını analizi
EDS	Enerji dispersiv X-ışını analizi
Fe	Demir
FWHM	Pik yarı maksimumdaki genişliği
GPa	Gigapaskal
gr	gram
H	Hidrojen
hBN	Hegzagonal bor nitrür
HA	Hidroksiapatit
H ₃ BO ₃	Borik asit
HCl	Hidroklorik asit
Hz	Hertz
Hv	Vickers sertlik birimi
I _{kor}	Korozyon akımı
K	Kelvin
kBN	Kübik bor nitrür
KCl	Potasyum klorür
Kgf	Kilogram kuvvet
Lt	Litre

m	Metre
mA	Miliamper
Mg ₃ B ₂	Magnezyum borid
mm	Milimetre
Mn	Mangan
MPa	Megapaskal
MoS ₂	Molibden disülfid
mV	Milivolt
MoS ₂	Molibden oksit
N	Azot
Na ₂ B ₁₀ H ₁₀	Sodyum dekahidroklodekaborat
NaCl	Sodyum klorür
NH ₄	Amonyum
Ni	Nikel
Ni ₂ B	Nikel borid
Ni-B	Nikel bor
Ni-B/hBN	Nikel bor hegzagonal bor nitrid
NiCl	Nikel klorür
nm	Nanometre
NiSO ₄	Nikel sülfat
O	Oksijen
OH	Hidroksit
P	Fosfor
PC	Puls akım
PCZ	Sıfır yük noktası
Pd	Paladyum
pH	Asitlik bazlık derecesi
PS	Polistiren
Pt	Platin
PTFE	Teflon
Pu	Plutonyum
Ra	Pürüzlülük parametresi(Aritmetik ortalama)
Rz	Pürüzlülük parametresi(en büyük yükseklik)
Rb	Rubinyum
s	Saniye
S	Kükürt
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SDS	Sodyum dodesil sülfat
Si	Silisyum
SiC	Silisyum karbür
Si ₃ N ₄	Silisyum nitrid
SiO ₂	Silisyum dioksit
Sm ₂ O ₃	Samaryum oksit
Ti	Titanyum
TiB ₂	Titanyum borür
Tl	Talyum
TiN	Titanyum nitrid
TiO ₂	Titanyum dioksit

TMAB	Trimetilamin boran kompleks
UO ₂	Uranyum dioksit
V	Volt
V ₂ O ₅	Vanadyum oksit
W	Tungsten
WC	Tungsten karbür
WS ₂	Tungsten sülfid
XRD	X-ışını kırınımı
Zn	Çinko
Zr	Zirkonyum
ZrC	Zirkonyum karbür
ZrO ₂	Zirkonyum oksit
µA	Mikroamper
µm	Mikrometre

1. GİRİŞ

Endüstriyel tesislerde kullanılan makine elemanları yüksek korozyon ve aşınmaya maruz kalırlar. Bunların zararlı etkilerinden dolayı metalik yüzeylerde kademeli bir aşınma meydana gelir ki buda işletme veriminde kayıplara ve bazen de fabrika duruşlarına sebep olur. Aşınma ve korozyonun (tribokorozyon) bileşik etkisi bu her iki etkinin ayrı ayrı yapacağından çok daha şiddetlidir. Bu bileşik etki madencilik, kimyasal imalat, kâğıt üretimi ve enerji üretimi gibi çeşitli endüstriler için şiddetli zarara neden olur (ASM,2001). Pek çok uygulamada kullanılan malzemenin yüzeyi, güçlü mekanik kuvvetlerin ve ortamdaki çözücülerin saldırısına maruz kalır. Bu durumlarda malzemenin tamamının özelliklerini iyileştirmek yerine yüzey özelliklerinin modifiye edilmesi soruna daha ekonomik ve pratik bir yaklaşım getirir. Malzemenin yüzey özellikleri (sertlik, aşınma, abrazyon ve korozyon) karbürleme, nitrüleme, karbonitrüleme, alevle sertleştirme, lazerle sertleştirme, indüksiyonla sertleştirme, iç oksidasyon, kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme, elektro-kimyasal kaplama gibi pek çok teknikle başarıyla iyileştirilebilir (Shakoor ve ark.,2014a).

Elektro-kaplama elektrik akımıyla bir yüzey üzerine genellikle metal ya da alaşımların, yoğun, üniform ve adherent(yapışkan) bir şekilde kaplandığı bir elektro-depolama prosesidir (Kanani, 2004). Elektro-kaplama yüzey bitirme ve mikrofabrikasyon için geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bilim ve teknolojideki gelişmeler kaplama performansının daha üst seviyelere çıkarılması gereksinimini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca kompozit kaplamaların mükemmel fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı, eş-depolama (co-deposition) tekniği kaplamaların performanslarının geliştirilmesi için en etkili yollardan biri olarak göz önüne alınabilir (Hou, 2011). Elektro-eşdepolama metodu, hızlı olması, düşük maliyeti, kolay üretilebilirliği, daha kompakt yapılar elde edilmesi, yüksek saflığı, üretim parametrelerinin geniş bir aralıkta kontrol edilebilmesi, ısıl işleme gerek olmaması, tekrar üretilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı kompozit kaplamaları üretmek için tercih edilen bir metottur (Koch, 2007).

Araştırmacılar tarafından geleneksel malzemelere alternatif malzemeler üretmek ve bu malzemelerin performanslarını geliştirmek için sürekli bir çaba sarf edilmektedir. Bu çabalar kompozit sistemlerin gelişmesine katkıda bulunmuştur. Kompozit

malzemeler iyi tanımlanmış ara yüzeylere sahip, en az bir tanesi bir, iki veya 3 boyutlu yapıda olan, bir ya da daha fazla farklı maddeden oluşan malzemeler olarak bilinir. Genelde bir malzeme sürekli matris formunda iken, diğerleri ise güçlendirme sağlayan takviye elemanlarıdır. Kompoziti oluşturan malzemeler kimyasal açıdan inert olmalıdır, ta ki ısı işlem neticesinde bileşenlerden biri eriyip sıvı hale gelene kadar, aralarında kimyasal reaksiyon gerçekleşmemelidir. Ancak, takviye ve matris ara yüzeyinde bağlanmayı artırmak için meydana gelen küçük miktardaki difüzyon istisnai bir durumdur. Metalik matris içine parçacıkların eş-depolanması, eşsiz özelliklere sahip kompozit malzemelerin geniş bir ürün yelpazesinde üretilmesine imkân verir. Metal matrisli kompozitler ticari açıdan mühendislik malzemelerine uygulanabilir duruma gelmiştir. Bu kompozitler geleneksel monolitik alaşımlarla karşılaştırıldığında pek çok avantaja sahiptir. Metal matrisli kompozitlerde metal ana fazdır, yani sürekli fazdır, birçok metal veya alaşımlar olabilmektedir (örneğin Ni, Si, Al, Ti, Zr, W, B, Ni-Co, Ni-Cr, Ni-B, Ni-Zn vb.) ve ikinci fazda takviye elemanıdır (örneğin oksitler, karbürler, nitrürler gibi). Kompozit kaplamalar, korozyon çevrelere maruz kalan otomotiv parçalarını koruma amaçlı kullanılmaktadır. Son zamanlarda bu kaplamalar, gelişmiş mekanik, manyetik, yüksek sıcaklık, optik ve mükemmel katalitik özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Metal matrisli nano-kompozitler hafiflik, elektrik ve ısı iletkenliklerinin yanında, yüksek mekanik özellikleri ve iyi fiziksel davranışlarından dolayı uzay, otomotiv ve askeri endüstrilerde geniş uygulama alanları bulmuştur. Bileşenlerin aşınma ve korozyon direnci koruyucu kaplamalarla geliştirilebilir (Singh V. ve Singh D., 2014).

Kompozit kaplama ilk örnekleri 1928 yılında Amerika'da bir otomotiv yatağı için Cu-grafit kaplama çalışması üzerine yapılmıştır (Roos ve ark., 1990). Kompozit kaplamalar asıl gelişimini, yapılması mümkün olan kaplama çeşitliliğinin fazla olmasından dolayı, uzay ve otomotiv mühendisliğinde taleplerin artışıyla birlikte aşınma dirençli kaplamaların araştırılmasına olan ilgi sebebiyle 1960 ve 1970'li yıllarda Avrupa'da göstermiştir (Helle ve Walsh, 1997). Bu zaman periyodundaki literatürde yer alan çalışmaların çoğu faydalı mühendislik metal matrisleri içinde sert seramik parçacıklar kullanıldığı yayınlardır. Kompozit kaplama için önemli bir örnek Wankel motorlarının rotor uçları ve pistonlu otomotiv motorlarının silindir iç yüzeyleri için Ni-SiC kompozit kaplamanın önce kısmen BMW, daha sonra ise Porsche tarafından

geliştirilmiş olmasıdır. 1970’li yıllarda yağlama ve korozyondan korunma amaçlı Al_2O_3 (alümina), grafit ve PTFE (teflon) gibi polimerleri içeren çok çeşitli Ni kaplamalara ilgi olduğu görülmektedir (Walsh ve Leon, 2014).

Ni-B kaplamalar yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve iyi anti korozyon özelliklerine sahiptir. Ayrıca, Ni-B kaplamalar maliyet etkinliği, kalınlık üniformluğu, yağlayıcılık, iyi tokluk, mükemmel lehimlenebilirlik, iyi elektriksel özellikler, antibakteriyel özellikler, olağanüstü elektro-manyetik özellikler, düşük porozite ve yüksek yapışma gibi özelliklerle de karakterize edilmektedir. Ni-B kaplamalar otomotiv, uzay, nükleer, petrokimya, bilgisayar, elektronik, plastik, optik, tekstil, kağıt, gıda ve matbaa endüstrilerinde kullanılmaktadır (Shakoor ve ark., 2014b). Bununla birlikte yeni gelişmeler ve daha zorlu gereksinimler bu özelliklerin daha ileri seviyeye geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Alaşım kaplamalardan daha üstün özellikler elde edebilmek ancak bir takviye fazı ile güçlendirerek, kompozit kaplamalar elde edilmesiyle mümkün olabilmektedir. Bu çalışmada Ni-B alaşım kaplamanın özellikleri, hegzogonal bor nitrür (hBN) seramiği ile takviye edilerek güçlendirilmiştir. hBN yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme, iyi termal şok direnci, yüksek elektriksel direnç, düşük dielektrik sabiti, zehirli olmayan, kolay işlenebilir, aşındırıcı olmayan, yağlayıcı, kimyasal olarak inert, anti-korozyon ve pek çok metal tarafından ıslatılmama gibi özelliklere sahip bir inorganik malzemedir (Ertuğ, 2013). Bor nitrür, grafitte çok benzer altıgen (hBN) yapıda tabakalar halinde veya kübik yapıda (kBN) elmasa çok yakın özelliklerde bulunabilir. hBN havada $1000^{\circ}C$ ’ye kadar kararlıdır, indirgen koşullarda ve inert atmosferlerde çok yüksek sıcaklıklara (argon gaz atmosferinde $2200^{\circ}C$, nitrojen ortamında $2400^{\circ}C$ ’ye) kadar kullanılabilir. Üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle elektriksel yalıtkan malzemeleri, kroze ve tepkime kapları, yüksek sıcaklık buharlaştırma kapları ve özel seramiklerin üretiminde endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Ayrıca toz hBN makyaj malzemelerinde dolgu malzemesi olarak kullanım alanı bulmuştur (Kumashiro, 2000; Lipp, 1989).

Bu çalışma kapsamında Ni-B alaşımı hBN ile takviye edilerek, çelik altlık üzerine elektro-kimyasal depolama yöntemi ile kompozit kaplama şeklinde biriktirilmiş ve bu kaplamanın kristal yapısı, sertlik ve korozyon performansı gibi özellikleri incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Shakoor ve ark. (2014c), yaptıkları çalışmada çelik altlık üzerine Ni-B-Al₂O₃ kompozit kaplamasını elektrodopolama yoluyla elde ettiler. 50 mA/cm² akım yoğunluğunda Watts tipi nikel banyosunda ve bor kaynağı olarak dimetilamin boran kompleksi (DMAB) kullanarak, Ni-B alaşımı matrisine Al₂O₃ parçacıkları takviye ederek eş-depolamışlardır. Elde ettikleri kaplamanın % 91.878 Ni, % 6.512 B ve %1.61 Al₂O₃ kimyasal kompozisyonun sahip olduğunu raporlamışlardır. Al₂O₃ parçacıkları kimyasal kompozisyonda, metalik parlaklıkta, yüzey pürüzlülüğünde ve kristal yapıda değişime neden olmuştur. Kompozit kaplamada yüzey görünümü ve yüzey pürüzlülüğü Ni-B alaşım kaplamaya göre çok daha kompakt ve pürüzsüz olarak elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen kompozit kaplamada, Ni-B alaşımına göre, sertlikte yüksek derecede iyileşme ve korozyon dayanımında iyi derecede iyileşme elde edilmiştir.

Krishnaveni ve ark. (2008), elektro-depolama tekniğiyle Ni-B-Si₃N₄ kompozit kaplaması elde etmişlerdir. Kaplama Watts tipi nikel banyosunda hazırlanmış ve bor kaynağı olarak DMAB kullanılmıştır. Çelik altlık üzerine depolanan kompozit kaplamada değişik Si₃N₄ banyo konsantrasyonları ve farklı akım yoğunluklarında elde edilen ince filmler neticesinde, 50 gr/lt Si₃N₄ konsantrasyonunda ve 1 A/dm² akım yoğunluğunda maksimum Si₃N₄ oranı elde edilmiştir ve bu değer % 8 civarlarındadır. Si₃N₄ oranı arttıkça metalik parlaklık azalmış ve yüzey pürüzlülüğü artmıştır, Si₃N₄ parçacıkları final kaplamanın kimyasal kompozisyonunu etkilemiştir. Ayrıca Si₃N₄ mikrosertlikte artışa sebep olmuştur (Ni-B ve Ni-B-Si₃N₄ mikrosertlik değerleri sırasıyla 609±15 ve 640±16 HV_{0.1}). EDX desenlerinde ve X ışını element haritasında elde edilen verilere göre Si₃N₄ parçacıklarının üniform bir dağılım gösterdiği belirtilmiştir.

Wang ve ark. (2014), nano boyutta TiO₂ takviyeli, Ni-B matrisli kompozit kaplamayı yine çelik altlık üzerine elektro-eşdepolama (electro-codeposition) metoduyla üretmişlerdir. Bor kaynağı olarak DMAB kullanılmış ve Watts tipi nikel banyosunda, pH 3.5, akım yoğunluğu 50 mA/cm², kaplama süresi 30dk, karıştırma hızı 400 rpm ve sıcaklık 45±1 °C parametreleriyle kaplama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Saf nikel için mikrosertlik değeri ~350 HV₂₀₀, Ni-B için ~677 HV₂₀₀'dir ve TiO₂ takviyesiyle birlikte bu değer ~1061 HV₂₀₀ değerine yükselmiştir. Ayrıca TiO₂ takviyesi

aşınma direncinde çok ciddi derecede iyileşme sağlamıştır. TiO₂ nano partiküllerinin kaplama içinde üniform bir şekilde dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir, bunun sonucunda ise daha kompakt ve ince taneli bir yapı elde edilmiştir. Korozyon direncinde ise Ni kaplamaya göre kötü, ama Ni-B kaplamaya göre ise iyileşme gözlenmiştir.

Ogihara ve ark. (2014), elektro-depolama tekniğiyle Ni-B/SiC kompozit kaplamasını bakır altlık üzerine eş-depolamışlardır. Watts tipi nikel banyosunda, bor kaynağı olarak 3 gr/lt trimetilemin boran (TMAB) ve ayrıca surfaktant olarak 1gr/lt sodyum dodesil sülfat kullanmışlardır. Banyo sıcaklığı 100°C ve pH değeri 3.5'tir. Bu çalışmada SiC'ün banyodaki parçacık konsantrasyonu (0-8 gr/lt), parçacık boyutu (0.27, 1.0 ve 10-20 µm), ısıl işlem ile akım yoğunluğunun (0.5-4 A/dm²) kaplamanın özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Üretilen filmlerin kesit incelemelerinde en iyi dağılımın ortalama 1 µm toz boyutuna sahip SiC parçacıklarında elde edildiği anlaşılmıştır, 0.27µm toz boyutunda ise topaklanma problemlerinden dolayı dağılım kötü yönde etkilenmiştir. 10-20 µm toz boyutunda parçacıkların çok büyük olmasından dolayı eş-depolanma çok sınırlı düzeyde kalmıştır. Kaplamanın XRD incelemeleri sonucunda, ısıl işlemden önce amorf bir yapıya sahip olduğu, ısıl işlemden sonra ise kristalizasyonun gerçekleştiği anlaşılmıştır. Elde edilen Ni-B/SiC kompozit filmler mükemmel mekanik özellikler (sertlik ve aşınma direnci) sergilemiştir. Kompozit kaplamanın sertliği ısıl işlemden önce 845 Hv, ısıl işlemden sonra ise 1499 Hv olarak ölçülmüştür. Akım yoğunluğu 1 A/dm² değerinden sonra SiC içeriğinde ve kaplama sertliğinde azalmaya sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Ogihara ve ark. (2012), Ni-B alaşımı matrisine, farklı boyutlarda elmas parçacıklarını takviye ederek, parçacık boyutunun kompozit kaplamanın sertliği üzerine etkisini incelemişlerdir. Farklı parçacık boyutlarının (0.1, 1.9, 3.5, 6.5 ve 9.2 µm) yanı sıra, farklı parçacık konsantrasyonları (5-50 gr/lt) ve farklı akım yoğunluklarının (0.35-10 A/dm²) etkilerini araştırmışlardır. Geleneksel Watts nikel banyosunda bor kaynağı olarak trimetilamin boran (TMAB) kullanmışlardır ve banyo sıcaklığı 100°C, pH değeri 3.5'tir. Banyo elmas konsantrasyonu 25 gr/lt civarlarına kadar sertlikte artış olmuş, fakat bu değerden daha yukarıda filmin sertlik değeri düşüşe geçmiştir. Akım yoğunluğundaki artış ise sertliği olumsuz yönde etkilemiştir, 1 A/dm² değerinden sonra sertlikte düşüş eğilimi ortaya çıkmıştır. Elde edilen kompozit kaplamada, en yüksek

elmas içerik yüzdesinde ve en büyük elmas parçacık boyutunda en yüksek sertlik elde edilmiştir. 3000 Hv gibi çok yüksek bir sertlik değerine ulaşılmıştır. Ayrıca filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde parçacıkların üniform bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Elmas parçacık boyutunun artışıyla kaplamanın yüzey pürüzlülüğü artış göstermiş ve aynı zamanda aşınma direncide yükselmiştir.

Shakoor ve ark. (2014a), Ni-B-CeO₂ kompozit kaplamasını düşük karbonlu çelik altlık üzerine Watts tipi kaplama banyosunda depoladıkları çalışmalarında bor kaynağı olarak 3 gr/lt DMAB kullanmış, CeO₂ banyo konsantrasyonu 15 gr/lt seçilmiş, banyo sıcaklığı 43°C ve pH değeride 4 olarak ayarlanmıştır. Elde edilen kompozit filmin kompozisyonu ağırlıkça Ni %88.66, B %6.54 ve CeO₂ %4.79 olarak tespit edilmiştir. XRD grafikleri incelendiğinde, Ni-B alaşımına ait desenden amorf bir yapının hâkim olduğundan söz edilebilir, bununla birlikte CeO₂ parçacıklarının eş-depolanmasıyla yapı kristalli bir yapıya dönüşmüştür, parçacıklar tanecik yapısını etkilemiştir. CeO₂ parçacıklarının Ni-B matrisine eklenmesi, kimyasal kompozisyonda, metalik parlaklıkta, tane yapısında ve yüzey pürüzlülüğünde değişime sebep olmuştur. Ayrıca CeO₂ parçacıkları kaplamanın sertlik ve elastik modül gibi mekanik özelliklerini iyi derecede geliştirmiştir. Elde edilen verilere göre Ni-B kaplamanın sertlik değeri 11 GPa, Ni-B-CeO₂ kompozit kaplamanın sertliği 37 GPa'dır, ayrıca elastik modül ise Ni-B için 120 GPa iken Ni-B-CeO₂ için 180 GPa civarı ölçülmüştür. Korozyon özelliklerinde ise normal bir iyileşme gözlenmiştir.

Shakoor ve ark. (2015), ZrO₂ parçacıklarını elektro-eşdepolama yoluyla Ni-B matrisine takviye ederek, çelik altlık üzerine kaplamışlardır. Watts tipi nikel banyosunda bor kaynağı olarak DMAB kullanmışlardır. Çalışmada ZrO₂ banyo konsantrasyonu 15 gr/lt olarak ayarlanmıştır. Akım yoğunluğu 50 mA/cm² ve depolama zamanı 60 dk'dır. Elde edilen kompozit filmin içerik yüzdesi, Ni %90.81, B %1.952 ve ZrO₂ %7.238 olarak belirlenmiştir. Elde edilen XRD desenlerine göre Ni-B kaplamada amorf bir yapı hâkimken, Ni-B-ZrO₂ kompozit kaplamada daha kristalli bir yapı söz konusudur. Filmlerin SEM ve AFM incelemelerinde ise ZrO₂ parçacıklarının üniform bir dağılım gösterdiği ve Ni-B alaşım kaplamaya göre daha pürüzlü bir yüzey elde edildiği görülmektedir. ZrO₂ takviyesi nihai kaplamayı ciddi bir şekilde etkilemiştir ve kimyasal kompozisyonu, kristal yapısı, yüzey pürüzlülüğü ve termal özellikleri büyük

ölçüde değişmiştir. Ayrıca ZrO_2 takviyesiyle kaplamanın korozyon davranışında iyileşme sağlanmıştır.

Pompei ve ark. (2008), elektro-depolama metoduyla, sülfamat banyosunda, 0-10 gr/lt hBN konsantrasyonlarında ve 0.5µm boyutunda hBN parçacıkları kullanarak, pirinç altlık üzerine Ni-hBN kompozit kaplamasını depolamışlardır. Depolama akım yoğunluğu 50 mA/cm², depolama süresi 50 dk ve banyo pH değeri 4 olarak ayarlanmıştır. Ayrıca banyoda hBN parçacıkları süspanse edebilmek için surfaktant kullanmışlardır. Elde edilen kaplamanın XRD desenlerinde ana hBN piki 27 derece civarlarında görünmektedir. SEM görüntülerinde banyodaki parçacık konsantrasyonu arttıkça kaplamadaki parçacık miktarında artış gösterdiği net bir şekilde görülebilmektedir. Saf nikel kaplamanın surfaktantsız halinin mikrosertliği 280 Hv civarında iken banyoya surfaktant ilavesi ile bu değer 400 Hv civarlarına yükselmiştir. hBN ilavesi ise sertlik değerinin 500 Hv değerine yükselmesini sağlamıştır. Ayrıca hBN takviyesi aşınma dayanımını artırmış ve sürtünme katsayısını düşürmüştür. hBN parçacıkları takviyesiyle tane boyutunda da küçülme gerçekleşmiştir.

Tripathi ve ark. (2013), Ni-Fe alaşımı matrisine, hBN parçacıklarını takviye ederek, bakır altlık üzerine elektro-depolama metoduyla kompozit kaplama elde ettiler. Ortalama hBN parçacık toz boyutu 1 µm, banyo sıcaklığı 45°C±0.5 ve banyo karıştırma 700 rpm'dir ve sulu olmayan bir banyoda kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada akım yoğunluğu (0.5-3 A/dm²) ve hBN konsantrasyonunun (5-20 g/l) kaplama yapısı üzerine etkileri incelenmiştir. hBN konsantrasyonu 5 g/l'den 20 g/l'ye yükselttilirken, kaplama içindeki hBN yüzdesi ise % 7.2'den % 24'e yükselmiştir. Akım yoğunluğu 1.5 A/dm² değerine ulaştığında kompozit kaplamadaki hBN içeriği maksimum değerine ulaşmıştır (ağ. %24), bu değerden daha yüksek akım yoğunluğu değerlerinde ise hBN içerik yüzdesinde keskin bir düşüş gerçekleşmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde gözenekli olmayan, üniform dağılımlı bir yapı elde edilmiştir. Elde edilen XRD desenlerinde özellikle 300°C ısı işlem uygulanan numunede ana hBN piki net bir şekilde görülebilmektedir. Kompozit kaplamanın ortalama kristal tane büyüklüğü 4-13 nm olarak hesaplanmıştır ve akım yoğunluğu arttıkça tane büyüklüğü azalmaktadır. hBN parçacıkları kaplama sertliğinde artışa sebep

olmuştur ve mikrosertlik maksimum değerini 1.25 A/dm^2 değerinde almıştır. Ayrıca akım yoğunluğu arttıkça Fe içerik yüzdesi azalmıştır.

Gyawali ve ark. (2014), nikel sülfamat elektrolitik banyosunda 10 g/l SiC konsantrasyonunda ve 10 g/l hBN konsantrasyonunda, bakır altlık üzerine elektrodepolama metoduyla Ni-SiC-hBN kompozit kaplaması elde etmişlerdir. Banyo sıcaklığı 50°C , pH değeri 4, akım yoğunluğu 60 mA/cm^2 ve depolama süresi 60dk olarak belirlenmiştir. Farklı oranlarda sodyum dodesil sülfat (SDS) ve setiltrimetil amonyum bromid (CTAB) yüzey aktifleştirici maddeler kullanarak, kompozit kaplamanın yapısına etkilerini araştırmışlardır. XRD desenleri incelendiğinde sadece SC-5 isimli numunede (0.1 g/l SDS ve 0.5 g/l CTAB) çok zayıf SiC ve hBN pikleri görülebilmektedir. Ayrıca en yüksek sertlik yine SC-5 isimli numunede elde edilmiştir ve değeri 480 Hv civarındadır. Elde edilen numunelerde SiC ve hBN takviyesiyle mikrosertlik ve tribolojik özelliklerde iyileşme sağlanmıştır.

Shahri ve ark. (2012), bir klorit elektrolitinde, bakır altlık üzerine, puls elektrodepolama tekniğini kullanarak, kobalt metal matrisine ortalama 70 nm toz boyutunda hBN parçacıklarını takviye ederek nanokompozit kaplama elde etmişlerdir ve bu kaplamayı yapısal ve tribolojik özellikleri açısından incelemişlerdir. Parçacık konsantrasyonu $5\text{-}20 \text{ g/l}$ arasında, akım yoğunluğu ise $50\text{-}200 \text{ mA/cm}^2$ aralığında çalışmışlardır. Çalışmanın sonuçlarını bakıldığında, saf kobaltla karşılaştırıldığında, daha yüksek sertlik ve aşınma direnci ile daha düşük sürtünme katsayısı elde etmişlerdir. En uygun parçacık konsantrasyonu 5 g/l , en uygun akım yoğunluğu ise 100 mA/cm^2 olarak elde edilmiştir. En yüksek hBN içeriği ($\sim 4\%$) ve en yüksek mikrosertlik değeri ($\sim 450 \text{ Hv}$) 100 mA/cm^2 değerine elde edilmiştir. Tane büyüklüğü ve akım yoğunluğu ilişkisi incelendiğinde, 100 mA/cm^2 değerine kadar tane büyüklüğü 19 nm 'den 15 nm 'ye düşüş göstermiştir, bu değerden daha yüksek akım yoğunluklarında tane büyüklüğü tekrar yükselmeye başlamakta ve 200 mA/cm^2 değerinde 27 nm değerini almaktadır. Banyodaki hBN konsantrasyonunun etkisine baktığımızda kaplamadaki hBN içerik yüzdesi maksimum değerini 20 g/l 'de almaktadır, ama 10 g/l 'den sonra değer çok fazla yükselmemektedir. Ortalama tane büyüklüğü ise 5 g/l 'den sonra sabit kalmaktadır. Mikro sertlik değeri ise 5 g/l 'den sonra düşüş göstermektedir.

Sangeetha ve ark. (2015), Ni-W/hBN nanokompozit kaplamasını, doğru akım (DC) ve puls akım (PC) kullanarak, elektro-depolama yoluyla yumuşak çelik üzerinde başarılı bir şekilde elde etmişlerdir. Topaklanmayı önlemek ve hBN parçacıklarının çözelti içinde süspanse edebilmek için surfaktant olarak CTAB kullanmışlardır. Elektro-kaplama nikel sülfat elektrolitik banyosunda 2-8 g/l hBN nano toz konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Kaplama banyosundaki hBN içeriğinin artışıyla birlikte tribolojik özelliklerde ve korozyon direncinde iyileşme elde etmişlerdir. Eş-depolanmış (co-deposited) hBN nano partikülleri üniform bir şekilde Ni-W alaşım matrisi içinde dağılım göstermişlerdir. Puls akımlı nanokompozit kaplamalarda, doğru akıma göre, daha üniform yüzey, daha yüksek sertlik ve mükemmel korozyon direnci elde edilmiştir. En yüksek eş-depolanmış hBN içeriği 1.2 A/dm² akım yoğunluğunda ve 6 g/l hBN konsantrasyonunda elde edilmiştir. XRD desenleri incelendiğinde yaklaşık 27 derece civarlarında hem DC hemde PC'de hBN pikleri zayıfta olsa görülebilmektedir. Mikrosertlik en yüksek değerini 6g/l hBN konsantrasyonunda almıştır ve daha sonra düşüşe geçmiştir. En düşük sürtünme katsayısı değeri, en iyi korozyon performansı yine 6g/l hBN konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Bakhit ve ark. (2014), çökeltme eş-depolanması tekniği kullanılarak, Watts banyosunda elde edilen Ni-Co alaşım ve Ni-Co/SiC nanokompozit kaplamaların korozyon davranışlarını incelemişlerdir. SiC ortalama toz boyutu 20 nm'dir ve surfaktant olarak SDS kullanmışlardır. SiC banyo konsantrasyonu 0-20 g/l arasında çalışmışlardır ve en yüksek eş-depolanmış SiC miktarını (%8.1), 3 A/dm² akım yoğunluğunda ve 5 g/l parçacık konsantrasyonu değerlerinde elde etmişlerdir. Bütün akım yoğunluk değerlerinde 5g/l SiC konsantrasyonundan daha yüksek değerlerde kaplamadaki SiC içerik yüzdesi düşüşe geçmiştir. Ni-Co/SiC nano kompozit kaplamasının korozyon direnci, Ni-Co alaşım kaplamanın korozyon direnciyle karşılaştırıldığında daha yüksek dayanım elde edilmiştir.

Arai ve ark. (2010), amorf yapıda bor parçacıkları ile takviye edilmiş Ni-B alaşım matrisli kompozit kaplamayı, elektro-depolama yoluyla elde etmişlerdir ve daha sonra ısı işleme tabi tutmuşlardır. Watts tipi nikel banyosunda bor kaynağı olarak TMAB kullanmışlardır ve amorf bor tozu ortalama boyutu 800nm civarındadır. Kompozit kaplamanın kompozisyonu, mikroyapısı ve sertliğini incelemişlerdir.

Banyodaki bor parçacıkları konsantrasyonu artışıyla, kompozit kaplamadaki eş-depolanmış bor parçacık miktarı da artış göstermiştir, bununla birlikte akım yoğunluğunun azalmasıyla da eş-depolanmış bor içeriği artış göstermiştir ve %34.3'lük değerle maksimum değerine ulaşmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde bor parçacıklarının homojen bir şekilde kompozit film içine dağıldığı gözlemlenmektedir. Filmin XRD desenleri incelendiğinde 44 derece civarında geniş bir nikel piki gözlemlenmektedir ve bor içeriğinin artmasıyla bu pik git gide genişlemektedir. Kristal yapının amorf özelliğinde olduğu XRD grafiklerinden açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca kompozit filmlere 200, 300, 400, 500, 600°C'de ısıtılma işlemi uygulanmış ve XRD desenleri tekrar elde edilmiştir. Isıtılma işleminden sonra yapı kristalli bir yapıya dönüşmüştür ve Ni, Ni₃B ve Ni₂B fazlarından oluşmaktadır. Isıtılma işleminden önceki kompozit filmin sertliği Ni-B alaşımından daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bekish ve ark. (2009), nikel kaplama banyosunda bor kaynağı olarak sodyum dekahidroklodekaborat (Na₂B₁₀H₁₀) kullanarak, elektro-depolama yöntemiyle, bor içeriği % 4 ile % 28 arasında değişen, Ni-B alaşım kaplamaları bakır altlık üzerine elde ettiler. Watts tipi nikel banyosunda akım yoğunluğu 20 mA/cm², banyo sıcaklığı 30°C ve banyo pH değeri 4.5 olarak ayarlanmıştır. Na₂B₁₀H₁₀ konsantrasyonu arttıkça filmdeki %B içeriği de artmıştır, 20 g/l değerinde %28 B içerik yüzdesine ulaşılmıştır. XRD desenleri incelendiğinde, % 8 B içeriğine kadar nano-kristalli yapı elde edilmiştir, yaklaşık % 10 bor içerik değerlerinde amorf ve nano-kristalli yapı karışık olarak gözlemlenmiştir, yüksek % bor değerlerinde ise (%20 ve üzeri) tamamen amorf yapı gözlemlenmiştir. % 4 B içeriği en iyi korozyon direncini sergilemiştir ve daha yüksek % B değerlerinde korozyon direncinde düşüşler gözlemlenmiştir. Maksimum mikrosertlik ve aşınma direnci % 8 bor içerikli kaplamada elde edilmiştir.

Paydar ve ark (2012), hBN ve B₄C parçacıklarının karışımını takviye olarak kullanarak, Ni matrisiyle birlikte elektro-eşdepolama yöntemiyle kompozit kaplama elde ettiler (Ni-hBN-B₄C). Ortalama toz boyutu BN için 0.5µm, B₄C için 1 µm'dur. Watts tipi nikel banyosunda surfaktant olarak SDS ve sakarin kullandılar, BN banyo konsantrasyonu 50 g/l, B₄C'ün ise 10 g/l olarak aldılar. Akım yoğunluğu, sıcaklık ve karıştırma miktarının sertlik üzerine etkilerini araştırdılar. Akım yoğunluğu 20-50 mA/cm² arasında çalışılmıştır ve mikro sertlik 50 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde en

yüksek değerine ulaşmıştır ve 700 Hv ölçülmüştür. Ayrıca sıcaklık arttıkça yine mikrosertlik artış göstermiştir ve 60 °C'de 800 Hv'ye yakın bir değere ulaşmıştır. Bununla birlikte karıştırma oranı arttıkça yine filmin sertliği artış göstermiştir.

Cardinal ve ark. (2009), Ni-W matrisli, MoS₂ takviyeli kompozit kaplamayı çelik altlık üzerine puls elektro-depolama tekniğiyle elde etmişlerdir. Bu çalışmada MoS₂ partikülleri ortalama toz boyutuna 3µm ve banyo konsantrasyonu 0-2 g/l arasında değişmekteydi. Banyo sıcaklığını 75°C, banyo pH değerini 9-9.5 ve kaplama süresini bir saat olarak belirlemişlerdi. Ayrıca MoS₂ parçacıkların süspansiyonunu geliştirmek ve topaklanmasını önlemek amacıyla surfaktant olarak SDS kullanmışlardır. Bu çalışmada MoS₂ konsantrasyonunun, kaplama kompozisyonuna, morfolojisine, kristal yapısına, mikro-sertliğine ve sürtünme davranışlarına etkisini incelemişlerdir. MoS₂ konsantrasyonunun artışıyla birlikte Ni ve W yüzde içeriği azalırken MoS₂ içeriğinde artış gerçekleşmiştir. Ayrıca MoS₂ banyo konsantrasyonu artışıyla birlikte ortalama tane boyu artarken, mikrosertlikte düşüş gerçekleşmiştir. Yüksek MoS₂ konsantrasyonlarında (>1g/l), kaba, düzensiz süngerimsi yüzey morfolojisi ve altlık malzemesi ile düşük adhezyon elde edilmiştir. Ayrıca yüksek MoS₂ içeriğine sahip kaplamada elde edilen sürtünme katsayısı verileri, yüzeyin çok kaba ve pürüzlü olmasından dolayı çok değişkenlik göstermiştir. Düşük MoS₂ içeriklerinde ise sürtünme katsayısı azalmasıyla olumlu bir etki gözlemlenmiştir.

Xia ve ark. (2012), düşük karbonlu çelik üzerine, Ni matrisli ve TiN takviyeli kompozit kaplamayı, doğru akım (DC), puls akım (PC) ve ultrasonikpuls akım (UPC) elektro-depolama metotlarıyla başarılı bir şekilde elde etmişlerdir. Watts tipi nikel banyosunda kullanılan TiN partiküllerin ortalama toz boyutu ~30nm'idi ve parçacıkların konsantrasyonu 2-10 g/l arasında değişmekteydi, banyo sıcaklığı 50°C ve pH değeri 4-5 aralığında seçilmiştir. Elde edilen kaplama numunelerinin morfolojileri, mekanik özellikleri ve korozyon davranışlarını incelemişlerdir. UPC metotla daha kompakt ve ince taneli yapı elde edildiği ve elde edilen kaplamanın tane büyüklüğü nikel için 52.6nm, TiN için ise 35.7nm olarak belirtilmiştir. Ayrıca UPC metodu ile hazırlanan numunelerin en iyi korozyon dayanımını sergilediği belirtilmiştir. Genel olarak ise TiN ilavesi ile kaplama sertliğinde artış gerçekleşmiştir, hem DC, hem PC hemde UPC metotta % 4 civarı TiN içeriğinden sonra mikrosertlikte ciddi miktarda yükselme

gözlemlenmiştir. En yüksek sertlik değeri yaklaşık %9 TiN içeriğinde UPC metoduyla üretilen filmde elde edilmiştir ve sertlik değeri yaklaşık 950 Hv'dir.

Garcia-Lecina ve ark. (2011), yumuşak çelik altlık üzerine elektro-kimyasal kompozit depolama metoduyla Ni matrisli ve Al₂O₃ takviyeli kompozit kaplamayı, nikel Watts banyosunda farklı Al₂O₃ konsantrasyonları(25, 50, 100 g/l) kullanarak elde etmişlerdir. Kullanılan alümina toz boyutu 40-45 nm'dir. Banyo sıcaklığı 55°C, pH değeri 4.0 ve akım yoğunluğu 5 A/dm² olarak belirlenmiştir. Elektro-depolama esnasında mekanik ve ultrasonik karıştırma işlemi karşılaştırılarak kaplama özelliklerine etkileri de araştırılmıştır. Ayrıca herhangi bir karşılaştırma işlemi uygulanmadığında, 1 µm'luk topaklanmalar olduğu gözlemlenmiştir. Ultrasonik karıştırma metodu, mekanik karıştırmaya göre, daha fazla alümina yüzdesi ve matris içinde daha iyi dağılım gibi sonuçlar verdiği için, daha kompakt bir yüzey elde edildiği belirtilmiştir. Elektrolit içindeki alümina konsantrasyonu artışıyla birlikte, kaplama içindeki Al₂O₃ yüzdesinde de artış gerçekleşmiştir ve ayrıca saf nikel ile karşılaştırıldığında Al₂O₃ takviyesiyle sertlik ve aşınma direncinde artış gerçekleşmiştir. Ultrasonik karıştırma durumunda ise mekanik karıştırmaya göre daha fazla sertlik elde edilmiştir.

Kasturibai ve ark. (2014), nikel asetat banyosunda, nano boyutta CeO₂ parçacıkları ile takviye edilmiş nikel nano-kompozit kaplamayı yumuşak çelik altlık üzerine, doğru akım kullanarak elektro-depolama metoduyla elde etmişlerdir. Çalışmada banyo süspansiyonunu sağlamak ve topaklanmayı önlemek için surfaktant olarak SDS kullanılmış, CeO₂ konsantrasyonu 3-12 g/l arasında, banyo sıcaklığı 30°C, pH değeri 4.5 ve akım yoğunluğu 8 A/dm² olarak seçilmiştir. CeO₂ takviyesinin mikro-sertlik ve korozyon davranışları üzerine etkilerini incelenmiş pürüzsüz, kompakt ve CeO₂ parçacıklarının iyi bir dağılım gösterdiği nano-kompozit bir kaplama elde etmişlerdir. CeO₂ banyo konsantrasyonunda yaklaşık 9 g/l'ye kadar kaplamadaki CeO₂ içeriği hızlı bir şekilde arttığı, bu değerden sonra neredeyse sabit kaldığı belirtilmiştir. Ayrıca kaplamadaki CeO₂ içerik yüzdesi, 8 A/dm² akım yoğunluğu değerine kadar hızlı bir şekilde artış gösterirken, bu değerden sonra hızlı bir düşüş gösterdiği belirtilmektedir. Nano-kompozit kaplamanın mikro-sertliği, saf nikel kaplama ile karşılaştırıldığında yaklaşık 3 kat arttığı görülmektedir (saf nikel 265 HV, nano-kompozit kaplama 725

HV). Ayrıca CeO_2 takviyesi korozyon direncinde olumlu yönde etkisi olduğu belirlenmiştir.

Xiaozhen ve ark. (2010), çelik altlık üzerine, nikel matrisli TiB_2 ve Sm_2O_3 parçacıkları ile takviye edilmiş kompozit kaplamayı, 4.5 A/dm^2 akım yoğunluğunda, 300 dev/dk karıştırma hızında ve $45 \text{ }^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında elde ettikleri çalışmalarında Watts tipi nikel banyosunda surfaktant olarak hegzadesil piridinyum bromid (HPB) ve setiltrimetil amonyum bromid (CTAB) kullanmışlardır. Sm_2O_3 içeriğinin mikro-sertlik, aşınma dayanımı ve sürtünme katsayısı üzerinde etkileri araştırılmıştır. $0.6 - 3 \text{ g/l}$ arasında değişen konsantrasyonlarda Sm_2O_3 parçacıkları kullanmışlardır, TiB_2 içeriği ise 15 g/l ve her iki çeşit tozun ortalama büyüklüğü $5 \mu\text{m}$ ile 80nm arasında değişmektedir. $\text{Ni-TiB}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ kompozit kaplamanın mikro-sertliği, saf nikel kaplamaya göre % 19.35, $\text{Ni-Sm}_2\text{O}_3$ kompozit kaplamaya göre % 16.58, Ni-TiB_2 kompozit kaplamaya göre de % 2.03 daha yüksek elde edilmiştir. Saf nikel kaplama, $\text{Ni-Sm}_2\text{O}_3$, Ni-TiB_2 ve $\text{Ni-TiB}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ kompozit kaplamaların sürtünme katsayıları sırasıyla, 0.712, 0.649, 0.850 ve 0.788 olarak elde edilmiştir. $\text{Ni-TiB}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ kompozit kaplamanın aşınma ağırlık kaybı ise saf nikel kaplamaya göre 7, $\text{Ni-Sm}_2\text{O}_3$ 'e göre 2.33, $\text{Ni-Sm}_2\text{O}_3$ 'e göre de 1.22 kez daha düşük elde edilmiştir. Yani sonuç olarak Sm_2O_3 ve TiB_2 'nin ayrı ayrı takviye olarak kullanımıyla karşılaştırıldığında, birlikte takviye olarak kullanılmasının sertlik ve aşınma direncinde artışa sebep olduğu görülmektedir.

Hou ve ark.(2011), paslanmaz çelik altlık üzerine, $\text{Ni-W/Al}_2\text{O}_3$ kompozit kaplamasını, yüksek tungsten içeriği, yüksek mikro-sertlik ve mükemmel aşınma direnci elde etmek amacıyla puls elektro-depolama yöntemiyle çalışmışlardır. Bu çalışmada Al_2O_3 toz boyutu ortalama 80nm 'dir. Taguchi metodunu kullanarak 3'er farklı akım yoğunluğu, frekans, görev döngüsü (duty cycle) ve alümina konsantrasyonu değerleri kullanarak deneyleri gerçekleştirmişlerdir. En yüksek sertlik değeri (859 Hv) % 40 tungsten içeriği, 20 A/dm^2 akım yoğunluğu, % 80 görev döngüsü değeri, 1000 Hz frekans ve 10 g/l alümina konsantrasyonu parametreleri ile elde edilmiştir. Ayrıca alümina içeriği sertliği az etkilemiştir, fakat sürtünme katsayısı ve aşınma direncinde olumlu yönde etkileri gözlemlenmiştir.

Shahri ve ark. (2013a), bir klorit çözeltisinde geleneksel elektro-depolama yöntemiyle bakır altlık üzerine hBN parçacıkları ile takviye edilmiş kobalt metalini nano-kompozit olarak kaplamışlardır. Ortalama 70nm toz boyutuna sahip hBN banyo konsantrasyonu 0-20 g/l arasında değişmektedir ve parçacıkların elektrolit içinde sünpanse edebilmek için 0.25 g/l sakkarin kullanmışlardır. Banyo pH değeri 3, sıcaklığı 45°C ve akım yoğunluğu 100 mA/cm² olarak ayarlanmıştır, puls akım ile depolama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Aynı zamanda karşılaştırma amaçlı saf kobalt kaplamada üretmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre Co-hBN nano-kompozit film, optimum hBN içeriğinde (5 g/l banyo konsantrasyonunda) yüksek sertlik (441 HV) ve düşük sürtünme katsayısı (0.34) sergilemiştir, ama banyodaki hBN konsantrasyonu artışıyla birlikte kaplamadaki hBN içeriği sürekli artış göstermiştir ve % 5.17 maksimum değerine ulaşmıştır. 5g/l'den daha yüksek konsantrasyonlarda sertlikte düşüş gerçekleşmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde elde edilen kaplamaların homojen ve kompakt olduğu görülmektedir ve kesit görüntülerden kaplamanın altlığa iyi bir şekilde yapıştığı görülmektedir. Ayrıca banyodaki hBN konsantrasyon artışıyla kaplama kalınlığının da arttığı belirtilmiştir. Saf kobalt kaplama ile karşılaştırıldığında, nano-kompozit kaplamada yüzey pürüzlülüğü daha yüksek olduğu ve daha yüksek aşınma direnci gözlemlendiği belirtilmiştir.

Leon ve ark. (2005), paslanmaz çelik altlık üzerine otokatalitik-depolama metodu ile, banyo karıştırma işlemi uygulayarak ve yüzey aktifleştirici ilave ederek, Ni-P-hBN kompozit kaplamasını elde etmek amacıyla yaptıkları çalışmalarında, 5.16 µm ortalama toz boyutuna sahip hBN tozları kullanmışlardır. Ürettikleri % 11, % 35, %45 ve % 67 hBN içerikli kaplamaların aşınma mekanizmalarını incelemişlerdir. En yüksek sertlik % 11 hBN içerikli numunede elde edilmiştir ve değeri 499 HK₁₀₀'dür. En düşük sürtünme katsayısı ve en yüksek aşınma direnci % 35 hBN içerikli numunede elde edilmiştir. % hBN içeriği arttıkça yüzey pürüzlülüğü değerinin de artış gösterdiği gözlemlenmiştir.

Krishnaveni ve ark. (2005), Watts nikel banyosunda Ni-B alaşım kaplamasını yumuşak çelik üzerine kapladılar ve elde edilen kaplamanın yapısal karakteristiklerini, sertliğini ve aşınma direncini incelediler. Manyetik karıştırıcı uyguladıkları banyo sıcaklığı 45°C ve pH değeri 3.5 idi. 0.4-4 A/dm² aralığında akım yoğunluğu uyguladılar

ve akım yoğunluğunun artışıyla birlikte biriktirme oranı artmıştır ama % B içeriğinde azalma gözlemlenmiştir. Elde edilen numunelere ısıtma işlemi uygulanmıştır ve en yüksek sertlik değeri 400°C ısıtma işlemi gören numunede ölçülmüştür ve sertlik değeri yaklaşık 825 HV_{0.1}'dir. Aşınma mekanizması incelemelerinde daha çok plastik deformasyonun hâkim olduğu gözlemlenmiştir.

Ogihara ve ark. (2011), Watts tipi nikel banyosunda bor kaynağı olarak farklı banyo konsantrasyonlarında DMAB ve TMAB kullanarak Ni-B alaşımlarını elektrodepolama yöntemiyle bakır altlık üzerine elde etmişlerdir. Banyo DMAB ve TMAB konsantrasyonları 0-10 gr/lt arasında değişmekteydi, ayrıca akım yoğunluğu (0.5-10 A/dm²) ve pH (1.0-5.5 arasında) değerlerinin de kaplamaya olan etkilerini incelemişlerdir. Banyo sıcaklığı 50°C civarındadır. Akım yoğunluğunun artışı TMAB'lı banyoda üretilen filmlerin sertliğinde çok hafif bir düşüşe sebep olurken, DMAB'lı banyoda üretilen filmlerde ise 6 A/dm²'ye kadar artmış daha sonra ise düşüşe geçmiştir. Ayrıca TMAB'lı Ni-B alaşım filmlerde akım yoğunluğu artışıyla kaplamadaki bor atomu içerik yüzdesi hızlı bir şekilde düşerken, DMAB'lı filmlerde ise yatay bir seyir izlemektedir. Fakat TMAB'lı banyoda daha fazla bor içeriği elde edildiği görülmektedir. Banyodaki TMAB konsantrasyonunun artışıyla sertlik önce çok hızlı bir şekilde artmış daha sonra 800Hv civarlarında yatay bir seyir izlemiştir. DMAB'lı banyoda ise konsantrasyonadaki DMAB oranındaki artışla sertlik yaklaşık 1000Hv değerine ulaşmıştır. Ayrıca en uygun akım yoğunluğu değerinde banyodaki DMAB ve TMAB konsantrasyonlarındaki artışla birlikte kaplamadaki bor içerik yüzdesi de düzenli bir şekilde yükselmiştir. pH değerinin sertlik üzerindeki etkilerine bakıldığında, TMAB için 2 civarında maksimum değerine ulaşmakta ve 3.5'tan sonra düşüşe geçmektedir, DMAB için ise 3'ten sonra maksimum değerine ulaşmakta ve daha sonra düşüşe geçmektedir. Ayrıca ısıtma işlemi birlikte filmlerin sertliğinin daha yükseldiği ve %18 bor içerikli film için 1300 Hv değerlerini çıktığı görülmektedir. Elde edilen filmlerin XRD desenleri incelendiğinde bor içeriği arttıkça X-ray amorf bir yapıya eğilim gösterdiği görülmektedir. Ancak uygulanan ısıtma işlemi neticesinde ise tekrar kristalin piklerin yükseldiği görülmektedir.

Lee ve ark. (2005), Watts tipi nikel banyosunda bor kaynağı olarak 2-7 gr/lt banyo konsantrasyonlarında TMAB kullanarak paslanmaz çelik altlık üzerine Ni-B

alaşım filmi üretmişlerdir. Banyo sıcaklığı 65°C ve pH değeri ise 3'tür. Akım yoğunluğu ve TMAB konsantrasyonlarını kontrol ederek %2, 6, 9 ve 11 bor ieriikli Ni-B filmler elde etmişlerdir. Bor içeriği artıkça kaplama içindeki i gerilimin artış gösterdiği görülmektedir. Kaplama sertliği ise %2 bor içeriğinden daha yüksek değerlerde yatay bir seyir izlemektedir ve maksimum sertlik 800 Hv civarındadır. Ama ısıl işleme bu değer 1300 Hv civarlarına kadar yükselmiştir. Sürtünme katsayısı ise bor içeriği artışıyla birlikte artış göstermiştir. Sürtünme katsayısındaki artışla birlikte aşınma miktarında da artış görülmüştür.

Shahri ve ark. (2013b), bakır altlık üzerine elektro-depolama metoduyla kobalt matrisini hBN parçacıklarıyla takviye ederek kompozit kaplama elde etmişlerdir. Puls akım yöntemini kullanmışlardır ve akım yoğunluğunun, işlem döngüsünün (duty cycle) ve frekansın mikroyapı ve parçacık içeriğine etkilerini incelemişlerdir. Kristal tane büyüklüğü akım yoğunluğu ve işlem döngüsü artışıyla artmış ve XRD desenlerindeki tercihli (002) yönelimi (100)'a değişmiştir, ayrıca tane büyüklüğü frekans artışıyla azalmıştır. Genel olarak akım yoğunluğu ve frekans artışıyla parçacık içeriği ve sertlik önce artmış daha sonra azalma eğilimi göstermiştir. En iyi sonuçlar %10 işlem döngüsü, 50Hz frekans ve 100 mA/cm² değerlerinde elde edilmiştir.

Gyawali ve ark. (2015), SiC nano-parçacıkları ve hBN nano-levhaları ile takviye edilmiş Ni matrisli kompozit kaplamayı puls elektrodopolama metoduyla bakır altlık üzerine elde etmişlerdir. Farklı SiC ve hBN banyo konsantrasyonlarının (5-20 gr/lt) kaplama yapısına etkilerini araştırmışlardır. Üretilen kompozit film ince taneli ve düzgün yüzeylidir ve saf nikele kıyasla daha yüksek mikrosertlik elde edilmiştir. Aşınma dayanımı ve sürtünme katsayısının parçacığın doğasına ve içerik yüzdesine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek sertlik en yüksek SiC içeriğinde elde edilirken, en iyi aşınma dayanımı ve en düşük sürtünme katsayısı en yüksek hBN içeriğinde elde edilmiştir. SiC ve hBN kaplamalar arasındaki fark çok fazla olmamakla beraber, saf nikele göre çok iyi değerler elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Nikel

Nikel periyodik cetvelin geçiş metallerinde olup atom numarası 28, simgesi Ni ve parlak beyaz renkli aşınmaya karşı dayanıklı bir metaldir. 1000 °C'ye kadar mekanik özelliklerini korur. Kübik yüzey merkezli kristal yapıda olması dolayısıyla soğuk olarak da işlenebilmektedir ve bilhassa yüksek korozyon dayanım özellikleri nedeniyle jet motorları ve gaz türbinleri gibi yüksek sıcaklığa ve oksitlenmeye dayanım gerektiren yerlerde yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Süper alaşımların, manyetik özellikleri ön plana çıkan alaşımların ve paslanmaz çeliğin üretiminde olmazsa olmaz olması nedeniyle endüstride çok önemli rol oynamaktadır. Korozyona karşı yüksek dayanımı ve dekoratif olması nedeniyle otomotiv parçaları, madeni para, deniz suyuna maruz kalan ekipmanların üretimi gibi bir çok alanda çokça kullanılır. Atom yarıçapı 135 pm, standart elektrot potansiyeli 0.236 V ve elektronegatifliği ise 1.91 Pauling ölçeğidir (Tozar, 2012).

3.1.2. Bor

Bor, periyodik tabloda III A grubunda yer alan, B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atomik kütlesi 10,81 olan, iki kararlı izotop; B10 (%19,8) ve B11 (%80,2)'den oluşan, ergime noktası 2300°C, kaynama noktası 4002°C olan ve metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor doğada serbest olarak değil diğer elementlerle bileşik halinde bulunur. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Kimyasal olarak ametal bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik /hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte olup sadece yüksek konsantrasyonlu Nitrik Asit ile sıcak ortamda Borik Asit'e dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek Bor Oksit (B_2O_3), aynı koşullarda nitrojen ile Bor Nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile Magnezyum Borit (Mg_3B_2) ve Titanyum Diborit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler

oluşabilmektedir. Bor, bileşik halindeyken metal dışı bileşiklere benzer özellikler gösterirken, saf bor karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görünüm, sertlik ve optik özellikler açısından elmasa benzer bir yapıya sahiptir. Elementer bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından bor oksit'in potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir (Altun,2005; DPT, 2001; TMMOB, 2003) .

3.1.3. Bor Nitrür

Bor, bor alaşım ve bileşikleri cam sanayisinden, balistik füze yakıtı, tekstil, metalürji uygulamaları gibi çok kapsamlı kullanım alanları bulunmaktadır. Özellikle bor esaslı malzeme olan, bor nitrür (kübik ve hekzagonal) ve bor karbür elmastan sonra gelen en sert malzemelerdir (Bello ve ark, 2005; Keunecke, 2006). Bor nitrür, düşük reaktifliği ve birçok uygulaması olan inorganik bir malzemedir. En sert insan yapısı malzemelerden bir tanesidir. Isıl, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikler gibi çok geniş bir malzeme nitelikleri dizisine sahip olması nedeniyle, birçok uygulaması vardır. Farklı uygulamalar ile kullanılmasını sağlayacak şekilde bu niteliklerin çok çeşitli kombinasyonlarını içerir. Malzeme mühendisleri, çok çeşitli elektronik ve elektrik uygulamalarında yararlı olan, mükemmel bir ısıl şok özelliğine ilave olarak elektriksel yalıtkanlığın, yüksek ısıl iletkenliğin alışılmadık beraberliğini bor nitrürde bulmuşlardır (Weimer, 1997).

Bor nitrürün ilk sentezinin ardından bu konudaki çalışmalar uzun bir süre laboratuvar merakı olarak devam ettirilmiştir. Gelişmiş ülkelerde 1970'li yıllarda başlatılan ileri seramikler konusunda yapılan çalışmalar sırasında ise basınçsız olarak sinterlenememesi sebebiyle diğer kovalent bağlı bileşikler gibi bir kenara terk edilmiştir. Daha sonraları çok yüksek sıcaklıklara ve basınçlara çıkabilen preslerin geliştirilmesiyle suni elmas üretilebilmiş ve bor nitrür tekrar ilgi odağı haline gelmiştir. Bor nitrür, kompozit malzemelerde katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Ancak kovalent bağlı olması sebebiyle sinterlenmesi için bazı katkı maddeleri gerektirmektedir. Sinterleme mekanizmasının daha iyi anlaşılması için hekzagonal bor nitrürde kafes ve bağların oluşumu, kristalitlerin gelişimi gibi konuların aydınlatılabilmesi gerekmektedir (Pekin, 1992).

Bor nitrür, grafitte çok benzer altıgen (hBN) yapıda tabakalar halinde veya kübik yapıda (kBN) elmasa çok yakın özelliklerde bulunabilir. kBN bilinen malzemeler içinde elmastan sonra en sert olduğundan malzeme endüstrisinde sert metal kaplamalar yapmada (elmastan daha üstün özelliklerde, metal işlemede) kullanılmaktadır (Köytepe ve ark, 2010).

hBN havada 1000°C'ye kadar kararlıdır, indirgen koşullarda ve inert atmosferlerde 1800°C'ye kadar kullanılabilir. Üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle elektriksel yalıtkan malzemeleri, kroze ve tepkime kapları, yüksek sıcaklık buharlaştırma kapları ve özel seramiklerin üretiminde endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Ayrıca toz hBN makyaj malzemelerinde dolgu malzemesi olarak kullanım alanı bulmuştur. Son yıllarda hBN film kaplanmış malzemelerle ilgili çok sayıda araştırma vardır (Kumashiro, 2000). Toz halindeki hegzagonal bor nitrür yüksek sıcaklıklarda yağlama malzemesi olarak geniş bir alanda kullanılmaktadır. Kübik bor nitrür ise elmas sertliğinde bir üründür. Suni elmas diye tanımlanabilmektedir. 1320°C'ye kadar özelliklerini korur (Addemir, 2001).

Bor nitrür seramik tozlarının endüstriyel olarak imalatında üç farklı sentez metodu vardır. Borik asit, bor oksit, azot gazı ve üre gibi azotlu organik bileşikleri hammadde olarak kullanarak hBN tozu üretimi geleneksel endüstriyel üretimlere göre daha avantajlıdır. Bu yöntem, BN bileşiği içerisinde alkali veya P gibi kalıntı yabancı maddelerin kalmasını engelleyecek bileşenler içermektedir ve saflığı çok yüksek hammaddeler kullanılmaktadır. Bu nedenle, nitrürleme ve kristalizasyon aşamaları arasında öğütme, yıkama ve kurutma adımlarına gerek yoktur ve bu durum, üretim prosesini basitleştirmekte ve kısaltmaktadır. Ayrıca, bu yöntem ile yüksek saflıkta toz üretimi mümkündür (Johnson, 1980; Lipp ve ark, 1989; Funahashi ve ark, 1992). Hegzagonal bor nitrür tozlarının endüstriyel üretimi haricinde plazma yöntemi ile üretim de mümkündür. Plazma prosesinde, çok ince tane boyutuna sahip hBN tozları, borik asidin azot plazması altında ayrıştırılmasından sonra, soğuk metan veya propan-bütan gazı ile soğutulması yöntemiyle üretilmektedir (Kostic ve ark., 2000). Bor nitrür tozlarının karbotermik redüksiyonu, saf hegzagonal bor nitrür tozu üretiminde diğer bir yöntemdir. Bu yöntemde, bor nitrür tozlarının bor oksidin karbotermik redüksiyonu sonucu üretilmesi, B₂O₃ ile aktifleştirilmiş karbon karışımlarının azot atmosferi altında

1500°C’de 120 dakika süre ile tutulması sonucu başarıyla gerçekleştirilmektedir (Aydoğdu ve Sevinç, 2003).

3.1.4. Nikel-Bor Alaşımı

Ni-B kaplamaların aşınma direnci takım çeliklerinden ve sert krom kaplamalardan daha yüksektir. Aynı zamanda elektronik endüstrisinde altının yerini alabilecek niteliklere sahiptir. Ni-B alaşımı yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır, 1080 °C erime noktasına sahiptir. Aynı zamanda düşük sürtünme katsayısı da özellikleri arasındadır. Kaplamanın kolonsal yapısı, adhesiv aşınma koşulları altında yağlayıcı özelliğini koruyabilmektedir. Ni-B kaplamaların en önemli özelliklerinin başında yüksek elektrik iletkenliği, düşük kontakt direnci, yüksek sertlik, geniş ergime aralığı ve mükemmel aşınma direnci gelmektedir. Ni-B kaplama uygulamasını kısıtlayan en önemli faktör Ni-P kaplamalara kıyasla daha zayıf korozyon direncine sahip olmalarıdır. Bu yüzden korozyon dayanımı öncelikli olan kaplamalarda üst katman genellikle Ni-P olarak tercih edilirken, aşınma dayanımı yüksek kaplama gerektiren uygulamalarda Ni-B bazlı kaplamalar daha fazla tercih edilir (Eraslan, 2016; Anonim, 2016).

3.1.5. Yumuşak Çelik

Çelik demirin mekanik ve korozyon davranışlarını geliştirmek için karbon, mangan, silisyum, krom, fosfor, kükürt gibi çeşitli elementlerin demirle alaşımlanması sonucu elde edilen birçok değişik çeşidi olan bir metal alaşımıdır. Bu elementlerin değişik miktarlarda alaşımlanması sonucunda yüzlerce değişik standartta çelik elde edilmekte ve endüstride kullanılmaktadır. Çelik, içerisindeki elementlerin alaşım oranına göre çok farklı özellikler gösterir. Örneğin karbon oranı arttıkça sertliği artarken esnekliği azalır. Yumuşak çelik de anlaşılacağı üzere düşük karbon alaşım (0,16-0,29 oranında) bir çeliktir. Yumuşak çelik paslanmaz çeliğe oranla endüstriyel olarak kabul edilebilir mekanik özelliklere ve maliyete sahip olması nedeniyle birçok yerde kullanılır. Kolay şekil verilebilse de ısıl işleme sertleştirilmesi mümkün değildir. Yüksek miktarda çelik gerektiren yapı işlerinde çokça kullanılır (Tozar, 2012).

3.1.6. St 37 Çeliği

Genel olarak St 37 çeliği; % 0,16-0,22 C; % 0,42-0,50 Mn; en çok % 0,06 S ve en çok % 0,06 P ihtiva eden bir karbon çeliğinin özel adıdır. Bu adı çekme dayanımı testlerinden elde edilen 37 kgf/mm² ve 360 N/mm² (mpa) sonuçlarından almıştır. Yapı malzemesi olarak çokça kullanılır. Ayrıca sac, profil, inşaat demiri gibi birçok alanda kullanılır (Tozar, 2012).

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Elektro-Depolama: Elektrolitik Kaplamaların Üretimi

Elektro-depolama son derece önemli bir teknolojidir. Bu teknoloji ucuz ve yaygın olarak kullanılan temel malzemelerin, üstün özellikli farklı metallerle elektro-depolanmasını kapsamaktadır ve bu metotla elde edilen kaplamalar diğer metotlarla elde edilen kaplamalara göre çok daha ucuz ve pratikdir (Landau ve ark., 1982; Landolt, 2002). Elektro-depolanmış kaplamalar görsellik veya koruma amaçlı, yüzey özelliklerini geliştirmek için, mühendislik veya mekanik özellikler için uygulanabilir (Lowenhaim, 1978). Öte yandan, bu teknik, tüm sistemi kontrol eden çok fazla sayıda kritik temel hadise ya da proses adımları sebebiyle, bilinen en karmaşık temel işlemlerden biridir (Ettel ve Warren, 1984). Çizelge 3.1 bu teknikle ilgili çok sayıda parametrenin genel bir görünümünü vermektedir.

Çizelge 3.1. Elektro-depolamada metal dağılım ilişkileri (Dini, 1993).

Sistem bileşenleri	Metal dağılımını etkileyen faktörler	Elektro-birikim
Tank	Geometri	Metal dağılımı
Elektrotlar	Elektro-kimya	Kompozisyonu
Elektrolit kompozisyonu	Rastlantısal olaylar	Kristal yapısı
Proses şartları		Özellikleri
Akım yoğunluğu		

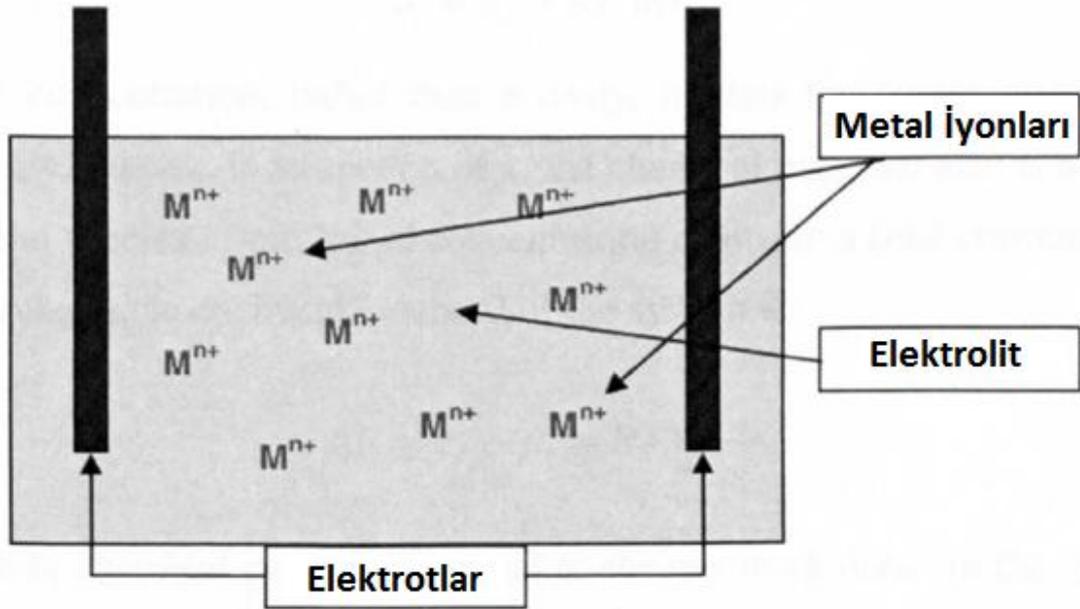
Endüstriyel bir etkinlik olarak elektro-depolama 150 yılı aşkın bir süredir uygulanmaktadır, bu konudaki ilk uygulamalardan biri baskı plakalarının elektrolizle biçimlendirilmesidir (Safranek, 1986). Sonradan, elektro depolama dekoratif uygulamalar, korozyon ve aşınmaya karşı koruma amacıyla, ucuzluğu ve çok yönlü yüzey bitirme prosesleri sayesinde büyük önem kazanmıştır. Bu konudaki tipik örnekler, krom kaplı otomobil trim parçaları, altın kaplı pirinç takılar, nikel kaplı çelik, altın kaplı elektriksel bağlantılar veya sert krom kaplı yataklar verilebilir. Ticari olarak otomotiv endüstrisi elektro-depolamanın en büyük kullanıcısıdır (Lindsay ve Snyder, 1987). Bu endüstri büyük entegre kaplama tesisleri kullanmasına karşın, nispeten küçük boyuttaki özel imalathaneler diğer uygulamalar için kaplamaların çoğunu gerçekleştirmektedir. Ayrıca tam olarak formüle edilmiş ticari kaplama elektrolitlerinin kullanılabilirliği, üretime başlamak için gerekli olan geliştirme çabalarını azaltmaktadır. Bir kaplama işleminin başarısı çoğu zaman kaplamacının tecrübe ve ustalığına bağlıdır. Çünkü elektro-kaplama büyük ölçüde deneysel teknik bilgiye dayanır ve agresif kimyasallar ve çözeltilerin kullanımını içerir, mekanik üretim hatlarına uyum sağlayamaz ve birçok üretim endüstrisi alanında uzmanlaşmış taşeron kaplama operasyonlarını tercih etmektedir (Morona, 2006).

Geçen yüzyıl sonlarında elektro-kaplama endüstrisi köklü değişiklikler geçirmiştir ve bu değişimin gelecekte de devam etmesi muhtemel görünmektedir. İlk önce, emisyonla ve ağır metallerin iyon ve kimyasallarının son imhası ile ilgili yapılan birçok düzenlemelerden dolayı, elektro-kaplama endüstrisi günümüzde, yatırım maliyetlerini şiddetli bir şekilde artıran gelişmiş su geri dönüşümü ve saflaştırılması sistemine ihtiyaç duymaktadır. Çevresel baskılar aynı zamanda, daha çevre dostu teknolojilerle yer değiştirecek, belirli kurulmuş kaplama süreçlerini gerektirmektedir. Bu konuda iyi bilinen bir örnek, korozyon koruması için kadmiyum kaplamaların, diğer metal veya alaşımlarla yer değiştirmesidir, altı değerlikli krom, çinkonun pasivasyonunda geniş bir şekilde kullanılmaktadır ve krom kaplamalarda kurşun içeren lehim alaşımları gibi saldırı altındadır. Bilhassa mücevherat ve saat gibi insan derisi ile temas halinde bulunan objeler üzerindeki ticari nikel kaplamaların da değiştirilmesi gerekmektedir, çünkü bazı insanlarda alerjik reaksiyonlara sebep olmaktadır (Landolt, 2002).

Son olarak, küreselleşmeye yönelik genel eğilimler, elektro-kaplama endüstrisi için piyasa koşullarını değiştirmektedir ve teknik yeterlilik, maliyet etkinliği ve ürün güvenilirliğiyle alakalı, giderek artan daha yüksek taleplerle, üretim firmaları ve yan sanayileri arasında yeni bir tip ortaklık ortaya çıkarmaktadır. 1990'ların sonlarında, elektro-kaplama, mikro ve nano teknolojideki çok sayıda yeni uygulama ve zorluklarla birlikte ileri teknolojinin heyecan verici bir alanına dönüşmüştür. Bilgi teknolojisindeki yüksek ilerleme hızı ve insan toplumu üzerindeki muazzam etkisi herkesçe bilinen bir gerçektir. Elektro-depolama ve ilgili elektro-kimyasal proseslerinin, bilgisayar teknolojisinin gelişimi üzerinde belirleyici etkisinin olduğu gerçeği, belki çok iyi bilinmemektedir (Romankiv, 1997). Elektro-kimyacılar tarafından gerçekleştirilen temel araştırmalar, elektro-kimya mühendisleri ve malzeme bilimciler bu gelişmeleri mümkün kılmışlardır. Devam eden araştırmalar, bu ilerlemelerin gelecekte de sürekli olmasına imkân verecektir (Morona, 2006).

3.2.1.1. Elektro-Depolama Esasları

Bir elektro-kimyasal hücre, içinde çözülmüş durumda farklı türlerde metal iyonlarını bulduran çözelti (elektrolit) ve iki elektrottan oluşmaktadır (şekil 3.1).



Şekil 3.1. Elektro-kimyasal bir hücre şeması (Morona, 2006).

Metal iyonları diğerlerine göre daha belirgin bir yönde hareket ettiklerinde, bir sürüklenme veya bir akı üretir. Metal iyonlarının bir kütleyle sahip olması ve yük taşımaları nedeniyle, onların belirli bir yöndeki akışı, madde transferine ve yük akışına sebep olur.

Metal iyonlarının elektrolit içinde bir akı oluşturmasının üç ana sebebi vardır.

- Elektrolitin değişik bölgelerinde, konsantrasyon farklılıklarının olduğu yerlerde meydana gelen konsantrasyon eğimi, bir iyon akışı üretir (difüzyon)
- Elektrolitin çeşitli noktalarında elektro-statik potansiyelde farklılıklar varsa o zaman meydana gelen elektrik alanı, alan yönünde bir yük akışı üretir (taşınım veya iletim).
- Elektrolitin çeşitli kısımlarında sıcaklık, yoğunluk veya basınç farklılıkları varsa, o zaman sıvı ya bir bütün olarak hareket eder ya da bazı kısımları diğer bazı kısımlarına göre hareket etmeye başlar (hidrodinamik akış) (Morona, 2006).

3.2.1.2. Bir Konsantrasyon Eğimi Altında İyonik Sürüklenme: Difüzyon

Bir elektrolitik çözelti içinde, bir i iyonik maddesinin konsantrasyonu c_i 'nin x yönüyle birlikte değiştiği varsayılır. Bu duruma i maddesinin kimyasal potansiyeli (μ) açısından bakıldığında;

$$\mu_i = \mu_i^0 + R.T. \ln c_i \quad (3.1)$$

Aktivite yerine konsantrasyonun kullanılması, çözeltinin ideal davranışlar sergilediğinin farz edildiği anlamına gelmektedir. c_i 'nin x 'in bir fonksiyonu olmasıyla, kimyasal potansiyelde x 'in bir fonksiyonu olmaktadır. Eğer bir mol i maddesinin de, x_1 'de başlangıç konsantrasyonu c_1 , x_F 'de final konsantrasyonu c_F ise, o zaman sistemdeki kimyasal potansiyeldeki değişim;

$$\Delta\mu = \mu_F - \mu_1 = R.T. \ln \frac{c_F}{c_1} \quad (3.2)$$

Kimyasal potansiyeldeki değişim izotermal, sabit basınçlı tersinir süreçli bir sistemde yapılan net işe eşittir. Böylece, x_1 'den x_F 'ye bir mol i maddesinin taşınması yapılan iş W ;

$$W = \Delta\mu \quad (3.3)$$

Mekanikteki benzer durumdan (gravitasyon potansiyel enerjisinin tersi gravitasyon kuvveti olarak tanımlanır) kimyasal potansiyelin eğiminin tersi şeklen bir kuvvet gibi davranacaktır. Ayrıca, tıpkı bir kütlenin hareketinde yerçekimi kuvvetinin etkileri gibi, i maddesinin net hareket yada transferinde kimyasal potansiyel hareketinin etkileri, yüksek bir kimyasal potansiyel bölgesinden düşük bir kimyasal potansiyel bölgesine olmaktadır. Kimyasal potansiyel eğiminden aşağıya doğru i maddesinin bu net akışı difüzyondur ve dolayısıyla kimyasal potansiyel eğimi difüzyonal kuvvet F_D olarak ele alınabilir ;

$$F_D = - \frac{d\mu_i}{dx} \quad (3.4)$$

Difüzyonun transfer sürecinin makroskobik açıklaması, niteliksel olarak konuşmak gerekirse basittir. Üniform olmayan konsantrasyonlardan meydana gelen kimyasal potansiyel eğimi, difüzyon için bir itici güçtür ve bir difüzyon akısı üretir. Akı J_i ile itici güç F_D arasındaki niceliksel sebep-sonuç ilişkisi Fick'in birinci yasası kararlı durum difüzyonu ile verilir;

$$J_i = - D \frac{dc_i}{dx} \quad (3.5)$$

Burada D *difüzyon katsayısı* olarak adlandırılır.

Fick'in birinci yasası, kararlı durum koşulları(steady-state) altında konsantrasyon eğiminin akı ile olan ilişkisinin nasıl olduğunu belirtir; bu yasa sistemin içinde veya sınırın da bir difüzyon kaynağı (source) yada alıcısı (sink) olduğu zaman, sistemin denge durumundan kararlı duruma (steady-state) nasıl gittiği hakkında hiçbir şey söylemez, böylece, bu yasa kaynak (source) yada alıcı (sink)'dan farklı mesafelerde zamanla konsantrasyonun nasıl değiştiği hakkında hiçbir bilgi vermez. Diğer yandan, Fick'in birinci yasası kararlı durumda olmayan(non-steady state) difüzyon için uygulanabilir değildir. Bunun için Fick'in ikinci yasasına bakmak gerekir;

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.6)$$

Fick'in ikinci yasasının bu denklemi difüzyon esnasında zaman ve mesafe değişimleri ile ilgilidir. Fick'in ikinci yasası çözüldüğünde (kısmi diferansiyel

denklemini basit bir şekilde integre edilebilir toplam diferansiyel denklemine çeviren, Laplace dönüşümleri kullanılarak çözüm kolaylaştırılabilir), difüzyon türlerinin konsantrasyonu mesafenin ve zamanın fonksiyonu olarak difüzyon alıcı (sink)'sından sabit bir normalleştirilmiş akı başladığında $t = 0$ anında elde edilebilir (Morona, 2006).

3.2.1.3. Bir Elektrik Alan Altında İyonik Sürüklenme: İletim

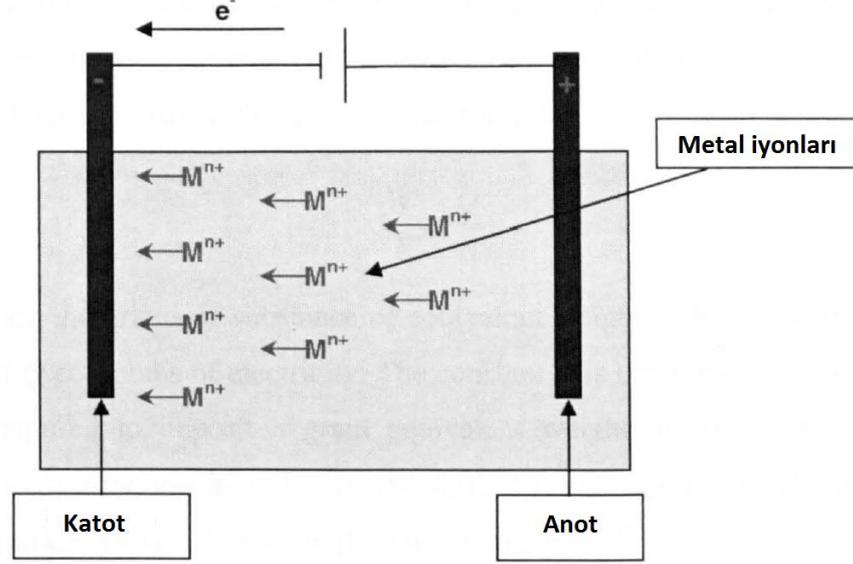
Bir dış kaynak yardımıyla, bir potansiyel fark şu an elektrotlar arasında uygulanıyor diyelim. Bu uygulanan potansiyel fark çözeltideki iyonları nasıl etkiler? Çözeltideki potansiyel (sonsuzdan belirli bir noktaya bir birim pozitif yük getirmek için yapılması gerek iş olarak tanımlanan)'in değeri bir elektrottan (ψ_1) diğer bir elektrota (ψ_2) değişkenlik göstermek zorundadır. Elektrolitik çözelti böylece elektrotlardaki bir noktadan mesafenin fonksiyonu olan bir noktada potansiyelin olduğu aralıktaki bölgedir. Yapılması gereken iş çözeltideki bir test iyonunun potansiyeli ψ_1 olan x_1 noktasından, potansiyeli ψ_2 olan diğer bir x_2 noktasına getirmektir.

$$W = \psi_1 - \psi_2 \quad (3.7)$$

Bu iş transfer edilen test yükü üzerinden mesafeye bölüldüğünde, birim yük ya da elektrik alanı X başına düşen kuvvet elde edilir.

$$X = - \frac{\psi_1 - \psi_2}{x_1 - x_2} \quad (3.8)$$

Buradaki eksi işareti, potansiyelin pozitif eğim doğrultusuna zıt bir doğrultuda, pozitif yük üzerinde kuvvet etki ettiğini göstermektedir. Elektrik alanın olmadığı durumda, iyon elektrolitin içinde rastgele hareketler yapmaktadır ve net akı değeri sıfırdır. Elektrik alanı etkisi altında ise iyonların net akısı sıfır değildir. İyonlar, kendi yüklerinin tersi yüklerle yüklenmiş elektrota doğru yönlendiren bir kuvvete maruz kalırlar (şekil 3.2). Pozitif yüklü elektrot anot olarak, negatif yüklü karşı elektrot ise katot olarak isimlendirilir (Morona, 2006).



Şekil 3.2. Bir dış kaynaktan akımla beslenen elektro-kimyasal bir hücre şeması
(Morona, 2006).

Elektro-depolama bir metal iyonunun bir enerji bariyeri boyunca transfer edilmesini içeren bir süreçtir. Bu enerji bariyeri elektrolit ve elektrolit içine batırılmış bir metal arasında bulunur (West, 1965).

Çözelti içinden doğru akımın geçişi, onun içinde hareket eden iyonlar ve parçacıkların hareketine bağlıdır. Elektrotlar eksi ve artı kutuplardır; çözelti içine akımı yönlendirirler. Elektrotlardan bir tanesi (anot) çözelti içine iyon salarken, diğer elektrot (katot) anottan salınan iyonların yüzeyinde birikmesine izin verir ve katot yüzeyinde elektro-depolanmış bir film oluşur. Bu elektrotlar arasında üretilen elektrik alanı sayesinde olmaktadır.

1833 yılında Faraday bu prosesi açıklayan yasaları ileri sürmüştür, bunlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır (Lowenheim, 1978);

- 1- Bir elektrik akımı yoluyla üretilen kimyasal değişikliklerin (örneğin elektro-depolama) miktarı, geçen elektrik yükü miktarı ile orantılıdır;
- 2- Belirli bir elektrik yükü ile serbest kalan farklı maddelerin miktarı, onların eşdeğer ağırlıkları ile orantılıdır (bir elementin kimyasal eş-değeri onun atomik ağırlığının, reaksiyonda yer alan valans değişiklikleri ile bölünmesidir).

Bilhassa bu yasalar öngörülebilirdir, yani hücreden geçen elektrik miktarının ölçülmesiyle, böylece üretilecek olan kimyasal değişimin miktarının ölçüsü elde edilecektir ve bu süreçte maddelerin kimyasal eşdeğer ağırlıklarının bilinmesiyle, üretilecek miktar tahmin edilebilir.

Faraday'ın yasaları aşağıdaki formülle de ifade edilebilir;

$$\frac{W}{E} = \frac{Q}{F} \quad (3.9)$$

Burada W , hücreden Q kulonluk elektrik yükü geçtiğinde depolanan E eşdeğer ağırlığına sahip maddenin gram olarak değeridir. F sabiti maddenin bir gram eşdeğer ağırlıkta depolanması için gereken kulon sayısıdır, Faraday sabiti olarak adlandırılır ve Craig ve arkadaşlarının 1960 yılındaki saptamalarına göre değeri mol başına 96490 ± 2.4 kulondur (Davies).

Elektro-kaplanan metal ile altlık malzemesi arasında dört farklı bölge olduğu ileri sürülmüştür, bu bölgeler şekil 3.3'te gösterilmektedir. Altlık temel malzemedir. Kaplanacak olan altlık yüzeyi çok önemli bir bölgedir, aslında, altlık ve kaplama arasındaki adhezyon ve sağlamlık gibi karakteristikler başarılı bir elektro-depolama olup olmamasına bağlıdır. Son olarak kaplama kompakt veya gözenekli olabilir ve altlığın dış ortamla temas halindeyken sergilemediği özellikleri göstermelidir.



Şekil 3.3. Tipik elektro-kaplanmış metal-altlık bölgeleri (Dini, 1993).

3.2.1.4. Akım Verimliliği

Genellikle, bir elektro-kaplama prosesinde yer alan ve Faraday'ın yasaları ile hesaplanan, depolanmış metal miktarı deneysel olarak elde edilene eşit değildir. Bu durum bütün elektro-kimyasal reaksiyonların hesaba katılmamasından kaynaklanmaktadır. Klasik elektro-kaplama durumlarında esas ilgi, katotta biriken metal miktarı veya anottan çözünen metal miktarı üzerinedir ve aynı anda meydana gelecek herhangi diğer prosesler, örneğin katotta hidrojen çıkışı elektrik israfı ve prosesin verimliliğinde azalma olarak ifade edilebilir. Ayrıca hidrojen çıkışı kaplamaya zarar verebilir ve dahası elektrot yüzeyi yakınındaki hidrodinamik koşulları etkileyebilir. Eğer ferrik iyon (Fe^{3+}) elektrolit içinde mevcut ise, katot yüzeyine ferros (ferrous) iyonu (Fe^{2+}) olarak indirgenebilir, böylece görünür bir gaz çıkışı ya da metal birikimi olmadan akımın bir kısmını kullanabilir. Bunun tersi reaksiyon anotta gerçekleşebilir. Aslında, Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarının her ikisini de içeren bir çözelti, iyonların kompozisyonlarında bir değişim olmaksızın süresiz olarak elektroliz edilebilir; $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ ve $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ reaksiyonları basit bir şekilde birbirini dengeleyebilir. Ayrıca diğer indirgenebilir iyonlar hidrojen çıkışı olmadan düşük katot verimliliğine sebep olabilir. Eğer nitrat iyonları çözelti içinde mevcutsa, metal ayrışımı pahasına daha düşük değerlerde kolay bir şekilde indirgenebilirler, örneğin nitrit, nitrojen ya da amonyak gibi.

Böylece bir elektro-depolama prosesi için akım verimliliği (current efficiency, CE) aşağıda verilmiştir;

$$CE = \frac{\text{Gerçekleşen}}{\text{Teorik}} \times 100 \% \quad (3.10)$$

Burada “Gerçekleşen” gravimetrik olarak ölçülen biriken ya da çözünen metal kütlesi ve “teorik” ise yan reaksiyonların olmadığı farz edildiği Faraday'ın yasalarından öngörülen ile uyumlu olan kütle değeridir. Anot ya da katot verimliliği sırasıyla anoda ya da katoda uygulanan akım verimliliğidir (Lowenhaim, 1978; West, 1965). Bir katodik akım verimliliğinin %100'den az olması hücreye verilen enerjinin sadece bir kısmının metal depolama prosesinde kullanıldığı anlamına gelmektedir. Maalesef bu enerjinin bir kısmı genellikle istenmeyen diğer proseslerin sürdürülmesi için harcanmaktadır (Morona, 2006).

3.2.1.5. Akım Dağılımı

Elektro-kaplama sürecinde elektro-depolanmış kaplamanın kalınlığı biriktirilen malzemenin toplam miktarından daha önemli olmaktadır (katot üzerinde hem ortalama kalınlık hem de birikimin dağılımı bakımından). Ortalama kalınlık depolanmış metal miktarına bağlıdır ve depolamanın yapıldığı alan üzerine yayılır ve depolanmış metalin dağılımı, birikimin katot yüzeyini nasıl eşit bir şekilde kaplayacağına bağlıdır. Akım yoğunluğu (elektrot birim alanı başına amper olarak) bu durumlarla ilişkilendirilen bir parametredir. Akım, birkaç ideal durum haricinde elektrot yüzeyinin her yerinde üniform değildir. Pratik durumlarda akımın kendisini elektrot üzerine dağıtma şekli oldukça karmaşıktır, genellikle geometriden hesaplanması çok kolay değildir. Akım sivri uçlarda ve kenarlarda toplanma eğilimindedir ve çözeltinin direnci çok ciddi seviyede düşük olmadıkça (herhangi bir uygulanabilir senaryodan daha düşük), akım karşıt elektrotun daha yakın kısımlarına, daha uzak kısımlarından daha kolay bir şekilde akmaktadır. Bu sebepten dolayı birikimin kalınlığı yüzeyin her yerinde üniform olmamaktadır. Bu etki çoğu zaman bütünüyle hoş karşılanmaz ve genellikle yüksek ve düşük akım yoğunluklu alanlar arasındaki farkı azaltmaya yönelik hücre tasarımı tercihleriyle minimize edilir (West, 1965).

Metal depolamanın olmadığı durumlarda, elde edilen akım dağılımı, *birincil akım dağılımı* olarak adlandırılır. Bu Ohm'un yasalarına bağlıdır; potansiyel teorisi ile hesaplanabilir (hesaplamalar karmaşık ve zor olmasına rağmen). Ölçme işlemi geniş ölçekli ya da 1000 ml ölçeğe kadar olan iletken kâğıtlar vasıtasıyla problemler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu durum sadece sistemin geometrisine bağlıdır ve iletkenliği de dâhil olmak üzere elektrolitin özelliklerinden etkilenmemektedir. Anot ve katot birbirlerine çok yakın olduklarında ve anot veya katot düzensiz bir profile (kaba) sahip olduklarında birincil akım yoğunluğu dağılımı üniform olmamaktadır. Elektrotlar birbirlerinden daha uzağa yerleştirildiklerinde akım yoğunluğu dağılımı daha üniform olmaktadır, fakat elektrotları birbirinden ayırarak ulaşılabilecek azami üniformluğa oldukça küçük mesafelerde de ulaşılabilir ve daha fazla ayırma az iyileşme sağlamaktadır (Morona, 2006).

Metal birikiminin başlaması ile birlikte akım dağılımı, *ikincil dağılıma* dönüşmektedir. Aktivasyon polarizasyonu etkilerini hızlı bir şekilde gösterir ve kısa

sürede elektroliz başlar ve herhangi belirgin bir zaman diliminde devam eder, ayrıca konsantrasyon polarizasyonu da bir etkidir ve zamanla bazı kararlı(steady-state) değerlere doğru artış göstermektedir. Akım yoğunluğuyla birlikte her ikisinde artar ve dolayısıyla akım dağılımının iyileşmesine etki ederler. İkincil akım dağılımı birincil dağılıma göre her zaman daha üniformdur.

Metal birikiminin dağılımı aynı zamanda akım yoğunluğuyla birlikte katot akım verimliliğindeki değişimlerden de etkilenir. Katot akım yoğunluğunun artmasıyla, katot verimliliğinin hızlıca düştüğü bir banyoda, kenarlarda aşırı birikim olur. Son olarak, elektrolitte dengeleme ajanı kullanılması kaplamanın kalınlık dağılımında iyileşme sağlayabilir. Bu ajanlar (genellikle organik) dentiritik yapıların büyümesini engelleyebilir ve birikimin kalınlık üniformitesini geliştirebilirler (Morona, 2006).

3.2.1.6. Diğer Potansiyel Etkiler

Herhangi bir dış akım elektro-kimyasal hücreye verilmediği zaman, sistemin dengede olduğu söylenebilir ve bu durumda elektrotlar arasındaki potansiyelle de *denge potansiyeli* (E_e) denir. Bu metal iyonlarının yüklerini boşaltması ve metal atomlarının iyonize olmasıyla oluşan dinamik bir dengedir, fakat bu iki etki bir birini nötrleştirir, böylece sistemde net bir değişiklik yoktur. Bu küçük akımlara değiş-tokuş (exchange) akımları denir. Metal birikimi elde etmek için, sisteme dış akım uygulayarak denge durumundan uzaklaştırılmalıdır. Hücre içinden akım geçtiğinde elektrotların potansiyeli (E_i) ve E_e arasındaki fark aşırı potansiyel (overpotential) olarak adlandırılır (η);

$$\eta = E_i - E_e \quad (3.11)$$

Bu aşırı-gerilimin birçok nedeni olabilir, örneğin;

- akım geçişi esnasında elektrot yakınındaki reaktantların aktiviteleri (konsantrasyonla ilgili) değişir (katot yakınlarında azalır) ve bu konsantrasyon aşırı-gerilimine neden olur,
- aşırı-potansiyel çeşitli kinetik reaksiyon bariyerlerini aşmak için gerekli olabilir (örneğin; metal/elektrolit ara yüzeyinden bir elektronu karşıya geçirebilmek için gerekli olan enerji) ve bu aktivasyon aşırı-gerilimine sebep olur,

- elektrotların yüzeyindeki bazı kristalizasyon reaksiyonları yüksek aktivasyon enerjisine sahip olabilir ve bu kristalizasyon aşırı-potansiyeline sebep olur.

Elektrolitin direncini aşmak için gerekli olan bir diğer aşırı-potansiyel ise omik düşüştür(ohmic drop) ve Ohm'un yasalarından hesaplanabilir (Lowenheim, 1978; Bockris, Morona, 2006).

3.2.1.7. Sıcaklığın Etkisi

Bir çok kaplama banyosunda sıcaklık kritik bir değişkendir ve en iyi sonuçları elde etmek için genellikle optimum değere göre ± 2 C° aralığında tutulmalıdır. Sıcaklıktaki artışla birlikte, difüzyon oranı, iyonik mobilite ve böylece banyonun iletkenliği de artmaktadır. Sıcaklık artışı aynı zamanda, buharlaşma oranını, banyo bileşenlerinin hidroliz oranını ve katkıların depolanma oranını artırmaktadır. Pek çok bileşik sıcaklık artışıyla birlikte daha fazla çözünür olmaktadır fakat istisnalarda vardır. Bu karşılıklı etkiler herhangi bir banyo için çalışma sıcaklığını belirlemeyi zor veya imkansız hale getirmektedir, bu yüzden sıcaklık deneysel olarak saptanmalıdır. Dolayısıyla ısıtma soğutma bobinleri birçok kaplama sistemi için gereklidir. Banyonun direnci üzerinden akım geçişi bir sıcaklık artışına neden olur ve bu buharlaşarak soğumayla dengelenmezse, sıcaklığı kontrol etmek gerekmektedir (Morona, 2006).

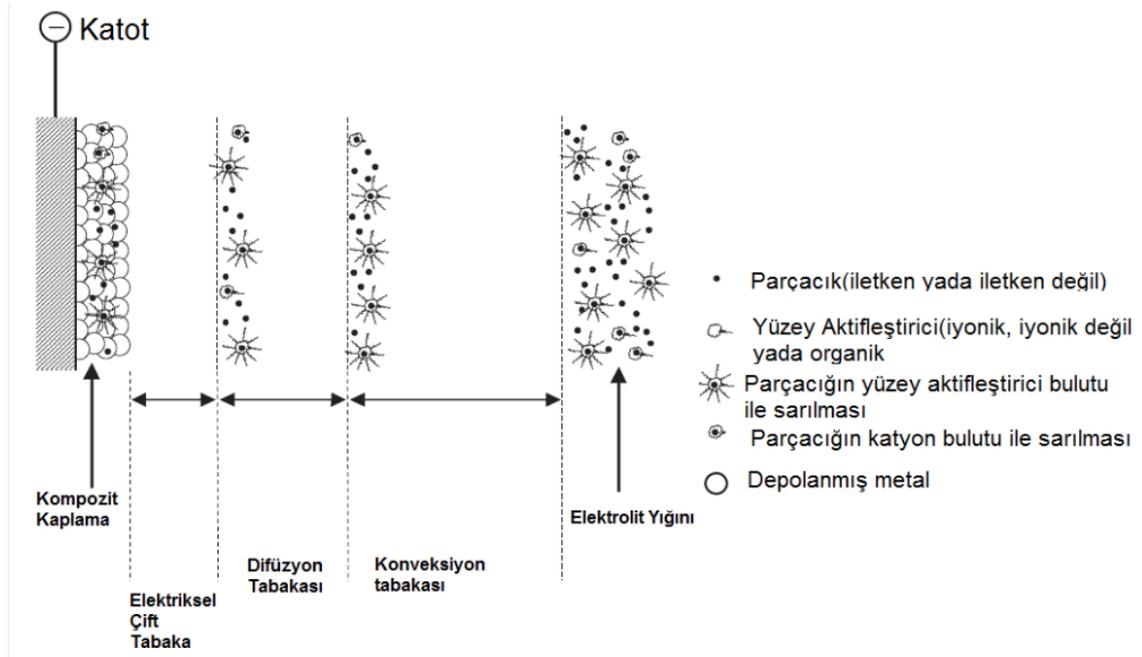
3.2.2. Elektro-Eşdepolama(Electro-Codeposition); Elektrolitik Kompozit Kaplamaların Üretimi

Kompozitlerde ana faz matris olarak isimlendirilirken, diğer faz ya da fazlar takviye olarak isimlendirilmektedir. Kompozit malzemeler çoğunlukla, fiber, whisker yada levha biçimli takviyelerle güçlendirilmiş malzemeler, sermetlerin ve alaşımların dispersiyon sertleşmesi ile güçlendirildiği parçacık (partikül) kompozitler, laminantlar ve sandviç malzemeler olabilmektedir. Metalik kompozitler aşağıda belirtilen değişik metotlarla üretilebilmektedirler;

- Toz metalürjisi: metalik ve metalik olmayan tozların karıştırılarak preslenip, sinterlendiği üretim biçimidir.

- Metal püskürtme: eritilmiş metalik tozların içine inert parçacıkların eklenmesi ile elde edilen kompozit toz karışımının yüzeyler üzerine gaz basıncı ile püskürtülmesi şeklinde üretim biçimidir.
- İç oksitlenme ve birlikte çökeltme: metallerin ve alaşımların seçici oksitlenmesi yoluyla, dağılmış çok ince taneli oksitler içeren kompozitler üretilir ve birlikte çökeltme metoduyla kompozit üretimi kolayca indirgenabilen metal tuzları ve kolloidal oksit dağılımı içeren bir karışıma ihtiyaç duymaktadır. Metal tuzlarının indirgenmesiyle daha sonra geleneksel toz metalürjisi tekniği ile işlenebilecek çok ince taneli metal ve oksit tozları karışımı üretilir.

Kompozit elektro-eşdepolama (electro-codeposition) küçük parçacıklar (elektro kaplanan metalle birlikte eş-depolanan) içeren bir süspansiyondan elektro-kaplama yoluyla metal matrisli kompozitlerin elde edildiği bir prosestir. Prosesin şematik gösterimi şekil 3.4’de görülebilir. Genellikle metal matris kaplamaya korozyon direnci ve fiziksel dayanım gibi özellikler verirken, ikinci faz ise düşük sürtünme katsayısı (örneğin grafit, PTFE ve yağ içeren kapsüller), yüksek aşınma direnci (örneğin SiC, WC ya da elmas) veya yüksek yüzey sertliği (örneğin silika-SiO₂, alümina ya da zirkonya) verebilmektedir (Morona, 2006).



Şekil 3.4. Elektro-eşdepolama prosesinin şematik görünümü (Low ve ark., 2006)

Kompozit elektro-depolamanın başlangıcı geleneksel elektro-kaplamanın ilk günlerine kadar gitmektedir. Kaba depolanmış kaplamalar, elektroliz esnasında birlikte depolanan, elektrolit içindeki empürütelerin varlığı ile ilişkilendirilmekteydi. Fink ve Prince (1928)'in grafit içeren kendinden yağlamalı bakır kaplama elde ettiği 1928 yılına kadar bu olayın faydalı olabileceği geniş bir şekilde raporlanmamıştır. Yirmi yıl sonra Aquesse (1951), sert ikinci faz parçacıkların eş-depolanmasıyla kaplanmış kesici takımların kullanım ömürlerinin artmasını sağlayacak bir patent başvurusu yaptı. 1960'ların sonlarından itibaren, kompozit elektro-kaplama teknolojisine olan ilgi dikkate çekici bir şekilde artış gösterdi, 1970'lerin başlarından itibaren ise elektriksiz kompozit kaplama teknolojisi popülerlik kazandı (Metzger, 1972).

Elektrikli ve elektriksiz kompozit kaplamanın başlıca avantajları aşağıda belirtilmiştir.

- Geleneksel elektro-kaplama hücrelerinin kurulumu için gerekli olan yatırım maliyeti düşüktür.
- Durmaksızın, aralıksız bir şekilde parçaları kaplayabilme yeteneği
- Metal oksit, metal karbür ve organik bileşikler gibi farklı inert parçacıkları seçerek çok çeşitli kompozitler elde edebilme.
- Üretim şartlarını kontrol ederek istenen ölçülerde pürüzsüz kaplamalar elde edilebilir. İşlem sonrası operasyonlar minimum düzeydedir.
- Parçalara ısı işlem gerekmemektedir ve böylece kaplanmış numunelerin termal açıdan zarar görmeleri önlenmektedir.
- Metal püskürtme yöntemi ile karşılaştırıldığında, daha karmaşık geometrik biçimli parçalar başarılı bir şekilde kaplanabilir, fakat daha üniform kalınlık elektriksiz kaplama yöntemi ile elde edilmektedir.
- Daldırma ve püskürtme tekniklerinde sık sık karşılaşılan atıkların azaltılması.
- Bu işlemin bir avantajı da, yüksek sıcaklık ve vakum süreçlerinde(örneğin püskürtme ve kimyasal buhar biriktirme)ortaya çıkan sıkıntıların olmamasıdır. Elektro-depolama işlemi elektrolit içinde gerçekleşmektedir ve yüksek sıcaklık gerekmemektedir.

Elektrikli ve elektriksiz depolamanın başlıca sınırlılıkları şunlardır;

- İkinci fazın parçacık boyutu,
- Sınırlı oranda eş-depolama miktarı.

Kompozit kaplamaların elektro-depolanmasında matris malzemesi saf metal veya alaşım biçiminde olabilir. İkinci faz parçacıkları istenilen uygulamaya bağlı olarak, toz veya fiber(yönlendirilmiş ya da rastgele yönlendirilmiş) biçiminde olabilir ve iletken ya da yalıtkan olabilir. İkinci faz malzemesinin kullanılacak elektrolit içinde çözünmemesi ve elektrolit tarafından ıslatılabilir olması çok önemlidir. Celis ve Roos (1982), süspansiyon içinde büyük parçacıkları askıda tutma probleminden dolayı, üst parçacık boyut limitini 40µm olarak belirlemişlerdir.

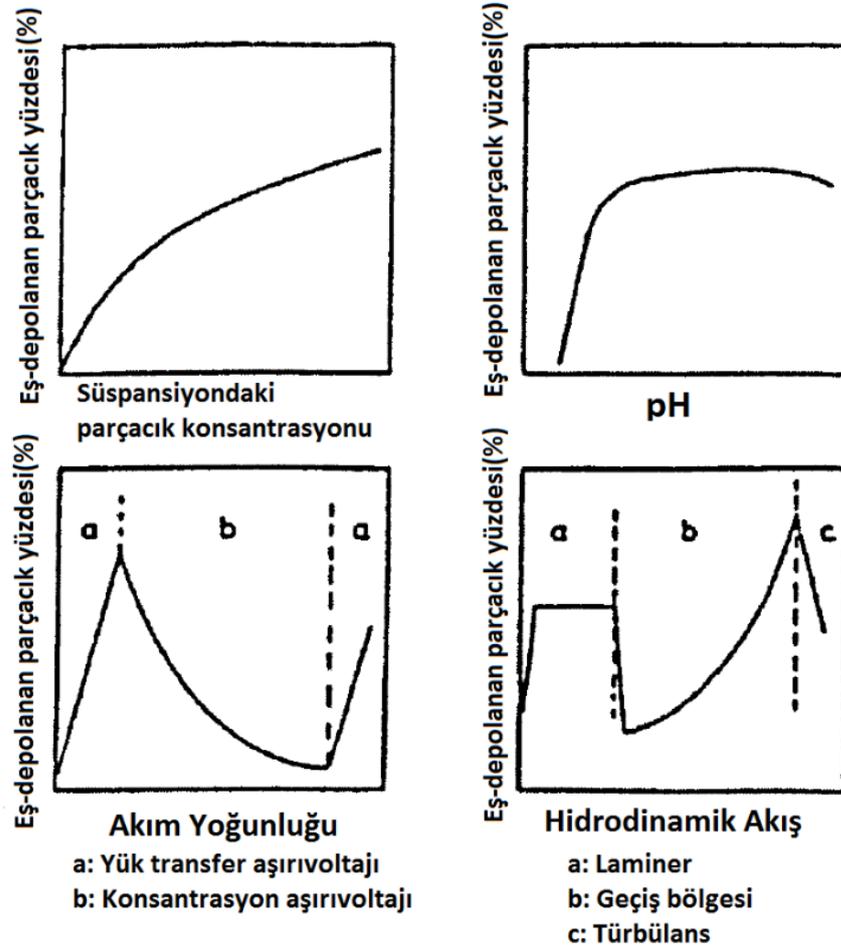
En yaygın kullanılan matris malzemeleri nikel, bakır, çinko ve kobalttır (Faure ve ark., 2000). Elektrolitik kompozit kaplama elde etmek için çeşitli teknikler bulunmaktadır:

- Geleneksel süspansiyon tekniği, kimyasal veya mekanik olarak, parçacıkların sürekli süspansiyon içinde tutulduğu, elektro depolama esnasında katot üzerinde kompozit kaplamanın oluşmasını sağlayan tekniktir.
- Sedimentasyon tekniği, parçacıkların periyodik olarak şiddetli bir şekilde karıştırılarak dağıtıldığı ve elektro eş-depolama esnasında yatay bir yüzey üzerine çöktürüldüğü bir tekniktir. Normal süspansiyon tekniği ile karşılaştırıldığında ulaşılabilen yüksek eş-depolama oranları bu tekniğin avantajıdır. Aynı zamanda bu periyodik karıştırma/sedimentasyon ile katmanlı depolama yapmak mümkündür.
- Fırça elektro-kaplama tekniği (Ehrhardt, 1985), bu teknikte akım metal tuzlarını ve katı parçacıkları içeren bir elektrolit içinde ıslatılmış adsorbant bir madde içinden geçmektedir. Bu teknik literatürde henüz yeterince araştırılmamıştır.

Uygun bir yüzey aktifleştirici kullanılmadığı durumlarda, inert parçacıkları süspansiyon içinde tutmak için bazı karıştırma işlemleri kullanılır. Celis ve Roos (1982) iki uygun teknikten söz etmişlerdir; “plaka pompalama” işlemi, kaplama hücresinin altında titreşimli bir plaka kullanılır ve “sıvı/hava” işlemi, peristaltik pompa kullanılarak elektrolit sirküle edilir. İkinci durumda hava aynı zamanda karıştırmanın şiddetini artırmak için kullanılır, bununla birlikte, parçacıkların flotasyonunu

engellemek için dikkat etmek gerekir ve parçacıkların sedimentasyonunda ölü noktalar meydana gelecektir. İlk teknik, ikincisinden daha etkilidir, özellikle hava eklendiğinde. Bununla birlikte, hava oksitlenme problemine sebep olabilir ve aynı zamanda elektrolitteki ohmik düşüşü artırarak, üretim maliyetlerini yükseltir.

Elektro eş-depolamayı etkileyen birçok parametre üç kategoriye ayrılabilir; elektrolit ile ilgili özellikler, sistemin hidrodinamikleri ile ilgili özellikler ve elektroliz etkileri(banyo tipi, pH, akım yoğunluğu, sıcaklık, banyo karıştırma, parçacık tip ve konsantrasyonu, çözeltideki ek maddelerin varlığı) ile ilgili özellikler. Şekil 3.5 parçacıkların elektrolitik eş depolanmasında, elektro-kaplama parametrelerinin genel etkilerini göstermektedir (Morona, 2006).



Şekil 3.5. Parçacıkların elektrolitik eş-depolanması üzerine elektro-kaplama parametrelerinin genel etkileri (Celis ve ark., 1991).

3.2.2.1. Banyo ve pH'ın Etkisi

Genel olarak, parçacıkların kendisinin eklenmesi ve eş-depolamayı teşvik edecek bazı maddelerin eklenmesi dışında, kompozit kaplama yapmak için kullanılan elektrolitlerle, geleneksel kaplama yapmak için kullanılan elektrolitler benzer kompozisyona sahiptir. Bir elektrolit genellikle matris malzemesi olarak kullanılacak metali depolama yeteneği için seçilir, fakat metal tipi genellikle elde edilen eş-depolama miktarını etkiler. Örneğin, Brandes ve Goldthorpe (1967) alüminanın geleneksel elektrolitlerden bakır ve nikel ile depolanabileceğini, fakat tipik krom banyosunda ise depolanamayacağını belirlemiştir. Onlar aynı zamanda belirli bir matris metali elde etmek için kullanılan elektrolit tipinin eş-depolama oranını da etkilediğini buldular. Örneğin, alüminanın bakır içine eş-depolanmasında sülfatlı elektrolitlerde elde edilen depolama miktarının, alkalın siyanit temelli banyolarda elde edilene oranla daha az olduğu tespit edilmiştir. Hoffman ve Ernst (1964), alüminanın eş-depolanmasını, temel bir pirofosfat banyosunda bir miktar gerçekleşirken, sülfat veya floroborat banyolarında hiç gerçekleşmediğini belirlemişlerdir. Yazarlar mümkün olan en yüksek eş-depolanma oranının bir format banyosunda olduğunu bulmuşlardır. Aynı dönemde William ve Martin (1964), silika fiber eş-depolama miktarının, siyanit bakır sistemindeki CuCN(bakır siyanit) içeriğinin artışıyla, yükseldiğini bulmuşlardır.

Bazzard ve Boden (1972), nikel/krom eş-depolanmasıyla ilgili çalışmalarında, kompozit kaplamanın meydana gelmesinde kullanılan elektrolitin, bütün katot yüzeyinde üniform bir metal depolamayı sağlaması için ince doldurma gücü sergilemesi gerektiğini ve ek olarak, depolamanın yapılması için, elektrolitin parçacıklar arasındaki boşluklara depolama yapabilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Yakın zamanlarda, Hirato ve ark. (2001) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada Al/SiC kompozit kaplama elde etmek için kullanılan AlCl₃- dimetilsülfon elektrolitinin kullanıldığı bir durumda, silikanın depolanmasının sulu olmayan bir elektrolit kullanıldığında daha kolay olduğunu belirlemişlerdir. Diğer bir çalışmada ise silikanın asit bakır-sülfat çözeltilerinde eş-depolanmadığı belirlenmiştir (Terzieva ve ark., 2000). Genellikle hidrofilik olan silika parçacıkları, silika yüzeyine güçlü bir şekilde bağlanmış olan su tabakası yüzünden eş-depolanamamaktadırlar, katot yüzeyiyle bağlanmayı reddetmektedirler.

pH'taki değişim farklı sonuçlar elde edilmesine neden olmaktadır. Sautter (1963) Ni/Al₂O₃ kaplamaları için, pH değeri 2'den büyük olduğunda parçacık eş-depolanma içeriğinde çok az etki olduğunu, pH değeri 2'den küçük olduğunda ise parçacık eş-depolanma içeriğinde çok keskin düşüş olduğunu belirlemiştir. Aynı zamanda diğer araştırmacılar da, örneğin Celis ve Roos (1982), benzer sonuçlar bulmuşlardır, fakat onlar bunun mevcut ikinci faz parçacıklarının tipine bağlı olduğunu belirlediler, aslında molibdenyum disülfid(MoS₂) ve tungsten disülfid(WS₂) sistemlerinde pH değerindeki azalmayla, eş-depolama miktarlarında artış gözlenmiştir ve aynı durum nikel/silisyum karbür(SiC)de de gözlenmiştir(Mathis ve ark., 1991). Yeh ve Wan (1994) bir Watts tipi nikel banyosunda SiC'ün eş-depolanması üzerinde iyon adsorbsiyonunun etkileri ile ilgili çalışması esnasında bu olayı açıklamışlardır. Onlar SiC tozlarının, hidrojen iyonlarının adsorbsiyonunu katalizlediğini ve pH değerinin 2 veya daha az olması durumunda hidrojen çıkışında müthiş bir artış olduğunu belirlediler. Onlar SiC içeren bir elektrolitin pH değeri 2'den küçük olduğunda, depolanmış tabakalardaki parçacık içeriğinde ve nikel indirgenmesindeki akım yoğunluğunda dikkate değer bir azalma meydana geldiği sonucuna vardılar. Aynı zamanda, Hayashi ve ark. (1993) çözeltinin pH değerinin alümina parçacıklarının varlığından etkilendiğini buldular. Onlar, bir çözelti içine yerleştirdiğinde, alüminanın yüzeyinin genel olarak birbirinden ayrı ya da H⁺ iyonlarıyla adsorblanmış bir şekilde OH⁻ grubuyla kaplandığını ifade etmişlerdir. OH⁻ ve H⁺ miktarları eşit olduğu zaman, bu parçacıklar için çözeltinin pH değeri sıfır yük noktasına (the point of zero charge, PZC) denk gelmektedir. PZC'nin altındaki pH değerlerinde, H⁺ fazlalığı parçacık yüzeyine adsorblanacaktır(ki bu durum bu pH değerlerinde eş-depolamanın daha az olmasının sebebidir), buna karşın pH değeri PZC'nin üstünde olursa, parçacıklar fazla OH⁻ adsorblayacaklardır ya da H⁺ serbest bırakacaklardır. Benzer sonuçlar, Bonino ve ark. (1998)'nın bir Watts banyosunda nikelde birlikte kobalt oksit (Co₃O₄) eş-depolanması üzerine yaptıkları çalışmada elde edilmiştir; parçacıkların elektrolite eklenmesi pH değerini etkilemektedir. Bu değişim parçacıkların asit-baz özelliklerine bağlıdır ve yüzeylerindeki H⁺ yer değişiminin büyüklüğünü göstermektedir.

Cr-Ni alaşımlarıyla birlikte Al₂O₃'ün elektro-eş-depolanmasının farklı yönleri üzerine yapılan Berkh ve ark. (1995)'nin yaptığı bir çalışmada kaplama depolama oranlarının pH değeri 0.5 ile 1 arasında başta artış gösterdiği gözlemlenmiştir. pH

değeri 1 ile 3 arasında ise aşağı yukarı sabit kaldığı, pH değeri 3'ten daha yüksek olduğunda ise elektrolit içinde çökelme meydana geldiği gözlemlenmiştir (Morona, 2006).

3.2.2.2. Akım Yoğunluğunun ve Sıcaklığın Etkisi

Çözeltideki parçacık konsantrasyonu ile birlikte akım yoğunluğu en çok araştırılan parametredir. Hovestad ve Jansen (1995), incelemelerinde iki belirgin akım yoğunluğu bölgesi olduğunu ifade etmişlerdir; ilk olarak, akım yoğunluğu ikinci fazın eş-depolanma miktarını ya çok az etkilemektedir ya da hiç etkilememektedir ve ikinci olarak, akım yoğunluğuna göre grafiği çizildiğinde parçacık içeriği bir ya da daha fazla maksimum değer göstermektedir.

Celis ve Roos'un 1982'deki incelemelerinde, akım yoğunluğunun artışıyla birlikte genelde eş-depolamanın azalış eğilimi gösterdiğini belirtmişlerdir, halbuki Ni/SiC kompozitlerinde artış olduğu belirtilmiştir. Onlar eş-depolama sistemine bağlı olarak her iki etkininde elde edilebileceği sonucuna vardılar. Bir önceki paragrafta bahsedilen bir ya da daha fazla maksimum değer şu çalışmalarda elde edilmiştir; nikel sülfamat banyosunda TiO_2 ve SiC parçacıklarının eş-depolanması (Kariapper ve Foster, 1974), asitli bakır sülfat çözeltisinde Al_2O_3 'ün eş-depolanması (Celis ve Roos, 1977) ve floroborat banyosunda nikel ile birlikte V_2O_5 'in eş-depolanması (Ramesh ve Yasuf, 1993). Saksin ve ark. (1995), elektro-depolanmış metal/floroplastik kompozit kaplama üretimiyle ilgili çalışmalarında, akım yoğunluğunun artışıyla birlikte bu polimerik parçacıkların eş-depolanma miktarlarında azalma olduğunu belirtmişlerdir.

Elektro-depolanmış krom-grafit kompozit kaplama ile ilgili çalışmalarında Naryan ve Narayana (1981) ve yüzey aktifleştirici madde ekledikleri elektro-eş-depolanmış çinko ve polistiren kompozit kaplama çalışmalarında Hovestad ve ark. (1999), eş-depolama miktarları üzerinde akım yoğunluğunun çok az etkisi olduğunu belirtmişlerdir.

Yakın zamanda, Kerr ve ark. (2000), puls elektro-depolama yöntemiyle nikel/PTFE kompozitlerinde, parçacık miktarında artış elde etmenin mümkün olduğunu belirtmişlerdir. Onlar, $3 A/dm^2$ DC (doğru akım) akım yoğunluğu kullanarak %6.9 PTFE eş-depolama oranı elde edilebileceğini, buna karşın puls akım kullanarak,

ortalama 3 A/dm^2 akım yoğunluğunda, matris içerisinde parçacıkların dağılımını geliştirerek, %12 PTFE eş-depolama oranı elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Bunun tam tersine, Simmons(2002), çinko/PTFE kompozit kaplamalarında, puls akım yoğunluğunun, eş-depolanmış PTFE yüzdesi üzerinde çok az etkisi olduğunu ifade etmiştir. O aynı zamanda çinko-kobalt/PTFE kompozitlerinde de benzer sonuçları elde etmiştir. Bununla birlikte, eş-depolama 0.625 A/dm^2 ortalama akım yoğunluğunda gerçekleştiğinde, bu kaplamalarda bulunan eş-depolanmış PTFE yüzdesinin görev döngüsü (duty cycle)'ne bağlı olarak değiştiği görülmüştür(yani görev döngüsü arttığında, eş-depolanmış PTFE yüzdesi azalmıştır).

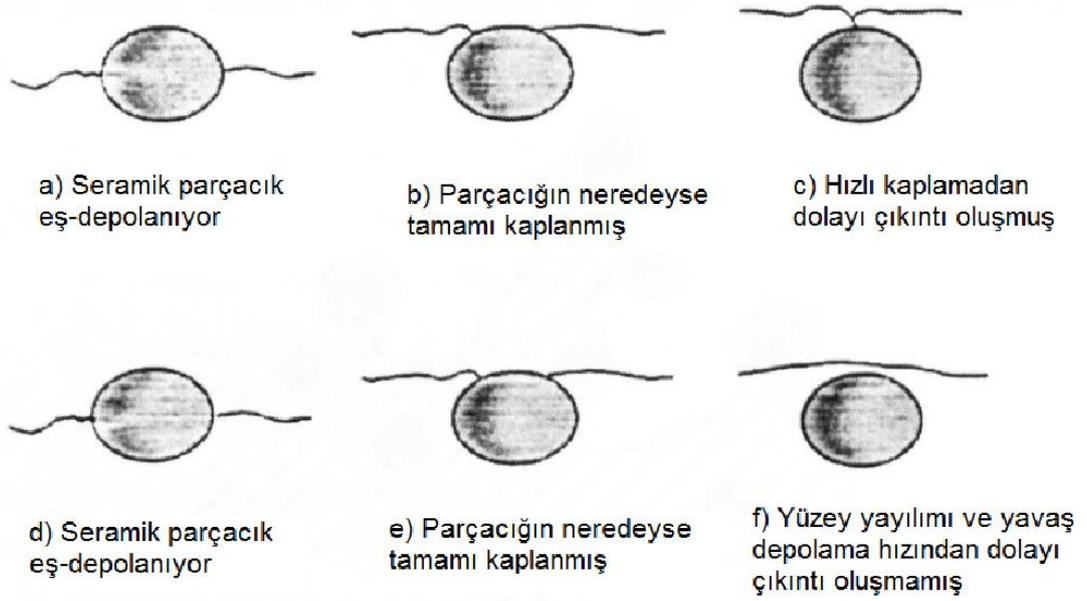
Gyftou ve ark. (2002), bir Watts çözeltisinde, iki farklı boyutta ($1\mu\text{m}$ ve 20nm) SiC parçacıklar içeren nikel matrisli kompozit kaplamaları, puls akım şartları kullanarak üretmişlerdir. Onlar DC akım şartları altında üretilenlerle karşılaştırdıklarında, puls akım uygulamanın eş-depolamada daha üniform parçacık dağılımı ile sonuçlandığını gözlemlerler. Onlar mikrosertlikte artışın sadece parçacığın varlığı ve boyutunun küçülmesiyle değil aynı zamanda, akım şartlarındaki değişimle (görev döngüsü ve puls frekansı) de arttığını ifade etmişlerdir. Kaplamanın sertliği ileri ısıl işlemlerle geliştirilebilmekteydi.

Akım yoğunluğu sadece parçacık içeriğini etkilemiyordu aynı zamanda akım yoğunluğunun kendisi, elektrolit bünyesindeki parçacıkların varlığından etkileniyordu. Buelens ve ark. (1983), alümina parçacıkları içeren bakır ve altın elektrolitlerinde katodik polarizasyon denemeleri gerçekleştirdiler; elde edilen grafiklerin şekilleri, elektrolitte alümina olmadığı durumdakilere benzerdi, fakat inert parçacıkların varlığı eğrileri aynı aşırı potansiyelde daha yüksek bir akım yoğunluğuna değiştirdiği söyleniyordu. Benzer sonuçlar diğer bazı metal/parçacık sistemlerinde de elde edilmişti.

Suzuki ve ark. (1986), özellikle $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ sisteminin katodik polarizasyon davranışlarını incelediler ve şunu keşfettiler, parçacıkların bir elektrolite eklenmesi düşük aşırı potansiyelde katodik akım yoğunluğunu azaltmıştır, bunun tersi de yüksek aşırı potansiyelde geçerlidir. Yüksek aşırı potansiyelde durum, çözeltideki parçacıkların varlığıyla difüzyon tabakası kalınlığının azalmasıyla açıklandı. Düşük aşırı potansiyeldeki durumda ise yazarlar, aslında alümina parçacıklarının katot yüzeyine adsorblandığını, gümüş depolanmasının baskılandığını öne sürdüler.

Simmons (2002), çinko/PTFE'nin katodik polarizasyon davranışlarını inceledi ve şunu göstermiştir; polarizasyon esnasında herhangi önemli bir elektrokimyasal indirgenmeye maruz kalmış polimeri dağıtmak için ne PTFE ve nede yüzey aktifleştiriciye gerek yoktu. Bununla birlikte, PTFE bir asit elektrot içinde, belirli bir akım yoğunluğunu elde etmek için daha yüksek bir potansiyel gerektiren, giderek artan bir oranda yer değiştiren akım/potansiyel ilişkisine sebep oldu. Çinko depolama için sınır akım, aynı zamanda PTFE elektrolit içine eklendiğinde azalmaktaydı. Bununla birlikte, Hwang ve Hwang (1993), çalışmalarında parçacık içeriğinin polarizasyon eğrileri üzerinde bir etkisi olmadığını belirttiler.

Banovic ve ark. (1999), nikelin alümina ile birlikte eş-depolanmasını çalıştılar. Üretilen kompozitlerin morfolojik çalışmalarından başladılar ve şunu buldular; 1 A/dm^2 akım yoğunluğunun altında depolanmış örnekler için nikel matris son derece pürüzsüzdü, buna karşın bu akım yoğunluğundan daha üst değerlerde, matris bünyesinde daha büyük olan bazı içyapılar gözlenebilmekteydi. Yazarlar matris bünyesindeki bu yapıyı, parçacık etrafında nikel birikimlerinin kaynaşması ve büyümesi olarak yorumladılar. Alümina parçacıkları elektriksel olarak yalıtkan olduklarından dolayı, nikel matrisi parçacıklar üzerinde depolanmamaktadır fakat bunun yerine, parçacıkların etrafında depolanmaktadır. Dolayısıyla, farklı akım yoğunluklarında parçacığın üst kısmında depolanmış nikel tabakasının kaynaşma durumunda, şekil 3.6'te şematik olarak görünüşü verilen farklılıklar olmaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında, nikel metal birikimleri, yüzeye yayıldıklarından daha hızlı bir şekilde eş-depolanmaktadırlar. Bu durum parçacık etrafında nikel oluşumunun kaba olması ile sonuçlanmaktadır ve çıkıntı oluşumu şekil 3.6 c'de şematik olarak gösterilmiştir. Düşük akım yoğunluklarında, kaplama daha yavaş hızlarda depolanmaktadır, böylece metalin yüzeye yayılmasına imkân vermektedir ve daha düzgün bir görünüm elde edilmektedir.



Şekil 3.6. Farklı akım yoğunluklarında elektro-depolanmış kompozit kaplamaların farklı yüzey morfolojilerinin şematik gösterimi. Yüksek depolama oranı (akım yoğunluğu) (a), (b) ve (c)'de görülmektedir. Düşük kaplama oranı (d), (e) ve (f)'de görülmektedir (Banovic ve ark., 1999).

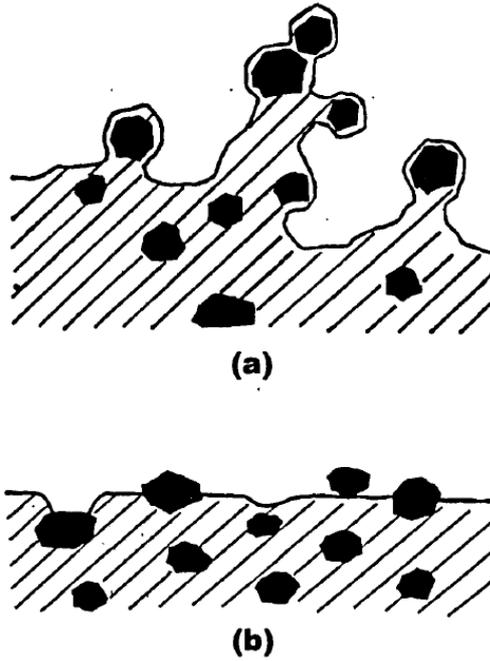
Sıcaklığın sisteme bağlı olarak farklı etkileri olduğu görülmektedir, Ni/Al₂O₃ sisteminde sıcaklık değişiminin parçacık içeriği üzerinde etkisi çok az veya hiç yoktur, buna karşın Cr/grafit kompozitlerinin parçacık içeriği, sıcaklık 50°C'ye kadar yükseltilirken maksimum değerine kadar sabit bir artış göstermektedir. Bunun tam tersi durumda, Cr/Al₂O₃ sistemi için geçerlidir, sıcaklık 50°C'ye yükseltilirken eş-depolanma oranında azalma meydana gelmektedir. 50°C'de en yüksek parçacık içeriği Ni/V₂O₅ sistemi için bildirilmiştir (Morona, 2006).

3.2.2.3. İkinci Fazın Tipi, Konsantrasyonu, Biçimi ve Boyutu

Genel olarak, elektrolit içindeki parçacık konsantrasyonundaki artışla birlikte, depolanmış kompozit kaplama içindeki parçacık hacim yüzdesinde artış meydana gelmektedir, ta ki maksimum değerine ulaşana kadar. Bununla birlikte, eş-depolanmış parçacık yüzdesi kısmi olarak elektrolit kompozisyonuna ve kısmi olarak ta parçacık tipine bağlıdır. Buna bir örnek olarak Greco ve Baldauf (1968)'un çalışmasında gösterilebilir, yazarlar aynı şartlar altında nikelle birlikte eş-depolanan TiO₂ miktarının, Al₂O₃ miktarından üç kez daha fazla olduğunu belirtmektedirler. Aynı zamanda, iletken

parçacıklar için nispeten daha fazla miktarda parçacık, metal birikim içinde hapsedilebilirken, iletken olmayan parçacıklar için bu daha zordur (Ehrhardt, 1985).

Nikel/krom kompozit elektro-kaplama ile ilgili çalışmalarında, Bazzard ve Boden (1972), iletken parçacıkların eş-depolanmasının, onların birikimlerindeki dallantılı büyümelerinden dolayı problemli olabildiğini ve dallantılı büyümenin sebebinin eş-depolanmış bir parçacığın kaplama içinde iletken bir tepe noktası gibi davranması olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 3.7. Kompozit kaplamaların tipik yüzey profili ; (a) iletken parçacıklar içeren, (b) iletken olmayan parçacıklar içeren (Foster ve Cameron, 1976).

Diğer araştırmacılar tarafından da benzer sonuçlar raporlanmıştır (Foster ve Cameron, 1976; Zahavi ve Kervel, 1982; Stankovic ve Gojo, 1996), iletken veya yarı iletken parçacıklarda(örneğin; krom karbür, zirkonyum diborür, grafit) yüzey nodülü(yumru) oluşması eğilimi mevcut iken, buna karşılık iletken olmayan parçacıklarda(örneğin; silisyum karbür, alümina) böyle bir durum olmadığını ifade etmişlerdir. Bilhassa Stankovic ve Gojo (1996), parçacık tipi ve akım yoğunluğunun kaplama morfolojisi üzerinde, parçacık boyutundan daha büyük etkisi olduğunu belirtmiştir. Bununla birlikte Soya (1987)'nin nikel/kobalt alaşımıyla birlikte zirkonyum parçacıklarının eş-depolanması üzerine yaptığı denemelerinde daha önce bahsedilen

hiçbir nodülasyon görülmemiştir. Bunun sebebi zirkonyum parçacıklarının çok ince bir oksit tabakasıyla kaplanmış olmasıdır, böylece bunlar inert, iletken olmayan parçacıklar gibi davranmaktadırlar.

Chen ve ark. (1971), alümina ile birlikte bakırın eş-depolanması üzerine çalışmalarında, parçacık içyapısının çok önemli bir rolü olduğunu belirttiler. Hegzagonal yapıdaki α -alümina kolaylıkla eş-depolanırken, spinel kübik yapıdaki γ -alümina için ise eş-depolanma olmamıştır (γ -alümina 1125 °C'de ısıtıldıktan sonra kısmen veya tamamıyla α -alüminaya dönüşebilmektedir). Bununla birlikte, Roos ve ark. (1977), bu sonuçlar için aynı fikirde değillerdi ve γ -alüminanın da α -alümina kadar iyi depolanabileceğini, fakat daha az miktarda olduğunu belirttiler. Bu durumun parçacık üzerinde farklı miktarlarda iyon adsorbsiyonundan dolayı olduğu belirtildi. Parçacık etrafındaki iyonik bulutun, eş-depolama miktarı üzerinde iki farklı rolü bulunmaktadır; parçacık üzerinde pozitif yük bulunuyorsa, katoda doğru çekim için yardım edebilir (ve büyüyen metal tabakaları tarafından yutulmak için parçacığa zaman kazandırır), fakat diğer yandan, difüzyon tabakasına engel olabilir. Aynı zamanda Chen ve ark. (1971), titanyum dioksitin alüminaya benzer bir şekilde davrandığını belirttiler, rutile (TiO_2 'nin mineral formlarından biri) TiO_2 için en uygun depolama formu olurken, anastase (TiO_2 'nin mineral formlarından biri) ise hiçbir şekilde eş-depolanamıyordu.

Süspansiyon içinde mikron altı boyutlarda alümina parçacıklarının, dönen silindir bir elektrot üzerine bakırla birlikte eş-depolanması esnasında polarizasyona etkileri Stojack ve Talbot (1999) tarafından çalışılmıştır. Yazarlar, artan akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak parçacıkların eş-depolanma davranışlarının birçok genel bölgeye bölünebildiğini belirttiler; başlangıçta eş-depolanma keskin bir şekilde artıyor ve maksimum değerini alıyor, daha sonra eş-depolanmada keskin bir düşüş olmaktadır, sonra eş-depolanma nispeten sabit olmaktadır ve son olarak kütle taşınım limit koşullarında diğer bir azalış oluşmaktadır. Akım yoğunluğuna bağlı olarak eş-depolama miktarının keskin bir şekilde arttığı ve azaldığı bölgeler, parçacık boyutuna, kristalografik faza ve hatta parçacık üretim sürecine daha hassastır. Depolama arttığında, eş-depolama için oran belirleme adımı, alümina parçacıkları üzerine metal iyonlarının adsorbsiyonunun indirgenmesi gibi görünmektedir. Parçacık eş-depolanmasındaki pikin, asit bakır kaplama çözeltisindeki bakırın sıfır yük noktası

(PCZ) ile çakıştığı belirlenmiştir. Sonuçlar çizelge 3.2’de gösterilmektedir. Esasen, Verelest ve ark. (1991)’da Ag/Al₂O₃ kompozit kaplamalar için aynı sonuçları elde etmişlerdir.

Çizelge 3.2. 120 g/l konsantrasyonda, 1000 rpm hızında dönen silindir elektrot kullanarak, 20 mA/cm² akım yoğunluğunda α-Al₂O₃’ün eş-depolanması (Stojak ve Talbot, 2001).

Parçacık Tipi	Akım Yoğunluğu(mA/cm ²)	Eşdepolanan Parçacık Yüzdesi
0.3µm α-Al ₂ O ₃	20	0.7
0.3µm α-Al ₂ O ₃	24.5	0.9
0.3µm α-Al ₂ O ₃	35	0.5
1µm α-Al ₂ O ₃	20	0.7

Nowak ve ark. (2000) Ni/SiC ve Ni/SiO₂’in elektrolitik eş-depolanmasının yerinde araştırılması için elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniğini (EIS) kullanmışlardır. SiO₂ parçacıklarının, SiC parçacıklarına göre neden daha zor eş-depolandığını belirlemek için çalıştılar. SiO₂ ve SiC parçacıklarının varlığının, metal depolanması işlemine farklı şekillerde etki ettiklerini belirlediler; muhtemelen parçacıkların kısmen gömülmesiyle, yüzeyin bazı bölümlerine erişimin engellenmesinden dolayı, elektrot yüzeyinde belirgin bir azalma olması sebebiyle, SiC parçacıkları büyüyen tabakalar içine gömülmektedirler, buna karşın SiO₂ parçacıklarında böyle bir durum gözlenmemektedir. EIS tekniği Ni elektro-depolanması üzerine SiC nano parçacıkların etkisinin araştırılması için Benea ve ark. (2001) tarafından da kullanılmıştır. Parçacıklar Ni indirgenmesini ana hatlarıyla, polarizasyon eğrilerini daha düşük bir indirgenme potansiyeline yer değiştirerek ve daha düşük bir yük transfer direnci varlığıyla etkilemektedirler. Benea ve ark. (2001) aynı zamanda nano yapılı kompozit tabakaların yüzey morfolojisinin saf Ni kaplamalarla karşılaştırıldığında farklı olduğunu belirttiler. SiC parçacıklarının etkisi, kristal büyümesindeki azalmayla birlikte çekirdeklenme yerlerinin sayısını arttırmaktadır ve buda Ni matrisinin tane boyutunun daha küçük olmasıyla sonuçlanmaktadır.

2001 yılında Surviliene ve ark. kromun elektro-depolanması üzerine oksitlerin (MoO_2 ve TiO_2) varlığının etkisiyle ilgili çalışma yaptılar. Onlar bir krom kaplama ile karşılaştırıldığında Cr-MoO_2 ve Cr-TiO_2 kompozit oluşumu için düşük oranlar elde ettiler. Onlar bu durumun MoO_2 ve TiO_2 'nin adsorbif kapasitesi ve elektrot yüzeyinden MoO_2 ve TiO_2 'nin hidrürlerinin desorbsiyonu ile ilgili olduğunu belirttiler. Onlar MoO_2 parçacıklarının iyi derecede dağılımının, altlığın hidrojenasyonunun azaltılmasında kullanılabileceğini, çünkü MoO_2 'nin altlıkta hidrojen adsorbsiyonunun inhibitörü gibi davrandığını ve bu durumun verimliliğinin MoO_2 konsantrasyonunun artmasıyla arttığını gösterdiler. Dahası her iki oksitte sertlik, süneklik, iç gerilim ve yüksek sıcaklık direnci gibi kaplama özelliklerini etkilemektedir. Yazarlar, çok geniş bir boyut aralığında kullanılmasına rağmen, parçacık tipi(kimyasal doğası bakımından) ve akım yoğunluğunun kaplama morfolojisi üzerine parçacık boyutundan daha fazla etkisi olduğunu ortaya çıkardılar.

Parçacık doğasının parçacık boyutundan daha önemli olduğuna destek Chen ve ark. (1971)'dan geldi. Onlar alüminanın bakırla eş-depolanmasında, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eş-depolamanın $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e göre daha kolay olduğunu ifade ettiler. Bu durumun parçacık boyutundan daha önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Eş-depolama üzerine parçacık şeklinin etkisiyle ilgili birkaç araştırma bulunmaktadır. Elbetteki parçacık şekli katot üzerine adsorbsiyonu, parçacıkların kendi yüzeyleri üzerine iyon adsorbsiyonunu ve süspansiyon stabilitesini etkileyecektir. Greco(1989), konuyla ilgili değerlendirmesinde şunu belirtmiştir, süreksiz fiberleri içeren kompozitleri üretmek, partiküllü kompozitleri üretmekten çok daha fazla zordur.

Parçacık boyutunun etkileriyle ilgili farklı sonuçlar raporlanmıştır. Bazard ve Boden (1972) parçacık boyutunu artırarak, nikel matris içinde krom eş-depolanma oranını artırabildiklerini belirtmişlerdir, aynı durum Chen ve ark. (1971) tarafından bakır/alümina üzerine yaptıkları çalışmalarında da raporlanmıştır. Bununla birlikte, Suziki ve Asai (1987), $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ ile ilgili çalışmalarında bu durumun tam tersinin olduğunu ifade ettiler, buna karşın Verelest ve ark. (1991) çalışmalarında eş-depolama üzerinde parçacık boyutunun etkisinin çok küçük olduğunu belirttiler. Yakın zamanda Garcia ve ark. (2001) Ni-SiC kompozitlerini araştırdılar. Onlar SiC parçacıklarını bir Watts banyosunda nikelle birlikte üç farklı parçacık boyutunda (5, 0.7 ve 0.3 μm) eş-

depoladılar. Belirli bir kaplama çözeltisinde, belirli bir parçacık yoğunluğunda, parçacık boyutunun artmasıyla birlikte kaplamadaki parçacık miktarının da arttığını belirttiler. Bu görüşün gelecekte daha iyi araştırılması gerekmektedir.

Stankovic ve Gojo (1996) benzer bir araştırma yaptılar, fakat onlar sadece farklı parçacık boyutlarından ziyade, aynı zamanda farklı parçacık tiplerinin etkilerini de test ettiler. Çizelge 3.3 bu yazarlar tarafından analiz edilen parçacık tiplerini ve boyutlarını göstermektedir. Yazarlar bu çalışmalarında, eş-depolanan parçacık miktarı üzerinde, parçacık doğasının çok büyük etkisi olduğunu belirtmektedirler (Morona, 2006).

Çizelge 3.3. Stankovic ve Gojo (1996)'nun araştırmalarında kullandıkları parçacık tipleri ve boyutları.

Parçacık tipi	Ortalama toz boyutu (μm)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.3
SiC	2.3
MoS ₂	6.1
Grafit	5.4

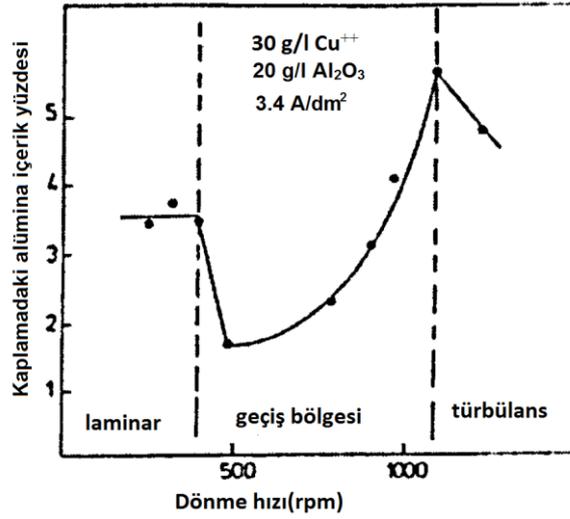
3.2.2.4. Elektrolitin Karıştırılması

Karıştırma işlemi kompozit elektro-depolamada iki önemli rol oynamaktadır; süspansiyon içinde parçacıkları tutmak ve elektrolitik hücre içinde taşınımlarına yardım etmek için kullanılmaktadırlar. Bazı araştırmacılar, topaklanmaları önlemek için deneylerden önce hem karıştırma hemde harmanlama yapmaktadır. Bu işlem parçacıkların iyi bir şekilde dağılımını içeren homojen birikimler elde etmek için gereklidir (Hovestad ve Janssen, 1995). Bununla birlikte, Bazard ve Boden (1972), nikel matris içine krom eş-depolamak için kullandığı sedimentasyon tekniği ile bazı başarılar elde etmişlerdir. Onlar, aşağıda belirtilen işlemleri uygulayarak, iyi parçacık dağılımına ve pürüzsüz yüzeye sahip kaplamalar üretebilmişlerdir; kısa bir süre diliminde elektrolit karıştırılmıştır, daha sonra akım uygulanmadan önce, parçacıklar yatay olarak yerleştirilmiş düzlem yüzeyli katot üzerine çökeltme amacıyla serbest bırakılmıştır.

Foster ve Cameron (1976), eş-depolama miktarı üzerine katot titreşiminin etkisini incelemişlerdir ve doğru akım (DC) şartları altında, titreşim olmadan çok az parçacık eş-depolanmıştır, hâlbuki sadece katodun titreştirilmesiyle, küçük parçacıklar birikim içine dâhil olmuştur. Onlar kesikli katot titreşimi ve puls elektro-depolama kullanarak, geniş bir boyut dağılımında parçacıkların eş-depolanmasını incelediler. Kompozit kaplama oluşumunun ilk aşamalarında, sürekli elektrot titreşimi durumunda ince parçacıkların eş-depolanmasının, katot ve parçacıklar arasındaki çekim gücü etkileşiminin varlığının kanıtı olduğuna inanılıyordu. Celis ve Roos'un 1982'deki konuyla ilgili derleme yazılarında da kısaca söz ettikleri, plaka pompalama tekniğini kullanarak diğer bir titreşimli karıştırma türünü incelediler. Böyle bir karıştırma tipinin özellikle kompozit kaplama üretiminde çok uygun olduğunu belirttiler, ayrıca bu teknikle herhangi türbülansa gerek olmadan ince parçacıkların süspansiyon içinde tutulabildiğini ifade etmişlerdir.

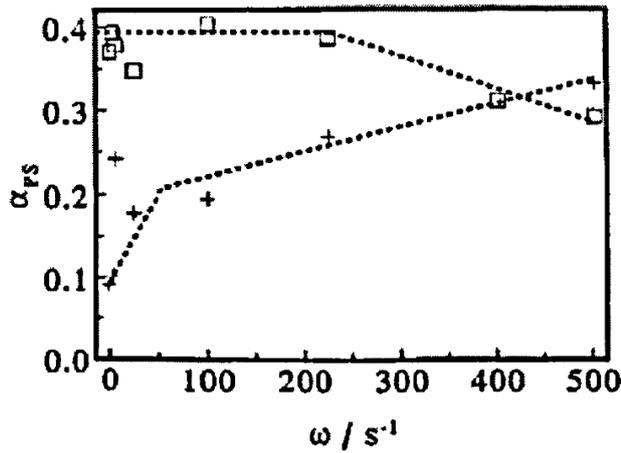
Konuyla ilgili ilk araştırmacılar (Bazzard ve Boden, 1972; Zahavi ve Kerbel, 1982), banyo karıştırma miktarının artırılmasının, eş-depolanmış parçacık miktarında artışa sebep olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, haddinden fazla karıştırma işleminin, parçacıkların eş-depolanmadan önce katot yüzeyinden uzaklaşmasına neden olduğu da ifade edilmiştir. Bu durum, dönen elektrot tekniği kullanarak, parçacıkların eş-depolanması üzerine karıştırma işleminin etkisi üzerine çalışan birkaç araştırmacı tarafından da teyit edilmiştir.

Dönen disk elektrot kullanarak, Buelens ve ark. (1983), alümina içeren bakır ve altın kompozit kaplamalar üzerine hidrodinamik etkileri incelediler. Onların bakır sistemi için sonuçları şekil 3.6'da özetlenmiştir. Laminer akış şartlarında (yaklaşık 400 rpm'ye kadar) eş-depolanmış alümina miktarı sabit kalmaktadır, fakat geçiş bölgesinin başlangıcında, mevcut alümina miktarında açık bir düşüş olmaktadır. Dönme hızının artırılmasıyla birlikte, eş-depolanmış alümina miktarı tekrar artış göstermektedir ve türbülans akış şartlarından hemen önce maksimum değere ulaşmaktadır, bu aşamadan sonra ise eş-depolanmış parçacık miktarında ciddi bir düşüş olmaktadır. Buna ek olarak, non-laminer (laminer olmayan) akış şartları olduğunda parçacık topaklanması gözlenmektedir, buda şunu göstermektedir ki, kaplamanın mekanik ve fiziksel özelliklerinin optimize olması için bu gibi şartlardan kaçınmak gerekmektedir.



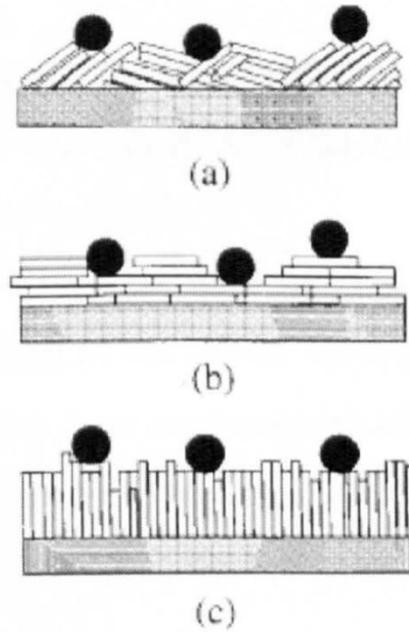
Şekil 3.8. Bakır ile birlikte eş-depolanmış alümina parçacıklarının ağırlık yüzdesi üzerine dönme hızının etkisi (Buelens ve ark.,1983).

Hovestad ve ark. (1995, 1999), polistirenle (PS) birlikte çinkonun eş-depolanmasında katot dönme hızının etkileri üzerine çalıştılar. Şekil 3.9 çalışmalarının sonuçlarını göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere sonuçlar kullanılan parçacık sistemine fazlasıyla bağlıdır. Elektrolit içerisindeki parçacık konsantrasyonu azaltılıp, yüzey aktifleştirici konsantrasyonu artırıldığında, elektro-depolanmış kaplamadaki parçacık konsantrasyonu, katot dönme hızının artışıyla birlikte azalmaktadır.



Şekil 3.9. 0.5 kA/m² akım yoğunluğunda, elektrot dönme hızına karşı PS parçacıkları eşdepolama hacim oranı: (+) elektrolit içindeki PS parçacıkları hacim oranı 0.054 mol.kg/l ve yüzey aktifleştirici(cetylpyridinium chloride) konsantrasyonu 0.02 mol.kg/l; (□)elektrolit içindeki PS parçacıkları hacim oranı 0.02 mol.kg/l ve yüzey aktifleştirici(cetylpyridinium chloride) konsantrasyonu 0.2 mol.kg/l (Hovestad ve Janssen, 1995).

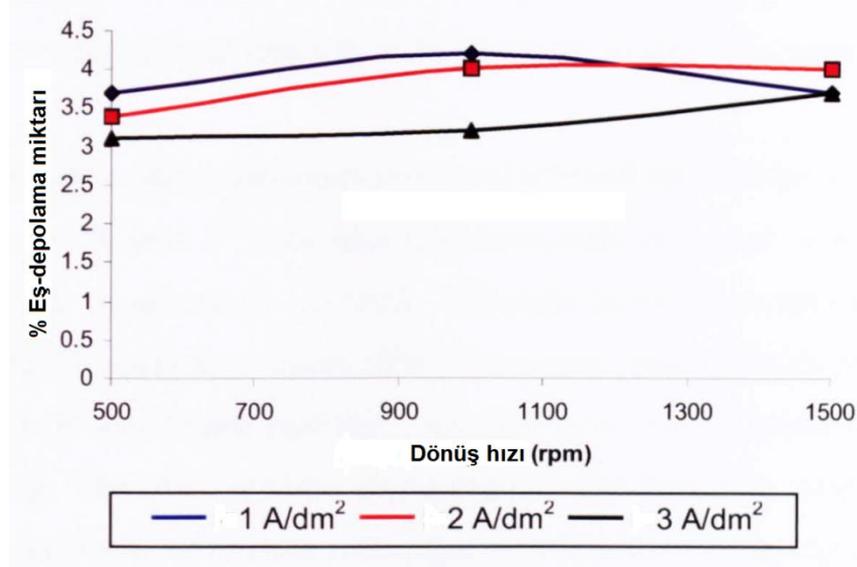
Aynı yazarlar, bir parçacığın büyüyen bir metal tabakasında eş-depolanması olasılığının, katot yüzey pürüzlülüğü ile güçlü bir ilgisi olduğunu ortaya çıkarttılar. Yazarlar, yakınında bulunan lokal yüzeylerin pürüzlülüğüne bağlı olarak, bir parçacığın eş-depolanmadan önce yüzeyden uzaklaşmasına engel olan sürtünme kuvvetlerinden söz ettiler. Girintili bir alanda adsorblanmış bir parçacık, düz bir yüzeyde adsorblanmış parçacığa göre çok daha fazla eş-depolanma olasılığına sahiptir. Bilhassa, eğer parçacıklar kayma kuvvetlerinden ya da Brown hareketinde dolayı yüzey boyunca girintili alanlara doğru hareket edebiliyorlarsa, kaba yüzey eş-depolanmış parçacıkların miktarının daha yüksek olmasına sebep olmaktadır. Yazarlar, PS eş-depolanmasındaki değişikliklerle, birikimin görünüşündeki ve yüzey morfolojisindeki değişiklikleri, aralarındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için gözlemler yaptılar. Dolayısıyla, kendi sistemlerindeki serbest yüzey aktifleştirici konsantrasyonundaki değişimler sebebiyle, yüzey pürüzlülüğündeki değişimin, PS eş-depolanmasındaki farklılıklardan sorumlu olduğunu ifade edilmiştir. Hovestad ve Janssen (1995) tarafından elde edilen elektro-depolanmış çinko-polistiren'in farklı morfolojilerinin şematik görünümü şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Çinko birikimin büyüme morfolojileri; (a) ara tip, (b) temel tip, (c) dikey tip.

Siyah noktalar PS parçacıklarını temsil etmektedir (Hovestad ve Janssen, 1995).

Hidrodinamik rejimin, ikinci faz malzemesi olarak alümina kullanılan eş-depolama prosesi üzerine etkilerinin incelendiği bir literatürde, Stojak ve Talbot (1999), dönen silindir elektrot üzerinde bakırla birlikte alüminanın elektro-eş-depolanması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yazarlar, elektro-eşdepolamayı farklı katot dönüş hızlarında ve farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar şekil 3.11’de gösterilmektedir.



Şekil 3.11. 120 g/l parçacık konsantrasyonunda ve 3 farklı akım yoğunluğunda bakır-alümina elektro-eşdepolanması için parçacık eş-depolanma yüzdesine karşılık katot dönüş hızı grafiği (Stojak ve Talbot, 1999).

Ni/WC elektro-eş-depolanmış kompozit kaplama için yeni bir deneysel yaklaşım Sombatsompop ve ark. (2004) tarafından yakın zamanda sunulmuştur. Bütün komponentlerin detayları şekil 3.12’de görülmektedir.

- Doğru akım motoru (1) ve (2) : Maksimum hızı 130 rpm olan motor (1), anot etrafında dönen katot için sürücü güç kaynağı olarak görev yapmaktadır ve maksimum hızı 30 rpm olan motor (2), hem yatay hem de dikey olarak katotun kendi dönüşü için sürücü güç kaynağı olarak görev yapmaktadır.
- Düz dişli (3) ve (4) : Katodun dikey olarak kendi dönüş görevini yerine getiriyorlar.
- Konik düz dişli çark (5) ve (6) : Katodun yatay olarak kendi dönüş görevini yerine getiriyorlar.

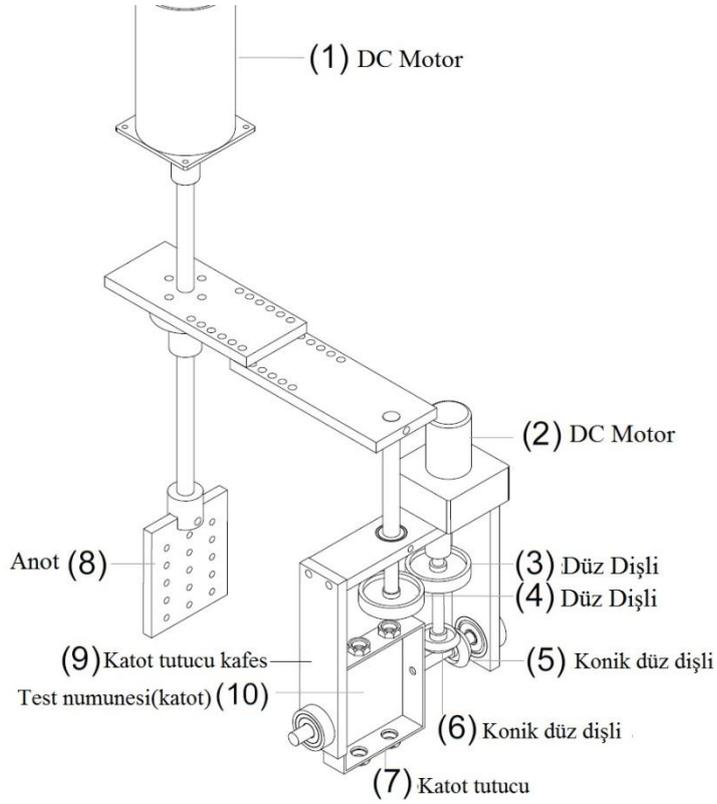
- Katot tutucu (7) : Katodu tutuyor ve kısa mil aracılığıyla katoda elektriği iletiyor.
- Anot (8)
- Katot (9) : Tutucu çerçeve katodu tutuyor ve motor için altlık vazifesini yerine getiriyor.
- Test numunesi (katot) (10).

Yazarlar sonuçlarını, konvansiyonel elektro-eş-depolama tekniği ile elde edilenlerle, kalınlığın dağılımı ve homojenliği ile WC parçacıkların eş depolanması ve kaplamanın sertliği açısından mukayese ettiler, konvansiyonel elektro-eş-depolamada her seferinde bir manyetik karıştırıcı veya sıvı-hava prosesi ile elektrolit karıştırılmıştır.

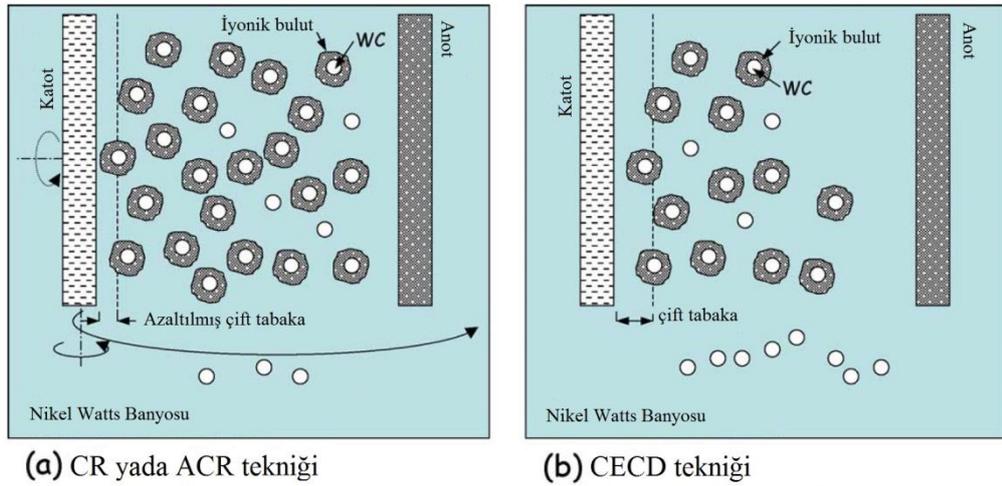
Yeni kompozit kaplama aparatı, katodun kendisinin hem X hemde Y ekseninde ve aynı anda anot etrafında dönmesine imkân verecek şekilde tasarlanmıştır. Aparat üç farklı şekilde çalışmaktadır; konvansiyonel elektro-eş-depolama (CECD), katodun kendi dönüşü (CR) ve anot etrafında dönüş (ACR)(şekil 3.12). Bu aparatın verimli bir şekilde çözeltinin karıştırılmasını yardımcı olabileceği belirlenmiştir. WC parçacıkların eş-depolanmasının ve kaplamanın sertliğinin depolama tekniğine bağlı olduğu, buna karşın kaplamanın kalınlığının depolama tekniğinden bağımsız olduğu belirlenmiştir. Kaplama kalınlığı numunenin her yerinde üniform değildir, kenarlarda çok yüksek kalınlık görülürken, orta kısım yakınlarında çok düşük bir kalınlık görülmektedir. Bütün kaplama tekniklerinde, kaplama kalınlık dağılımı düşük akım yoğunluklarında(yaklaşık 4-6 A/dm²) artmıştır ve yüksek akım yoğunluklarında ise azalmıştır. CECD tekniği, akım yoğunluğuna CR ve ACR tekniklerinden daha duyarlı olduğu belirlenmiştir. ACR tekniği en iyi kalınlık dağılımını vermiştir, buna karşın nispeten yüksek kalınlık gerektiği durumlarda CR tekniğinin kullanılması tavsiye edilmiştir.

CR tekniği ile kaplamanın kalınlığı düşük dönme hızlarında artarken, yüksek dönme hızlarında azalmıştır. Aynı zamanda, ACR tekniğinde kalınlığın, katodun anot etrafında dönme hızının artmasıyla birlikte artış gösterdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, katodun kendi kendine yüksek dönme hızlarında, kaplama kalınlığı, katodun anot etrafında dönüş hızının artmasıyla birlikte azalma eğilimi göstermektedir. Kullanılan bütün tekniklerde, akım yoğunluğu parçacık içeriğini ve ortalama sertliği

etkilememiştir. ACR tekniği, yüksek paracak içeriği ve yüksek kaplama sertliği gerektiği durumlarda tavsiye edilmektedir (Morona, 2006).



Şekil 3.12. Elektro-depolama tekniğiyle yeni bir kompozit kaplama sistem tasarımı (Sombatsompop ve ark., 2004).



Şekil 3.13. Ni-WC kompozit kaplamalarının depolama mekanizmasında, katotun kendi etrafında dönüşü ve anot etrafında dönüşü tekniklerinin, geleneksel elektro-eş-depolama kaplama tekniğiyle karşılaştırılması (Sombatsompop ve ark., 2004).

3.2.2.5. Elektrolit İçinde Bulunan Yüzey Aktifleştiricilerin Etkisi

Bakırla birlikte alümina ve grafitin elektro-eş-depolanması üzerine yaptıkları çalışmalarında Fink ve Prince (1928), grafitin topaklanması sorunlarıyla karşılaştılar. Bu nedenle, parçacıkların ıslanabilirliklerini artırmak için yüzey aktifleştirici (jelatin ve tannin) madde kullanmışlardır. Genellikle, bu durum inorganik parçacıklarda problem olmamaktadır, fakat yüzey aktifleştirici kullanımıyla bazı avantajlar elde edilebilir; örneğin katyonik yüzey aktifleştirici, parçacıklara net bir pozitif yük verir ve bu topaklanmayı önleyerek parçacıkların katoda doğru elektrostatik bir çekim kazanmasını sağlar.

Organik bileşikler, örneğin PTFE gibi, konvansiyonel teknikleri kullanarak kolayca ıslanamamaktadırlar, dolayısıyla yüzey aktifleştirici kullanımı gerekli olmaktadır. Yüzey aktifleştirici kullanmanın sakıncası, büyüyen birikim tabakalarıyla birlikte eş-depolanması olabilmektedir. Genellikle parçacıklarla birlikte (parçacığın üzerine adsorblanarak) depolanan yüzey aktifleştirici miktarı azdır ve birikimi etkileme olasılığı düşüktür. Serbest yüzey aktifleştirici moleküller (ki bunlar parçacık üzerine adsorbe olmazlar ve çözelti içinde serbest haldedirler) soruna sebep olabilirler, çünkü metalle birlikte depolanabilirler ve son kaplamanın özelliklerini değiştirebilirler (Helle ve Opshoor, 1980; Helle ve Walsh, 1997).

Katyonik ve iyonik olmayan yüzey aktifleştiricileri birleştirerek, Helle ve ark. (1980, 1997), çeşitli elektro-kaplama çözeltilerinde florlanmış yüzey aktifleştiriciler kullanarak, dengeli bir dağılıma sahip PTFE üretebilmişlerdir. Aynı zamanda bu yüzey aktifleştiriciler, SiC ve elmas gibi parçacıklar için içerik yüzdesinde büyük artışlar (% 50'ye kadar) sağlamışlardır.

Saksin ve ark. (1995), floropolimer parçacıklarını çinko ve nikel matrisleriyle birlikte, standart asit sülfat elektrolitinde eş-depoladılar. Parçacıkları süspansiyonda stabilize etmek için çinko banyosuna dekstrin eklediler. Fakat elde edilen birikim kaba ve numune yüzeyine zayıf bağlı olmuştur.

Hovestad ve ark. (1999), polyesteren parçacıklarını, bir çinko sülfat elektro-kaplama banyosuna eklediklerinde stabil topaklanmalar oluştuğunu belirtti. Yazarlar, katyonik bir yüzey aktifleştirici olan cetilpirindiyum klorür eklediklerinde

topaklanmaların engellendiğini ve polyesterenin eş-depolanmasının arttığını belirttiler. Diğer yüzey aktifleştiriciler (örneğin; setiltrimetil amonyum bromid, setiltrimetil amonyum klorür, sodyum dodesil sülfat) aynı zamanda süspansiyon stabilitesini artırdılar, fakat yüklerine bakılmaksızın, polyesteren eş-depolanmasını azalttılar. Dolayısıyla yüzey aktifleştirici yükü polyesteren eş-depolanmasını etkilememektedir. Chang ve Lee (1998), parlak nikel banyosunda, diğer yayınlanmış çalışmalardakinden bir ya da iki kez daha düşük miktarda parçacık konsantrasyonu içeren banyo kullanarak, %33'e kadar parçacık oranı içeren Ni/Al₂O₃ kaplamalar üretebilmişlerdir.

Meguro ve ark. (1987), iyonik olmayan yüzey aktifleştirici ve silan bağlayıcı ajanların kullanımıyla ticari nikel sülfamat elektrolitinde β -SiC'lerinin süspansiyon stabilitesinin arttığını belirtmişlerdir. Buna ek olarak, çözelti içinde verilen bir parçacık konsantrasyonu için eş-depolama miktarı iki katına çıkarılmıştır. Shrestha ve ark. (2001), şu ana kadar raporlanan diğer yüzey aktifleştiricilerle karşılaştırıldığında, bir katyonik yüzey aktifleştirici kullanarak nikelle birlikte SiC'ün eş-depolanmasının iyileştirildiğini ifade ettiler. Bu yüzey aktifleştirici madde bir azobenzen grubu içeren 4-Etilazobenzen-4-(oksietil) trimetilamonyum bromiddi (AZTAB). Yazarlar, bu iyileşmenin, nikelin depolanması esnasında katot yüzeyinde AZTAB'ın indirgenmesi ile ilişkili olduğunu ileri sürdüler. Onlar böyle bir yüzey aktifleştirici kullanarak %62 hacim oranında SiC parçacıkları içeren kompozit kaplamalar ürettirler. Benea ve ark. (2001), nikel matrisi içinde dağılmış SiC parçacıklarının miktarının ve homojenliğinin, sodyum dodesilsülfat eklenmesiyle geliştiğini ifade ettiler, fakat onlar bu gelişme için herhangi bir mekanizma sunmadılar (Morona, 2006).

3.2.2.6. Çözeltide Bulunan Katkı Maddeleri

Çoğu zaman, kaplamanın özelliklerini geliştirmek için (örneğin iç stresi azaltmak, kaplamayı düzeltmek veya kaplamanın parlaklığını değiştirmek gibi) organik ya da inorganik maddeler elektrolit içine dahil edilir. Bu katkı maddeleri aynı zamanda kompozit sistemi üstünde de bir etkiye sahiptir. Tomaszewsky ve ark. (1963), farklı parlaklaştırıcıların farklı etkilere sahip olduklarını, ama genelde eş-depolama miktarını artırdıklarını ifade etmektedirler. Greco ve Baldauf (1968)'da bu sonucu tasdik etmektedirler ve özellikle ıslatıcı ajanların eş-depolanmış parçacık miktarının artırılmasında faydalı olduğunu belirtmişlerdir.

Az miktarda çukurcuklanma engelleyici ajanların eklenmesinin, Ni/Cr₃C₂ kompozitlerindeki parçacık içeriğinde artışa sebep olduğu, fakat daha fazla miktarda eklenmesinin de eş-depolama miktarında ciddi bir düşüşe sebep olduğu belirtilmiştir (Zahavi ve Kerbel, 1982). Organik katkı maddelerinin, örneğin TEPA ve EDTA, bakırla birlikte parçacıkların eş-depolanmasını desteklediği belirlenmiştir, bunun aksine genel bir parlaklaştırıcı katkı maddesi olan ürenin, nikelle birlikte Al₂O₃'ün depolanmasında, zarar verici etkisi olduğu da ispatlanmıştır (Celis ve ark., 1991). İnorganik katkı maddeleri, talyum (Tl⁺), rubidyum (Rb⁺), sezyum (Cs⁺) ve amonyum (NH₄⁺) gibi özellikle tek değerli katyonların çözünebilir tuzları, sülfat banyolarında bakırla birlikte ince çözünmeyen organik parçacıkların eş-depolanmasında iyi bir destekleyici etkiye sahiptir. Bu katyonların ya da daha önce sözü edilen organik katkı maddelerinin, toz parçacıkları ile hesaba katılabilir bir miktarda eş-depolanmadıklarına, fakat parçacık yüzeyine adsorbe olarak onları pozitif olarak yükleyebildiklerine inanılmaktadır. Böylece, katot parçacıkları kendine çekmektedir ve çözünmeyen yalıtkan toz parçacıkları saf sodyum, potasyum ve diğer alkali metal sülfat banyolarında eş-depolanabilmektedir (Tomaszewsky ve ark., 1963; Morona, 2006).

3.2.3. Kompozit Kaplamaların Özellikleri ve Endüstriyel Kullanımları

Daha önce bahsedildiği gibi kompozit kaplamaların avantajlarından biri ancak yeni bir kaplamanın özellikleri ile elde edilebilecek, fiziksel özelliklerde iyileşmedir. Kompozit birikimlerin özellikleri şu şekilde özetlenebilir (Morona, 2006);

- yüksek performans kaplamaları artık titanyum, alüminyum, düşük maliyetli çelik, seramik ve polimer gibi malzemelere uygulanabilir, ki bu malzemelere daha önce kullanılan tekniklerle kaplama yapmak zordu veya imkansızdı;
- örneğin krom elektro-kaplama gibi çevreye zararlı kaplama proseslerinin, daha uygun kompozit kaplamalarla değiştirilmesi mümkün olabilir;
- kritik yüzeylerde yüksek performanslı kaplamaların kullanılmasıyla daha az aşınma ve daha az bakım ile ilgili kesintiler ve yüksek hızlı, yüksek verimliliğe sahip üretim ekipmanlarının imalatı;

- hatta daha az aşınma ve daha az sürtünme gerektiren daha zorlu çalışma koşullarına dayanabilirliği.

3.2.3.1. Kendinden Yağlamalı Kaplamalar

Aşınma dirençli kaplamalar gibi, kendinden yağlamalı kaplamalar da birbirine temas halindeki cisimlerde sürtünme katsayısını ve aşınmayı azaltacaktır. Dolayısıyla bu bakış açısına göre gömülü parçacıkların doğaları gereği belirli bir seviyede yağlayıcılık özelliğine sahip olmaları gerekmektedir. Grafit, molibden disülfid(MoS_2), baryum sülfat (BaSO_4), bor nitrür (BN) ve PTFE gibi sentetik polimerler uygun ikinci faz malzemelerdir (Morona, 2006). Nikel/PTFE kaplamaları yapışmaz özellikleri sebebiyle Japonya’da kalıplarda kullanılmaktadır. Metal/PTFE kompozit kaplamaları su ile zayıf ıslanma özellikleri gösterirler, dolayısıyla bu kaplamalar kondenser borularında kullanım için çok uygundur. İzole edici su filmi kompozit kaplanmış bu tip boruları ıslatamayacak ve böylece kondenser için termal verimlilikte bir artış elde edilebilecektir (Helle, 1978; Helle ve Opshoor, 1980).

Donakowsky ve Morgan (1928), fiçı kaplama tekniğini kullanarak çinko matriksle birlikte grafit eş-depolamıştır. Bu kaplamalar vidalı bağlama elemanlarında kullanılan elektro-depolanmış kadmiyuma olası bir alternatif olarak geliştirilmişlerdir. Sodyum ya da potasyum klorit temelli standart asit elektrolitleri, 5-75 g/l arasındaki konsantrasyonlarda rafine edilmiş grafit (2 µm parçacık boyutlu) eklenmesiyle kullanılmıştır. Herhangi bir yüzey aktifleştirici eklenmemiştir ve parçacıklar süspansiyon içinde askıda sadece çözeltinin karıştırılması yoluyla tutulmuştur. Potasyum klorit banyolarında en yüksek parlaklığa sahip birikimler elde edildiği raporlanmaktaydı ama kaplama parlaklığının önemli olmaması ve sodyum kloritin daha ucuz olması sebebiyle benimsenmemiştir. Tork-gerilim yöntemiyle değerlendirilen tribolojik performansının kadmiyumunkine(krom kaplanmış ve kaplanmamış haliyle) benzediği ifade edilmekteydi. Bu kaplamalardaki grafit içeriğinin artırılmasıyla sürtünme katsayısı çok düşük seviyelere indirilebilmektedir. Nötr tuz püskürtme testiyle, çinko/grafit’in elektro-depolanmış kadmiyuma göre(bir kromat dönüşüm kaplaması uygulanması durumunda dahi) daha alt seviyede bir direnç sergilediği anlaşılmıştır. Bununla birlikte geleneksel çinko kaplamalarla ilgili herhangi bir karşılaştırma sunulmamıştır. Alexandridou ve ark. (1995), nikelle birlikte yağ içeren

mikro-kapsüllerin eş-depolanması yoluyla kendinden yağlamalı kaplamalar ürettiler. Metal ve kapsüller aşındıkça kapsüllerdeki yağlayıcı sıvı serbest kalmakta ve böylece düşük sürtünme katsayısı sağlanmaktadır (Morona, 2006).

3.2.3.2. Aşınmaya Dirençli Kaplamalar

Kaplamaların aşınma direnci, silisyum karbür (SiC), tungsten karbür (WC) veya elmas gibi sert ikinci faz malzemelerin eş-depolanması yoluyla iyileştirilebilir.

Tipik endüstriyel uygulamalara ekteki örnekler verilebilir;

- elektrik kontakları için bakır/SiC;
- erezyon rezistansı ve anti-ark özellikleriyle bakır/WC kaplamaları;
- otomobil ve uçak endüstrileri için yatak kaplamaları olarak kullanılan nikel/SiC ve kobalt/Cr₃C₂;
- testere bıçaklarında kullanılan nikel/elmas kaplamalar (Helle ve Walsh, 1997).

Nikel/SiC kaplama uygulamalarının en iyi bilinen örneklerden biride Wankel-rotary motorları bileşenlerinde kullanılmasıdır. Bu kaplamalar yaklaşık % 5 civarı SiC içermekteydiler. Bununla birlikte, bu kaplamaların yüksek aşındırıcı özelliğinden dolayı, temas halinde olacağı malzemelerin seçiminde özel dikkat gösterilmesi gerekmektedir (Kerr ve ark., 2000; Helle ve Walsh, 1997). Nikel alümine ile birlikte eş-depolandığında aşınma direnci özelliği sergilemektedir ve aşınma direncini artırmak için kompozit kaplama içindeki alümine içeriğinin artırılması gerekmektedir (Chang ve Lee, 1998). Elektrolitik kobalt/Cr₃C₂ kompozitleri(ticari ismi *Tribomet T104CTM*) İngiltere’de aşınma ile mücadele amaçlı uçak motor parçalarında kullanılıyordu. Bu kaplamalar geniş bir sıcaklık aralığında (20-800°C) olağanüstü titreşimli aşınma direnci gösteriyordu (Kedward, 1988).

Sachian ve ark. (1997), alkalın elektrolitinde SiC ve/veya Al₂O₃ içeren çinko kompozit kaplamalar ürettiler. Kaplama sertliği metal içine gömülen parçacıkların yüzdesinden, % 5-6 maksimum değerine kadar yüksek oranda etkileniyordu, içerik yüzdesi bu değerden daha yüksek olduğunda ise kaplama kırılmanlaşıyordu. Bu kaplamalar korozyon direncinde iyileşmenin yanında, geleneksel çinko kaplamalarla

karşılaştırıldığında, aşınma direnci ve sürtünme özelliklerinde gelişme sunuyordu. Diğer bir hususta, kaplamanın yapısının (örneğin tane büyüklüğü), parçacıkların eş-depolanması ve şartlandırıcı bazı organik ajanlar vasıtasıyla değiştiği düşünülüyordu.

Nikel/ Al_2O_3 kompozit kaplamalarında aşınma direncinin Al_2O_3 içeriğinin artışıyla attığı belirlenmiştir; % 22 hacim oranında Al_2O_3 içeren bir kompozitte AISI 316 paslanmaz çeliğinde üç kata kadar, geleneksel olarak elektro-depolanmış Watts tipi nikelde ise altı kata kadar aşınma direncinde gelişme sağlıyordu (Chang ve Lee, 1998). Nikel/elmas kompozitlerinin aşınma direnci aynı zamanda parçacıkların boyutlarından etkilenmekteydi ve sentetik veya doğal elmas parçacıkları 3-6 μm boyutlarında kullanıldığında en yüksek değerine ulaşmaktaydı (Zahavi ve Hazan, 1983). Daha küçük veya daha büyük elmas parçacıkları aşınma direncini düşürmekteydi. Benzer şekilde Mathis ve ark. (1991) Ni/SiC sistemi için daha küçük parçacık ($<10\mu m$) kullandıklarında aşınma direnci daha büyük parçacıklara ($>20\mu m$) göre daha iyi elde ediliyordu. Bunun sebebi daha büyük parçacıkların matris malzemesinden daha kolay bir şekilde kopma eğiliminde olmasıydı. Aynı sistem (Ni/SiC) Garcia ve ark. (2001) tarafından da çalışıldı. Onlar korundum bilyelerine karşı tek yönlü ve çift yönlü olarak, bu kompozitlerin sürtünme ve aşınma davranışlarını incelediler ve en iyi aşınma dayanımı sonuçlarını %4-5 mikron-altı SiC parçacık içeriğine sahip Ni/SiC kompozitlerinde elde ettiler.

Wan ve ark. (1999), Cu/MoSi₂ ve Cu/ Al_2O_3 kompozit kaplamalarını sertlik ve aşınma oranı bakımında karşılaştırdılar. Birikim içindeki parçacık içeriğinin artmasıyla birlikte, disperse olmuş ikinci faz parçacıkların matris içinde plastik akışı ve dislokasyon hareketlerini engellemesinden dolayı, sertlikte artış olduğu belirlendi. Ayrıca yazarlar, yumuşak MoSi₂ parçacıkları içeren kompozitlerde en düşük aşınma oranı elde edilmesinden dolayı, aşınma oranının parçacıkların sertliğinden bağımsız olduğu sonucuna vardılar. Haddeme hatlarıyla temas halinde olan çelik altlık üzerine depolanan ve PTFE ile takviye edilen alüminyum bronz ve molibdenyum kaplamaların performanslarının değerlendirildiği bir araştırma sonuçları Akdoğan ve ark. (2002) tarafından sunuldu. Yazarların sonuçlarına göre çalışılan her iki tip kaplamada olağanüstü aşınma ve yüzey yorulma direnci gösterdiğini ve bunun yanında, PTFE-

alüminyum bronz kompozit kaplamasının aşınma oranının, PTFE-molibdenyum kompozit kaplamasına göre daha düşük olduğunu belirlediler.

Guo ve Zhu (2003), % 1.35 CeO₂, % 5.46 W, % 3.82 B, % 15 SiC ve nikelden oluşan bir kompozit kaplama ürettirler. CeO₂ ikinci fazın eklenmesiyle sertlik ve aşınma direncinin önemli derecede geliştiğini belirlediler. Yazarlar, ısıtma işlem sıcaklığının yükselmesiyle, kaplamanın sertlik ve aşınma direncinin artış gösterdiğini, sertliğin 400 °C'de optimum değere ulaştığını buna karşın aşınma direncinin ise 500 °C'de en iyi değere ulaştığını belirlediler. Elde edilen kaplamalarda sertliğin kroma göre dört kez daha yüksek olduğunu ve korozyon direncinin çeşitli korozif ortamlarda (nitrik asit hariç) 1Cr18Ni9Ti paslanmaz çeliğe göre daha üstün olduğunu gösterdiler (Morona, 2006).

3.2.3.3. Korozyon Dirençli Kaplamalar

Korozyonu engellemek için metal altlıklar üzerine çinko pul boyalar başarıyla uygulanmaktadır, fakat aynı etki ikinci faz parçacıkların metalle birlikte elektro-depolanması yoluyla da elde edilebilmektedir. Bu sebepten dolayı birçok mikron altı parçacıklar araştırılmaktadır, örneğin Al₂O₃, BaSO₄, Si₃N₄, V₂O₅ ve Cr₂O₃ gibi; bunların eş-depolanmasıyla metallerin korozyonunda önemli ölçüde azalma elde edilmiştir (Hovestad ve Janssen, 1995).

Geleneksel nikel-krom tabakalı sistemlerinde, alttaki nikel tabakaların içindeki iletken olmayan parçacıkların neden olduğu mikro-gözenekli krom tabakaların depolanması yoluyla, korozyon direncinde iyileşme elde edilebilir. Nikel tabakaların korozyonu yükseltilmiş alanlar üzerinde meydana gelir, küçük bir derinlik ile sonuçlanır. Kükürtlü ortamlarda kromun korozyon direncinin iyileştirilmesinde zirkonyum karbür (ZrC) parçacıkları faydalı olmaktadır (Narayan ve Narayan, 1981). Ni/Al₂O₃ ve Ni/SiC kompozit kaplamaları oksijen yönünden zengin atmosferlerde geleneksel nikel göre daha iyi oksidasyon direnci göstermektedir. Çinko/krom hidroksit (Cr(OH)₃) kompozitlerinde (264 saat sonra kırmızı pas), püskürtme tuz testinde, 8µm kalınlığında ticari parlak çinko birikimleri (96 saat) ile karşılaştırıldığında, korozyon performansında önemli ölçüde gelişme sağlandığı

raporlanmıştır. Daha az ölçüde ama benzer bir etkide çinko/ Al_2O_3 kompozitlerinde elde edilmiştir (Fontenay ve ark., 2000).

Epoksi reçine ve kalsiyum fosfat çinko ile birlikte eş-depolandığında korozyon inhibitörleri gibi davranmaktadır (Kerr ve ark., 2000). Ramesh Babu ve Yasuf (1993), çelik üzerine kaplanan nikel matrisli, V_2O_5 (vanadyum oksit) takviyeli kompozit kaplamanın NaCl ortamında korozyona karşı gelişmiş bir koruma sağladığını belirtmişlerdir. Bunun aksine, Erler ve ark. (2003) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada oksit seramik nano parçacıklar (Al_2O_3 ve TiO_2) içeren nikel matrisli kompozit kaplama korozyon direnci açısından kötü bir performans sergilemiştir. Bu gözlemlerde püskürtme tuz testleri kullanılmıştır ve potansiyodinamik ölçümler parçacıkların eş-depolandığı akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Bu davranışlar nikel ile eş-depolanmış parçacıkların arayüzeyi boyunca klorit iyonlarının hızlandırılmış difüzyonu ile açıklanabilir.

Kompozit kaplamalar korozyon performansında iyileşme yanında, aynı zamanda kaplamalar ile sonradan yapılan vernik veya boya tabakası arasında adhezyon sağlayabilmektedir. Polimerlerle (örneğin PTFE), eş-depolanan çinko ve bakır bu bağlamda tipik örneklerdendir (Helle ve Walsh, 1997).

Hiramatsu ve ark. (1987), çinko/silika kompozitlerinin boya adhezyon karakteristiklerini araştırdılar ve püskürtme tuz testinde çok iyi direnç gösteren kaplamalar elde etmeyi başardılar. Bu yüksek korozyon performansı, spreyleme melamin tipi boyanın tatbik edilmesinden önce, bir silan bağlayıcı ajanla birlikte kompozite müdahale edilmesiyle elde edilmiştir, bu ajanın hem silika hem de melamin tipi boyalarla kimyasal bağlar oluşturma yeteneği sayesinde, kaplama ve boya tabakaları arasında adhezyon sağlanmıştır. Bu sistemin, normalde çinkolarda yardımcı boya olarak kullanılan fosfat tipi kaplamalardan çok daha fazla adhezyon ve korozyon koruması sağladığı belirtilmiştir.

Sova (1987), karbon-fiber kompozit altlığın yüksek sıcaklık korozyonunu engellemek için Ni-Co-Zr-Cr dördümlü alaşımını kullandı. Üçlü veya dördümlü krom bazlı alaşımların doğrudan elektrolitik eş-depolanması, elektrolitin kararsızlığının yanında, birikimi yapılan metallerin farklı depolanma potansiyellerinden dolayı çok zordur.

Yazar dört bileşenli alaşım sisteminin depolanmasını, bir Ni-Co matris alaşımında zirkonyumun eş-depolanmasıyla ve altına ya da üstüne krom kaplayarak iki aşamada elde etmiştir; daha sonra dört bileşen vakum altında yaklaşık 1000°C’de difüzyon yoluyla alaşımlandırılmıştır (Morona, 2006).

3.2.3.4. Dispersiyonla Güçlendirilmiş Kaplamalar

Orowan teorisine göre metalik bir matris içerisinde küçük parçacıkların dispersiyonu ile metalik matrisin erime sıcaklığına kadar mekanik özelliklerde gelişmeyle birlikte, güçlendirici bir etki beklenebilir. Bununla birlikte, ikinci faz parçacıklar diğer özelliklerde hafif bir azalmaya sebep olabilir.

Alümina, titanya, silika ya da zirkonya içeren nikel ve alümina içeren krom kompozitleri için kaplama sertliği, parçacık içerik artışıyla birlikte artış göstermektedir. Nikel/grafit kompozit kaplamaları içinse bu durumun tersi geçerlidir, parçacık içeriği arttığında sertlikte azalma olmaktadır, muhtemelen grafitin düşük kesme mukavemetinden dolayı kolay deformasyon meydana gelmektedir (Narayan ve Chattopadhy, 1982).

Nikel ya da bakırla birlikte oksit ya da karbürlerin eş-depolanmasıyla oda sıcaklığında akma dayanımı veya maksimum çekme dayanımı gibi mekanik özelliklerde iyileşme olduğu belirtilmiştir. Stankovic ve Gojo (1996), alümina ile eş-depolanmasıyla bakırın çekme gerilmesini önemli ölçüde artırdıklarını belirttiler. Öte yandan bakır/SiC kompozitleri için, parçacık içeriği % 2’ye kadar çekme gerilmesinde önce keskin bir yükseliş olmaktadır, daha sonra keskin bir düşüşle yaklaşık % 4 SiC içeriğinde çekme gerilmesi minimum değerini almaktadır. Ama bu minimum değer geleneksel bakır kaplamalardan hala daha yüksek bir değerdir. Yazarlar aynı zamanda kaplamanın sertliğini de incelediler ve sert aşındırıcı parçacıkların eş-depolanmasının kompozitlerin sertliğinde artış eğilimi gösterdiğini, buna karşın daha yumuşak parçacıkların(örneğin MoS₂, BaSO₄, grafit gibi) ters etki yaptığını ifade etmişlerdir.

Greco ve Baldauf (1968), bir nikel matrisine dâhil edildiğinde alümina parçacıklarının titanya parçacıklarına göre dayanımda daha fazla artış gösterdiğini belirttiler ve bunun sebebinin de alümina parçacıklarının daha ince olması ve matris boyunca daha iyi dağılım göstermesine bağladılar.

Parçacık boyut dağılımı haricinde, kaplamaların mekanik özellikleri metal matrisin tane büyüklüğünden de etkilenmektedir. Zimmerman ve ark. (2002), puls elektro-depolama yoluyla üretilmiş, % 10.5'a kadar hacim içeriğine sahip mikron altı SiC parçacıkları (ortalama parçacık boyutu 0.4 µm) ile takviye edilmiş nanokristalli nikel matrisli (tane boyutu 10-15 nm) kompozit kaplamaların mekanik özelliklerini test ettiler. Mikron boyutunda tane büyüklüğüne sahip geleneksel Ni/SiC kompozitleriyle karşılaştırıldığında sertlikte, akma ve çekme dayanımında önemli ölçüde iyileşme elde ettiler. Yazarlar çekme dayanımında, polikristalli geleneksel Ni'e göre 4 katı ve SiC içeriği karşılaştırılabilir olan geleneksel polikristalli Ni/SiC'e göre ise iki katı daha yüksek ölçümler elde ettiler. SiC içeriği % 2'den daha az olan nano kompozit kaplamaların çekme ve akma dayanımları, karşılaştırılabilir tane büyüklüğündeki saf nano kristalli nikelde göre daha yüksektir. Yazarlar aynı zamanda, saf nano kristalli nikel ile karşılaştırıldığında çekme uzamasında beklemedik bir artış elde ettiler. Yüksek SiC içeriklerinde (> % 2) dayanım ve uzamada nano kompozitin zararına olan azalma belirlendi. Bunun kaplama içinde parçacıkların kümelenmesinden dolayı olabileceği düşünülmüştür (Morona, 2006).

3.2.3.5. Isıl İşlem Uygulanabilir Metal/Alaşım Kaplamalar

Kompozit kaplamalara farklı nedenlerden dolayı ısıl işlem uygulanabilir. Kaplandığı gibi ya da soğuk/sıcak haddelenmiş şekilde kompozit kaplamalar, ısıl işlem uygulandığında, geleneksel kaplamalara göre, yüksek tavlama sıcaklıklarına kadar dayanımlarını korurlar (tavlama sonrası maksimum sertliği elde etmek için üniform parçacık dağılımı gereklidir).

Verelst ve ark. (1991), ısıl işlemden önce nikel/alümina kompozit kaplamalarının mikro yapısının geleneksel nikel birikimlerin ki ile benzer olduğunu belirttiler. 800°C'de bir saat tavlama işleminden sonra, kompozit kaplamanın tane büyüklüğü önemli derecede artış göstermemiştir, fakat mikro yapı değişmiştir, tavllanmış taneler daha az kusur göstermişlerdir. Buda disperse edilmiş alüminanın tane büyümesini engellediğini göstermektedir. Bununla birlikte tavllanmış kompozit, mekanik özelliklerde ciddi bir azalma göstermiştir, örneğin akma dayanımında 300 MPa'lık bir düşüş gerçekleşmiştir, tavlama nedeniyle olan bu düşüş saf nikelde 150 MPa civarında gerçekleşmiştir. Aynı zamanda Greco ve Baldauf (1968), nikel/alümina

ve nikel/titanya kompozitlerinin 650°C sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulandığında mekanik özelliklerde (sertlik, maksimum çekme dayanımı, akma dayanımı) azalma gösterdiğini, ama yüzde uzamanın ise çok az etkilendiğini belirttiler. Bu kaplamalarda uygulanan bu ısıtılma işlemi herhangi bir faz değişikliği gerçekleşmemiştir.

Aynı zamanda, diğer metotlarla kolayca üretilemeyen kaplamalar elde etmek için, kompozit kaplamalara ısıtılma işlemi uygulanabilir, örneğin paslanmaz çelik kaplama elde etmek için krom parçaları içeren demir-nikel alaşımına ısıtılma işlemi uygulanması gibi. Bu metot kullanılarak üretilen diğer alaşımlar, çinko/nikel kompozitlerinin (çinko matrisi içinde nikel parçacıkları) ısıtılma işlemi tabii tutulmasıyla elde edilen çinko-nikel ve Ni-Co-Zr-Cr difüzyon alaşımlarıdır. Kompozit kaplamaların ısıtılma işlemiyle ilgili diğer ilginç bir örnek ise metal/PTFE kompozitlerinin, mükemmel dielektrik özellikleri ve yüksek korozyon dirençli polimerin üst tabakasının (kaplama yüzeyinde bulunan gevşek bağlı PTFE parçacıkları filmi) iyi bir şekilde yapışmasının sağlanabilmesi için beyaz tabakaya sinterlenebilmesidir (Morona, 2006).

3.2.3.6. Çok Katmanlı Kompozit Kaplamalar

Bu tip kaplamaların ilk örneklerinden biri de Karriaper ve Foster(1974) tarafından yapılan çalışmadır. Onlar periyodik olarak yönü değişen doğru akımlı kaplama (periodic reverse plating) tekniğini kullanarak, Ni/Al₂O₃, Ni/SiC ve Ni/TiO₂ kompozitlerini kompozisyonel olarak modüle edilmiş biçimde üretmeyi başardılar (altlık farklı çevrim zamanlarında katodik yönde 900 mV'ta, anodik yönde ise 200 mV'ta dönüşümlü olarak polarize edilmiştir). Periyodik ters akımın kısa çevrim zamanlarında(10ms) üretilen birikimlerde çok az veya hiç parçacık eş-depolanmadığını, buna karşın daha uzun çevrim zamanlarının (30, 100 ms) ise büyük parçacıkların eş-depolanmasını engellediğini belirlediler. Bu durumun sebebi, kısa çevrim zamanlarında parçacıklar çevrelerindeki alan değişikliklerine etkisiz olmalarına neden olan yük boşalmalarına maruz kalırken, çok kısa çevrim zamanlarında ise katot yakınlarındaki parçacıklar anodik koşullar yüzünden geri püskürtülmektedir. Helle ve Walsh (1997), kompozisyonel olarak modüle edilmiş kompozit kaplamaların üretiminin akım yoğunluğu, sıcaklık, yüzey aktifleştirici seviyesi ve tipi, karıştırma derece/tipi gibi değişken parametrelerle mümkün olduğunu belirttiler. Dolayısıyla, Kerr ve ark. (2000) tarafından kompozisyonel olarak modüle edilmiş kompozit birikim (compositionally

modulated composite deposits, CMCD) diye adlandırılan, modüle edilmiş parçacık kompozisyonuna sahip kompozit kaplamalar üretmek, operasyon parametrelerinin dikkatli bir şekilde seçilmesiyle mümkün olmaktadır (Morona, 2006).

3.2.3.7. Medikal Kompozit Kaplamalar

Dasarathy ve ark. (1996), kalsiyum fosfat bazlı popüler bir biyo-seramik olan hidroksiapatit (HA)'in metal ile birlikte eş-depolanabileceğini öne sürdüler. Titanyum alaşımı üzerine kobalt/HA kompozit birikimi ilk denemeleri başarılı bulundu. Altlık ile adhezyonu yeteri kadar yüksek olmamasına rağmen, yazarlar elde edilen neticelerin bu teknolojinin uygulanabilirliğini gösterdiği ve medikal implantlar için diğer biyoyumlu metal/alaşım matrislerle yüksek yapışma dayanımı elde edilebileceği sonucuna vardılar (Morona, 2006).

3.2.3.8. Elektronik Endüstrisi İçin Kaplamalar

Bakır, özellikle baskı devre kartları üretiminde, cam fiber ile güçlendirilmiş epoksi üzerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yapışma genellikle kritik bir kompozisyona sahip sert bir bakır oksit tabakasının uygulanmasıyla iyileştirilir. Eğer fenolik reçinenin mikron altı boyutunda parçacıkları bakır tabakaları ile birlikte eş-depolanırsa, yapışma doğrudan metalle elde edilebilir ve böylece bakır oksit tabakalarının dezavantajlarından kaçınılmış olur (Helle ve Walsh, 1997). Wan ve ark. (1999), benzer parçacık içerik yüzdelerinde, Cu/MoS₂ kompozitlerinin elektriksel direncinin Cu/Al₂O₃ kompozitlerine göre daha az olduğunu belirlediler. Bunun MoS₂'nin üstün iletkenliği sayesinde olduğu düşünüldü. Aşınma direncindeki gelişme ve düşük elektriksel direnç özelliği Cu/MoS₂ kompozitlerini, elektriksel kontak alanında ideal bir seçenek haline getirmektedir (Morona, 2006).

3.2.3.9. Nükleer Kaplamalar

UO₂ gibi bölünebilir malzemeler ve plütonyum (Pu), muhtemel nükleer yakıt elementleri olarak kullanımı için nikelle birlikte eş-depolanabilir, bununla birlikte nötron absorblayabilen malzemeler, örneğin bor ve onların bileşenleri, reaktör kontrol malzemeleri kullanımı için nikelle birlikte eş-depolanabilir (Narayan ve Narayan, 1981a).

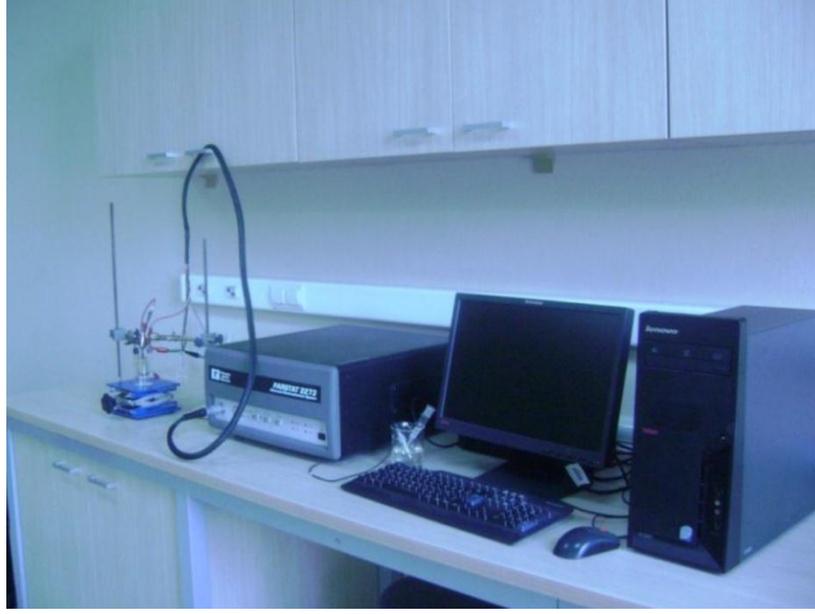
3.2.3.10. Tekstil Makinelerinde Uygulamaları

Genellikle, pamuk tekstil sektöründe kullanılan birçok mekanik parçaya uygulanan kaplamalardan üretim verimliliğinde iyileşme ve ilgili maliyetlerde düşüş beklenmektedir. Pamuk ürünlerinin kalitesi tekstil endüstrisinin gelişmesinde en önemli parametrelerden bir tanesidir ve kaplanmış makine parçalarının mekanik ve tribolojik özellikleriyle yakından ilgilidir. Bu proseslerde kullanılan mekanik parçalar gözenekliliği azaltılmış, sertliği ve aşınma direnci artırılmış pürüzsüz bir yüzeye ihtiyaç duymaktadır. Gyftou ve ark. (2000), benzer bir amaç için darbeli akım kaplama koşullarında hazırlanan silisyum karbür mikro parçacıkları içeren nikel matrisli kompozit kaplamaların muhtemel kullanımını araştırdılar. Onlar belirli şartlar altında üretilen Ni/SiC kompozit kaplamaların, yoğun bir sürtünme gerilimine maruz kalsa bile, pamuklu ürünlere ciddi bir zarar vermediklerini belirtmektedirler. Bu özellik, kaplamanın aşınma direncinin geliştirilmesiyle birleştiğinde tekstil makine parçalarındaki kullanımında ciddi bir artışa sebep olabilecektir. Pamuk işleme proseslerinde sık sık değiştirilen yedek parçaların kaplanmasıyla ciddi bir finansal kar elde edilmesi beklenmektedir. Böylece, tekstil makinelerindeki uygulamalarda tekstil ürünlerine zarar vermeyen, yeterli derecede aşınma direnci ve iyi mekanik özelliklere sahip düşük maliyetli kaplamalar en ideal seçenek olacaktır (Morona, 2006).

3.2.4. Kullanılan Araç ve Gereçler

3.2.4.1. Potansiyostat/Galvanostat

İlerleyen teknolojiyle birlikte elektro-kimyasal cihazlarda gelişmelerden nasibini almaktadır. Yeni cihazlar eskilere oranla daha kesin ve doğru sonuçlar verme, daha fazla kontrol ve analiz parametresi içermeye, düşük elektromanyetik gürültü, çok çok küçük akımları dahi ölçebilme gibi sağladığı avantajlar ile göze çarpmaktadır. Elektrokimyasal analiz cihazı temelde çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel ve akımı kontrol edebilen, istendiği modülasyonda (AC/DC) akım ya da potansiyel uygulayabilen, çözelti içi anlık potansiyeli ölçebilen analog ya da dijital güç kaynağı olarak tanımlanabilir (Tozar, 2012). Çalışmalarımızda Princeton Applied Research firmasının PARSTAT markalı 2273A model cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.14. Elektro-kimyasal çalışmaların yapıldığı sistem.

3.2.4.2. Elektro-kimyasal Hücre

Elektro-kimyasal çalışmalarımızda yaygın olarak kullanılan standart 3 elektrotlu hücre kullanılmıştır. Bu hücrede bulunan elektrotlar; çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottur.

Referans elektrot; doymuş kalomel elektrot (KCl)

Karşıt elektrot; platin tel

Çalışma elektrotu; St-37 çelik sac

Referans elektrot; bu elektrotların, yarı hücre potansiyeli sabit olup deneyde kullanılan çözeltinin bileşiminden bağımsız bir şekilde, potansiyel değerleri bilinen elektrotlardır. Bu elektrotların reaksiyonla ilişkisi olmayıp, çalışma elektrotumuzun potansiyelini ölçmemizi sağlar. Referans elektrot indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin belirlenmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Genellikle referans elektrot olarak polarize olmayan elektrotlardan kullanılır. İdeal bir referans elektrot tersinirdir aynı zamanda nernst eşitliğine uyar. Referans elektrot zamanla değişmeyen bir potansiyele

sahip olup sıcaklık değişimi sonucu potansiyelde küçük bir gecikme gösterir (Alanyalıoğlu, 2006).

Karşıt elektrot; karşıt elektrot elektrokimyasal bir hücrede elektrik alanı sağlamak için devreyi tamamlama görevi yapmaktadır. Çalışma elektrodunda indirgenme gerçekteşmesine karşın, karşıt elektrotta yükseltgenme reaksiyonu meydana gelmektedir, dolayısıyla karşıt elektrotu oluşturan metal iyonlarının çözeltiliye karışmaması istendiği zaman platin, altın gibi inert bir metal kullanılması tercih edilmektedir. Bazı durumlarda ise depolanmak istenen malzemenin metal formundaki (bakır, çinko, nikel gibi) karşıt elektrotlarda seçilebilmektedir (Tozar, 2012). Çalışmalarımızda karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.

Çalışma elektrodu; depolanmak istenilen filmin üzerine oluşturulacağı elektrottur, yani diğer bir değişle altlık olarak ifade edebiliriz. Bir çalışma elektrotunun mutlaka iletken ya da yarı iletken olması gerekmektedir. Depolanmak istenilen filmin karakterine (metal, alaşım, polimer vs.) ve yapacağı işleve (korozyon koruması, biyosensör, güneş pili vs.) göre uygun bir çalışma elektrotu seçilmelidir. Ayrıca çalışma elektrotunun yüzeyi pürüzsüz ve temiz olmalıdır. Eğer elektrot yüzeyi pürüzsüz ve temiz değilse bir dizi kimyasal ve mekanik aşındırma ve temizlik işlemi uygulanarak istenilen duruma getirilebilmektedir (Tozar, 2012). Bu çalışmada endüstride çokça kullanılan bir yumuşak çelik çeşidi olan St-37 cinsi çelik çalışma elektrodu kullanılmıştır.

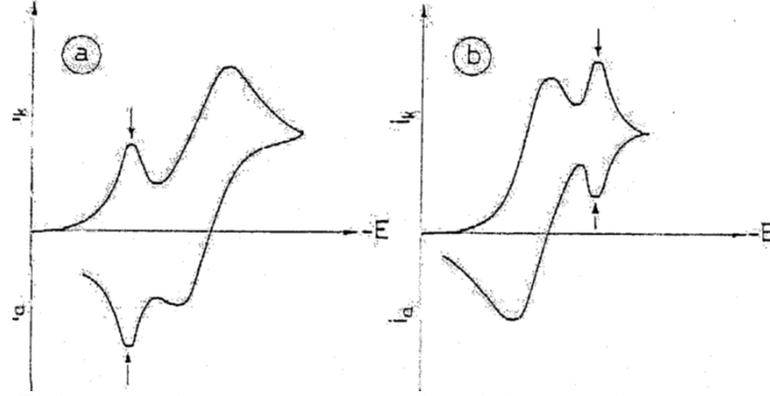
3.2.4.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak isimlendirilir. Hücrede oluşan akımın potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrilerine dönüşümlü voltamogram denilmektedir. Bu yöntemde durağan bir çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına doğrusal olarak değişen bir potansiyel uygulanır ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım kaydedilir. Dönüşümlü voltametrimin temel prensibi bir çözeltildeki kimyasal türlerin bir elektrot yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenmesine dayanır. CV'de tarama hızının değiştirilmesi suretiyle pik yüksekliklerinin tarama hızı ile farklı şekilde değişmesinden

dolayı adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması belirlenebildiği gibi kinetik veriler de bulunabilmektedir. CV'de genellikle katodik ve anodik yöndeki tarama hızları eşit alınır. Tarama hızı 5 mV/s'den 100 mV/s'ye kadar değiştirilebilir.

Bu yöntemde uygulanan potansiyel aralığının sınırları kullanılan çalışma elektrodunun ve kullanılan çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, elektroaktif maddenin yükseltgenme (veya indirgenme) gerilimine ulaşınca elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çok hızlı tüketilmesi akımda hızlı bir artışa neden olur. Bundan dolayıda çözüldüden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla kütle aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızıyla yarışmadığından tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir. Gerilim taraması ters yöne çevrildiğinde ise ileri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan ürünün yeniden yükseltgenmesi veya indirgenmesi nedeniyle bir geri pik gözlenir. Dönüşümlü voltametri de cevabın pik olarak gözlenmesi, durağan elektrot kullanılmasının bir sonucudur.

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesi ile yüzeye tutunma olaylarının varlığında ortaya çıkarılabilir. Yüzeye tutunmuş bir maddenin elektrot tepkimesinde, ölçülen pik akımının değeri uygulanan tarama hızının karekökü ile değil, tarama hızı ile doğru orantılıdır. Elektrot tepkimesine giren maddenin ve ürünün kuvvetli bir biçimde elektrot yüzeyine tutunduğu durumlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar aşağıda görülmektedir. Bu tür piklerin yüzeye tutunma olaylarına ait olduğu bunların akım değerlerinin tarama hızı arttıkça, çözelti piklerine göre daha hızlı bir biçimde artmalarından anlaşılır. Çözelti derişiminin çok küçük olduğu ve çok büyük gerilim tarama hızlarının uygulandığı deneylerde sadece yüzeye tutunma pikleri gözlenir (Öztek, 2014).



Şekil 3.15.a) Elektrot tepkimesi ürününün b) elektrot tepkimesine giren maddenin yüzeye kuvvetli olarak tutunduğu zaman gözlenen dönüşümlü voltamogramlar (Öztekin, 2014)

3.2.4.4. Kronopotansiyometri

Temel olarak elektroda sabit bir akım uygulanmasına karşılık potansiyel değişiminin zamanın bir fonksiyonu olarak izlenebildiği bir metottur. Kaydedilen potansiyele karşı zaman grafiğinden incelenen elektrokimyasal sistemin incelenmesine ve yorum yapılabilmesine olanak sağlayan bir tekniktir. Örneğin sistemde hangi zaman aralığında ne çeşit reaksiyonların gerçekleştiği veya reaksiyonların geçiş zamanları –ki bu zamanlar bilinirse reaktantların kütlece konsantrasyonları bilinebilir ve bu konsantrasyonunun bilinmesiyle difüzyon verimi gibi birçok veriye ulaşılabilir. Yöntemin bu analitik faydalarının yanında sentez yöntemi olarak da kullanılabilir. Galvanostatik depolama olarak isimlendirebileceğimiz, sabit akım uygulanarak, indirgenme yoluyla depolanan metalleri elektrot yüzeyine film olarak depolamamıza olanak sağlar (Tozar, 2012). Çalışmalarımızda depolama işleminde kronopotansiyometri tekniği kullanılmıştır.

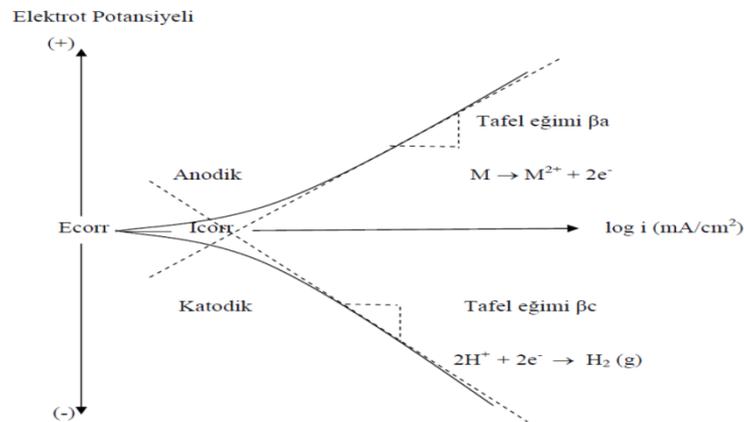
3.2.4.5. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Metal/çözelti ara yüzeyinde yürüyen korozyon olayı, en basit düzeyde bir yük transferi ile gerçekleşir. Gerçekte korozyonun kinetiğini sadece yük transferine indirgemek tabikide yeterli değildir, fakat bu yaklaşım ile elde edilecek sonuçların incelenmesi, korozyon hızı ile ilgili diğer olası kinetik etkilerin anlaşılmasında yardımcı olacaktır. Şekil 3.16'da görüldüğü gibi akım potansiyel ilişkileri korozyon potansiyeli

dolaylarında ve korozyon potansiyeli uzaklarında farklılık göstermektedir. Gerçekte anodik ve katodik tepkimelere ait iki ayrı üstel fonksiyonun toplamından oluşan bu eğriler, korozyon potansiyeli civarlarında anodik ve katodik reaksiyonlara ait akım değerlerinin cebirsel toplamını göstermektedir. Korozyon potansiyelinden uzaklaştıkça, anodik ya da katodik yönde ağırlıklı olarak, sırasıyla anodik ve katodik tepkimeyi temsil ettiği kabul edilebilir. Bu yaklaşım sonucu, korozyon potansiyeline göre aşırı polarize edilmiş bir sistem için toplam akım, anodik ya da katodik tepkimeye ait tek üstel fonksiyonla verilebilir. Bu üstel fonksiyonun lineer formda yazılması ile Tafel denklemi elde edilir,

$$\eta = \pm a \pm b \log i \quad (3.12)$$

Tafel denklemi aşırı polarize durumlar için yazılmış olsada aşırı potansiyelin sifıra taşınması ile korozyon potansiyelindeki koşullara ulaşılır ve bu koşullarda Tafel denklemi ile elde edilen akım değeri korozyon akımıdır. Elde edilen akım değerinin, akım yoğunluğu olarak ifade edilmesi ile korozyon hızı belirlenir. Doğru denklemi olan Tafel denklemleri deneysel olarak çizilirse, korozyon potansiyeli civarında doğrusal olmadıkları görülmektedir. Doğrusal bölgeye ulaşıldıktan sonra, bu bölgenin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile korozyon akımı ve buna bağlı olarak korozyon hızı elde edilebilir. Bu şekilde korozyon hızının belirlenmesi "Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi" olarak adlandırılmaktadır (Erbil, 2012). Serbest korozyon potansiyelinin 250mV negatifinden 250mV pozitifine doğru 0.166mV/s hızla polarizasyon çalışmalarımız gerçekleştirilmiştir ve Tafel eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 3.16. Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ve Tafel sabitleri (Tozar, 2012)

3.2.4.6. X-ışını Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-ışınlarıyla kristal düzlemlerinin tayini ve örgü sabitlerinin belirlenmesi, atomik düzlemlerden yansıyan X-ışını dalgalarının girişim yapması ve bunların algılanarak anlamlandırılması esasına dayanır. Bu yöntemde numune yüzeyine herhangi bir θ açısı ile gönderilen X-ışını demeti atomik örgü içine girer (şekil 3.17). Gönderilen ışınlardan birinin üst atomik tabakadan, diğerinin alt atomik tabakadan yansıdığını düşünelim. Bu durumda ikinci ışın $2a$ mesafesi kadar fazladan yol alacaktır. Eğer $2a$ mesafesi gelen X-ışınının dalga boyunun tam katlarına denk gelirse iki ışın da aynı fazda olur.

$$2a = n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.13)$$

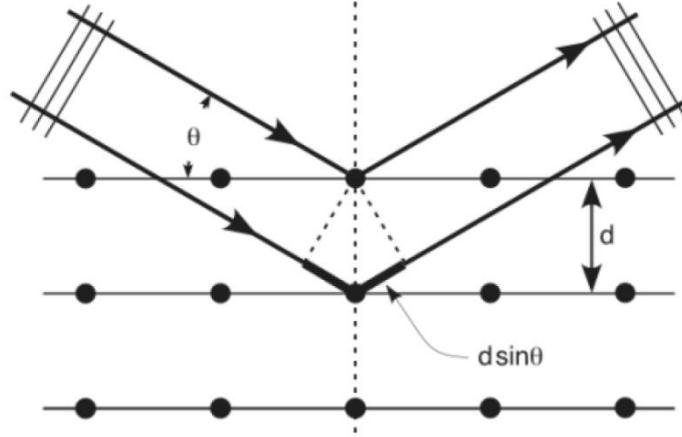
Bu eşitliğe “Bragg eşitliği” denir. Bu eşitlikten yola çıkılarak numune yüzeyi belirli bir açı aralığında tarandığı zaman, $2a$ mesafesinin dalga boyunun tam katlarına eşit olduğu durumlara ait açılar, numuneyi meydana getiren atomik düzlemler hakkında bize bir bilgi verir. Bir X-ışını difraktometresi temel olarak; monokromatik X-ışını üretebilen bir kaynak, gonyometre ve dedektörden meydana gelmektedir. Gonyometre yardımıyla istenen değer aralığında numune yüzeyine gönderilen ışınlar yansıdıktan sonra dedektör tarafından sayılarak bilgisayara gönderilir. Sayım miktarına karşılık 2θ grafiği çizildiğinde belirli açılara karşılık pikler elde edilir. Herbir pik açısından Bragg eşitliği kullanılarak atomik düzlemler arası d mesafesi ve örgü sabitleri bulunabilir. Bu yöntemle binlerce kristalin malzemenin kırınım desenleri farklı zamanlarda farklı çalışma grupları tarafından elde edilmiş ve merkezi Amerika’da bulunan Uluslararası Difraksiyon Data Merkezi (ICDD) tarafından toplanıp düzenlenmiştir. Kristalografide mikron altı parçacık veya kristalitlerin boyutlarının hesabında denklem 3.14’de verilen Scherrer formülünden yararlanılır

$$D = \frac{K\lambda}{b \cos\theta} \quad (3.14)$$

Denklem’de; D; tane boyutu, K; Sherrer sabiti (0.94), λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, b pikin yarı maksimumdaki genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değeri ve θ ise değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısıdır. Scherrer formülü sadece nano boyutlu parçacıkların boyutlarının tespiti için uygun olup, 0.1 μm ’den daha büyük

boyutlu parçacıklar için kullanılamaz (Glatter ve Klatky, 1982; Cullitty ve Stock, 2001; Kahraman, 2010).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$$



Şekil 3.17. Numune yüzeyine gönderilen X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansımaları (Kahraman, 2010)

3.2.4.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu genel olarak numuneden saçılan elektronların görüntülenmesi prensibine dayalıdır. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına imkân tanır. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, düşük enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılır. Cisim üzerine gönderilen yüksek enerjili elektron demetinin numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Yörünge elektronları ile olan diğer girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederler. İkincil elektron olarak adlandırılan bu elektronlar yüzeyin altında 10 nm veya daha düşük derinliklerden geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik girişimler sonucunda numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelir. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde

demet elektronları numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile sapıtılarak numune yüzeyinden geri saçılır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak adlandırılır. Objektif merceğin altında yer alan üç adet silikon detektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Geri saçılmış elektronlar ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü daha düşük olmakta, en fazla 2000 büyütme kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır (Tozar, 2012). Numunelerimizin SEM görüntüleri ZEISS markasının SUPRA-55 modeli ile alınmıştır. Ayrıca daha net görüntü alabilmek için Quorum marka Q150R ES model kaplama cihazı kullanılarak platin paladyum karışımıyla kaplanmıştır. Kaplamaların kimyasal kompozisyonları yine ZEISS marka cihazın EDS aparatı ile belirlenmiştir.

3.2.4.8. Mikrosertlik Ölçümü

Sertlik, malzemelerin plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç olup; genellikle konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direncin ölçülmesiyle belirlenir. Uygun olarak seçilen sert uç, uygulanan yük altında malzemeye batırıldığında malzeme üzerinde bir iz bırakacaktır. Malzemenin sertliği, bu izin büyüklüğüyle ters orantılıdır. Uygulanan ucun açısı, iz boyutları ve uygulanan yük kullanılarak sertlik değeri hesaplanabilir. Sertlik deneyi tahribatsız da olabilir (yani yüzeyde ucun bıraktığı küçük iz parça için zararlı olmayabilir). Bu nedenle sertlik deneyi sanayide kalite kontrol için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sertlik ölçümlerimizde Highwood marka mikrosertlik cihazının HWMMT-X3 modeli kullanılmıştır. Ölçümlerde 200 gr yük 10 s süreyle numuneye uygulanmıştır. Numunenin farklı yerlerinden alınan ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

3.2.4.9. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

Yüzey pürüzlülük ölçümleri farklı parametrelerle ifade edilmektedir. Bunlardan en çok kullanılanı Ra pürüzlülük parametresidir. Ra yüzeyden alınan bütün profil ölçümlerinin aritmetik ortalamasını ifade etmektedir. Diğer bir parametre çeşidi ise Rz pürüzlülük parametresidir. Bu değer ise ölçülen uzunlukta en yüksek tepe ile en derin çukur arasındaki yükseklik farkını ifade etmektedir. Yüzey pürüzlülük ölçümlerimizde Wave system hommelwerke marka cihazın T8000 modeli kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Ni-B/hBN Kompozit Kaplamanın Depolanması ve Elektro-Kimyasal Davranışlarının İncelenmesi

Ni-B/hBN kompozit kaplamalar ve karşılaştırma amacıyla Ni ve Ni-B alaşım kaplamalar St-37 çelik altlık üzerine, Watts tipi nikel banyosunda elektro-kimyasal kaplama metodu ile depolanmıştır. Banyo bileşenleri ve depolama şartları çizelge 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Çizelgede görülen SDS ve sakarin gibi katkıları saf nikel kaplama ve Ni-B alaşım kaplama üretiminde banyoya eklenmemiş, sadece kompozit kaplama üretilirken kullanılmıştır. Depolama işlemi yapılmadan önce 4 cm² alana sahip çelik altlıklar, yüzeyindeki yağ ve kir tabakalarının temizlenmesi amacıyla önce mekanik olarak zımparalanmıştır. Zımparalama işleminden sonra altlık önce aseton ile temizlenip saf su ile durulanmış ve daha sonra alkalın çözeltisi ile tekrar temizlenmiş ve saf su ile tekrar durulanmıştır. Daha sonra %20 HCl asit çözeltisinde 1-2 dakika dağlanmış ardından saf su ile durulanmış ve depolama işlemine hazır hale getirilmiştir. Altlık mazemesinin yüzey temizliği kaplamanın kalitesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Düzgün temizleme işlemi yapılmadığı takdirde hem kaplamanın depolanması olumsuz etkilenmekte hemde kaplamanın adhezyonu çok zayıf olmaktadır. Ayrıca altlık malzemesinin yüzeyindeki kir, yağ ve pas gibi istenmeyen yabancı maddeler banyonun bileşimini olumsuz yönde etkilemektedir.

Çizelge 4.1. Banyo bileşenleri

Bileşen	Miktar
NiSO ₄ .6H ₂ O (Nikel sülfat)	240 g/l
NiCl ₂ . 6H ₂ O (Nikel klorit)	45 g/l
H ₃ BO ₃ (Borik asit)	30 g/l
Trimetilamin boran kompleks (TMAB)	3 g/l (0-15 g/l)
hBN tozu	0 - 20 g/l
Sodyum dodesil sülfat (SDS)	0 - 0.5 g/l
Sakarin	0 - 2 g/l

Çizelge 4.2. Operasyon parametreleri

Parametre	Miktar
Akım yoğunluğu	50 mA/cm ²
pH	4
Sıcaklık	43±1 °C
Süre	60 dk
Banyo karıştırma hızı	200-600 rpm
Depolama öncesi ultrasonik karıştırma	0 - 30 dk

Bütün depolama operasyonlarında akım yoğunluğu, sıcaklık, süre ve pH değeri sabit tutulmuştur. Hegzagonal bor nitrür (hBN) tozlarının ortalama toz büyüklüğü ~1µm'dir ve kompozit kaplamaya etkisini görmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda banyoya ilave edilmiş ve depolama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bor kaynağı olarak banyoya trimetilamin boran kompleks (TMAB) eklenmiştir. Bütün kompozit kaplama işlemlerinde TMAB konsantrasyonu (3 g/l) sabit alınmıştır. Ama sadece TMAB'ın Ni-B alaşım kaplamasına etkisini görmek amacıyla ayrı bir seri depolama işlemi yapılmış ve özellikleri incelenmiştir.

Banyoya eklenen borik asitin görevi pH düzenleyici ve kompleks yapıcıdır. Borik asit metal iyonlarıyla birleşerek metal sitrat komplekslerini oluştururlar ve oluşan bu kompleksler katot yüzeyine absorbe olurlar. Bu işlem alaşımın elektrodepolanmasına kristalizasyon sürecini kontrollü biçimde destekleyerek büyük katkıda bulunur. Ayrıca katot yüzeyine absorblanan sitrat iyonları hidrojen çıkışı reaksiyonunu engelleyerek pH'ı düzenler (Chao-gun ve ark., 2007, Tozar, 2012).

hBN tozları farklı konsantrasyonlarda banyoya ilave edildiğinde ıslanmama, topaklanma ve elektrolit içinde süspansiyon edilememe gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. hBN tozlarını elektrolit içinde tutabilmek için yüksek devirlerde karıştırma yapmak gerekmektedir, ama buna rağmen zamanla hBN tozları topaklanarak elektrolit yüzeyinde yüzer duruma gelmektedir. Bu durumu önlemek için banyoya surfaktant (SDS ve sakarin) ilave edilmiştir. Ayrıca surfaktantların etkisini görebilmek amacıyla surfaktant kullanılmayan filmlerde hazırlanarak karşılaştırma yapılmıştır. Genelde

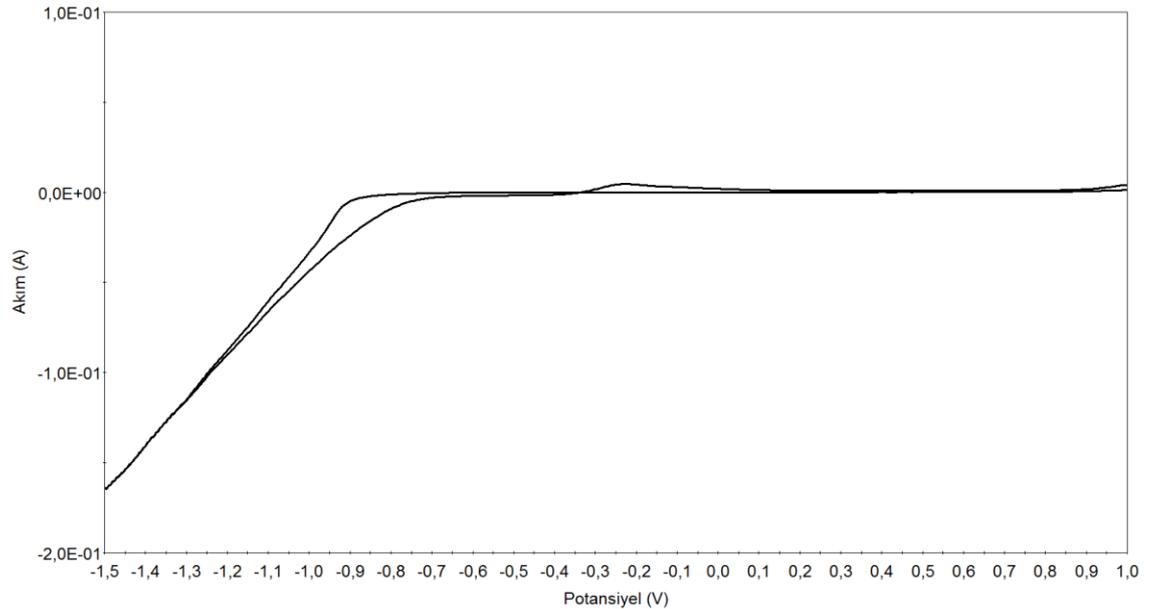
surfaktantlar suyun yüzey gerilimini azaltmaktadırlar ve bir surfaktant molekülü hidrofilik ve hidrofobik olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Hidrofobik kısım elektrolit içindeki parçacıklara tutunmaktadır (adsorbsiyon), hidrofilik kısım ise su moleküllerine tutunarak parçacıkların elektrolit içinde kalmalarına imkân vermektedir. Böylece parçacıkların elektrolit içinde kalmasında, depolama esnasında altlık üzerinde biriken metal veya alaşım ile birlikte eş-depolanmasına yardımcı olmaktadır.

Depolama öncesi banyoya ultrasonik karıştırma işleminin uygulanması, kompozit kaplamaların oluşturulmasında olumlu bir etkisi vardır. Bu işlem olası topaklanma miktarını azaltarak, kaplamadaki eş-depolanan parçacık miktarını artırmaktadır. Ayrıca ultrasonik karıştırma sayesinde parçacık toz boyutu dahada azalmaktadır. Çalışmada ultrasonik karıştırma işleminin etkilerini görebilmek için, bu işlemin uygulandığı ve uygulanmadığı kaplama numuneleri üretildi ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldı.

4.1.1. Depolama Banyolarının Dönüşümlü Voltametri (CV) Çalışmaları

Banyo bileşenleri ayrı ayrı ilave edilerek dönüşümlü voltametri grafikleri elde edilmiştir. Her bir bileşenin grafiğe etkisi değerlendirilmiştir.

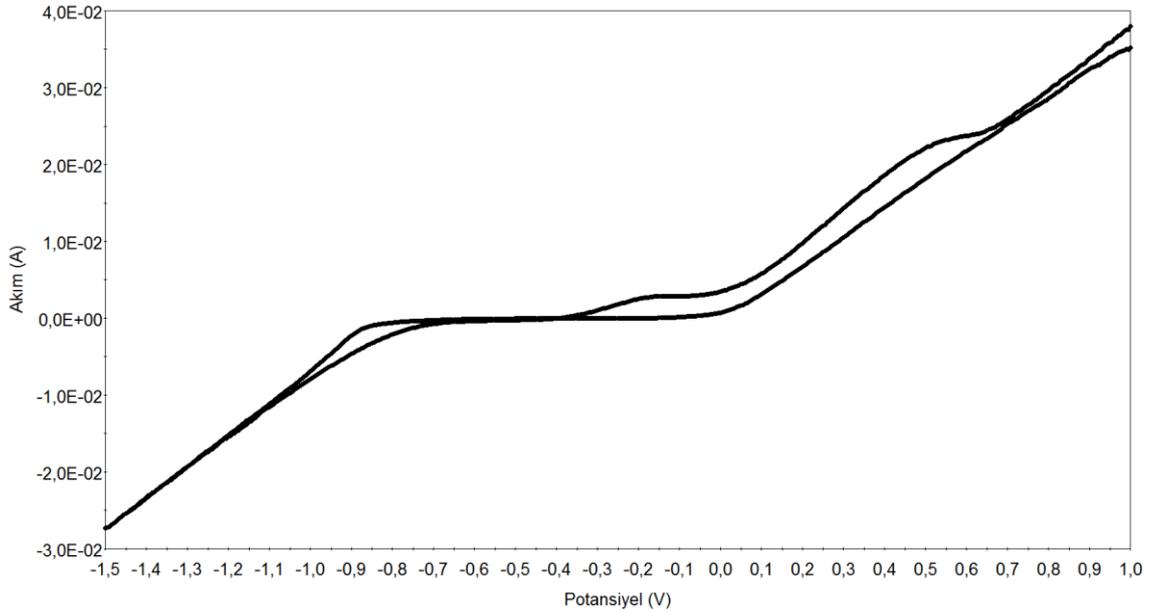
4.1.1.1. St-37 Altlık Üzerine Nikel Sülfat Banyosunun Elektro-kimyasal Davranışlarının İncelemesi



Şekil 4.1. St-37 altlık için nikel sülfat banyosunun dönüşümlü voltametri grafiği

Depolama banyosuna sadece borik asit ve nikel sülfat bileşenleri ilave edilerek 1,0V ile -1,5V arasında 10 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'den de görüleceği üzere -0,9V civarında ani akım artışıyla birlikte nikelin depolanmaya başladığını söyleyebiliriz. 1.0V'tan -0,9V civarına kadar akım değeri yaklaşık 0mA civarında seyretmiştir. Bu bilgiler ışığında bu aralıkta herhangi bir indirgenme reaksiyonunun gerçekleşmediği anlaşılmaktadır. Tarama yönü anodik tarafa değiştiğinde ise -0,23V civarında bir geri pik gözlemlenmektedir. Bu pik bize altlık üzerine depolanan nikel metalının bu aralıkta ve tek fazda çözündüğünü göstermektedir.

4.1.1.2. St-37 Altlık Üzerine Nikel Klorür Banyosunun Elektro-kimyasal Davranışlarının İncelemesi

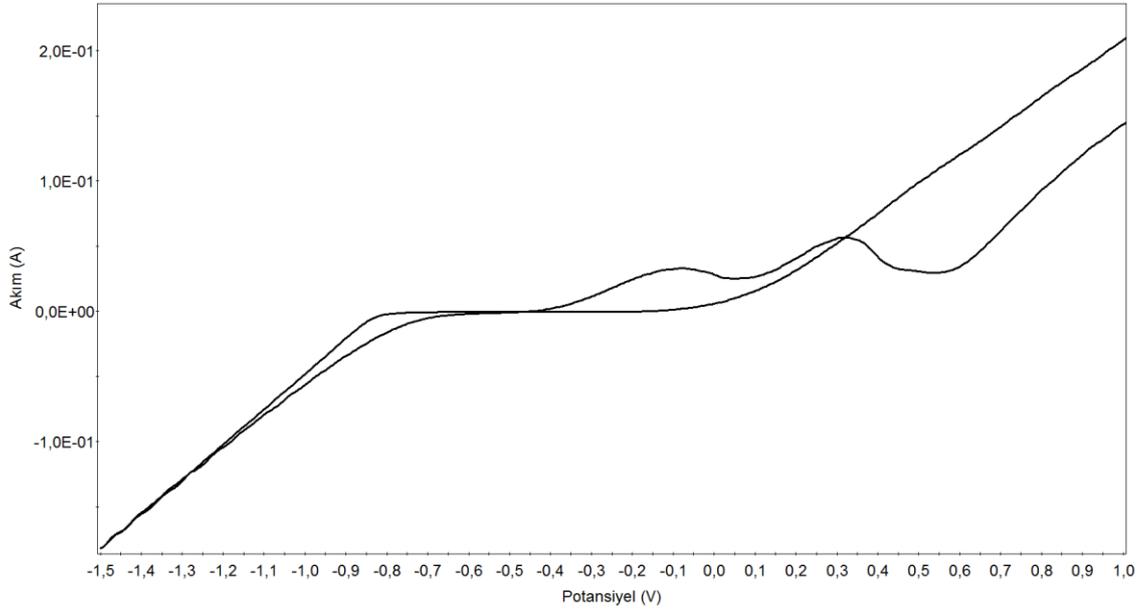


Şekil 4.2. St-37 altlık için nikel klorür banyosunun dönüşümlü voltametri grafiği

Depolama banyosuna sadece borik asit ve nikel klorür bileşenleri ilave edilerek 1,0V ile -1,5V potansiyelleri arasında ve 10 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2'den de görüleceği üzere, nikel sülfatlı banyodakine benzer şekilde ama biraz daha pozitif tarafında, yine -0,9V civarlarında nikel metalinin indirgenmeye başladığı görülmektedir. Ama nikel sülfatlı banyodan farklı olarak akım artışının daha yavaş olduğu grafik eğiminden anlaşılmaktadır. Anodik tarama yönünde ise bu sefer -0,15V civarında bir ön pik gözlemlenmektedir. Ve bunun

arkasından daha yüksek bir ikinci pik ise 0.5V civarında görülmektedir. Bu ön pik bize nikelin kuvvetli bir şekilde adsorbe olmuş olabileceği bilgisini vermektedir.

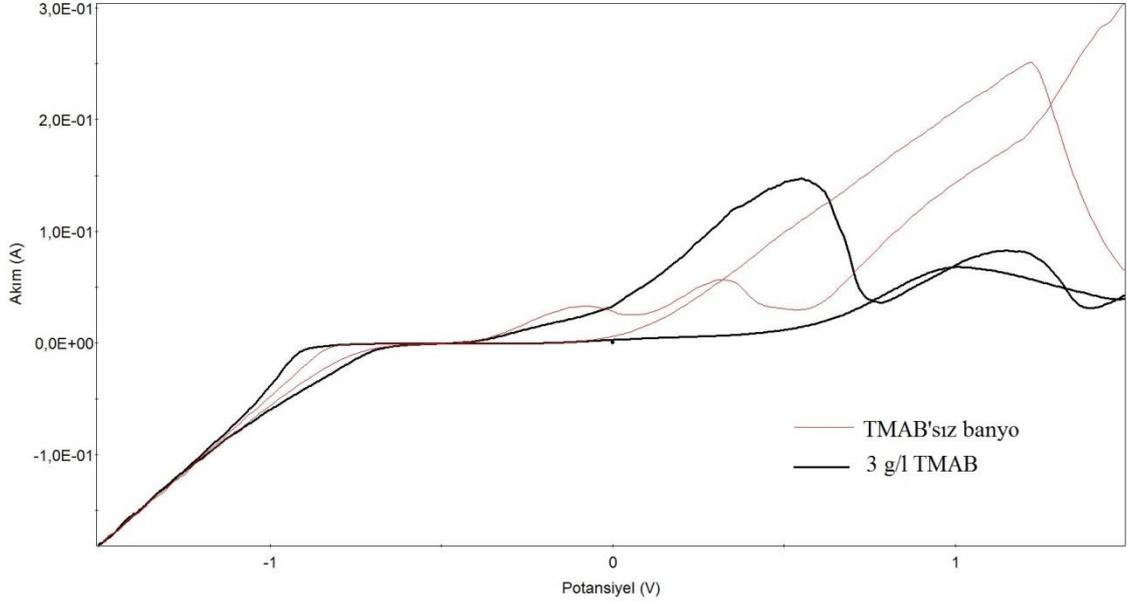
4.1.1.3. St-37 Altlık Üzerine Nikel Sülfat ve Nikel Klorür İçeren Banyonun Elektro-kimyasal Davranışlarının İncelemesi



Şekil 4.3. St-37 altlık için nikel sülfat ve nikel klorür içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.

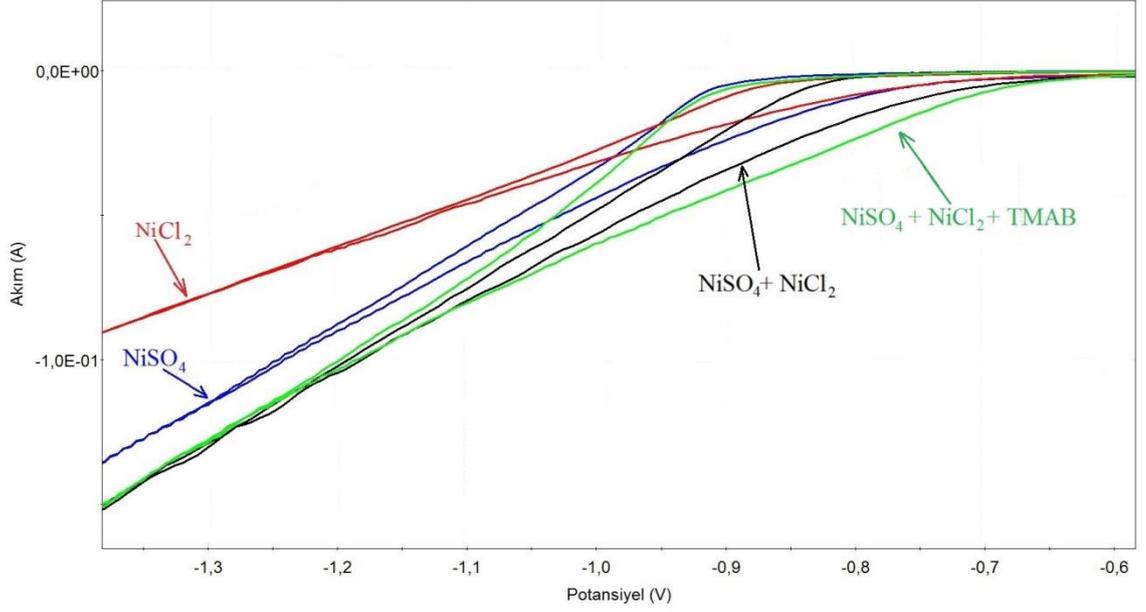
Depolama banyosuna sadece borik asit, nikel sülfat ve nikel klorür bileşenleri ilave edilerek 1,0V ile -1,5V potansiyelleri arasında ve 10 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'den de görüleceği üzere, sülfatlı ve klorürlü her iki nikel metal kaynağı eklenen banyoda, -0,8V civarlarında nikel metalinin indirgenmeye başladığı görülmektedir. Klorürlü bileşenin, sülfatlı bileşene göre indirgenmeye başlama potansiyelinin biraz pozitif tarafa kaydığı gözlemlenmişti. Bu banyoda ise indirgenmeye başlama potansiyeli -0,9V'tan -0,8V civarlarına, yani dahada pozitif tarafa kaymıştır. Anodik tarama yönünde ise ilki -0,1V ikincisi ise 0,3V civarında iki pik görülmektedir. İkinci pik ilk pikten daha yüksektir. İlk pik bize metalin iyi adsorbe olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu iki ayrı pikin sülfatlı ve klorürlü bileşenlerden ayrı ayrı fazda depolanan nikel metalinin çözünme pikleri olduğu öne sürülebilir.

4.1.1.4. St-37 Altlık Üzerine Nikel Sülfat, Nikel Klorür ve TMAB İçeren Banyonun Elektro-kimyasal Davranışlarının İncelemesi



Şekil 4.4. St-37 altlık için nikel sülfat, nikel klorür ve TMAB içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.

Depolama banyosuna borik asit, nikel sülfat, nikel klorür ve bor kaynağı olarak kullanılan 3g/l TMAB bileşenleri ilave edilerek 1,5V ile -1,5V potansiyelleri arasında ve 10 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca karşılaştırma amaçlı olarak grafikte ince kırmızı çizgi ile TMAB eklenmemiş banyonun CV grafiğide verilmiştir. TMAB eklenen banyoda -0.9V civarında indirgenmenin, yani depolanmanın başladığı, akımın ani bir şekilde artışından görülebilmektedir, önceki banyoya göre indirgenme potansiyeli biraz yükselmiş ve negatif tarafa kaymıştır. Ayrıca TMAB'lı banyonun herhangi bir reaksiyon olmadığı, akımın sıfır seviyesinde devam ettiği düz bölgesinin, TMAB'sız banyoya göre daha uzun olduğu grafikten anlaşılmaktadır. Anodik tarafa doğru taramada ise akımın sıfır değerine daha pozitif tarafta ulaştığı görülmektedir. TMAB eklenmiş banyoda anodik tarafta, TMAB'sız banyoya göre daha pozitif tarafta ve daha yüksek 2 adet pik görülmektedir. İlk pik 0,5V civarındadır ve ikinci pikten daha yüksektir. İkinci pik ise 1,1V civarında görülmektedir. Bu iki pikin Ni-B alaşımının iki farklı fazda depolanmış halinin çözünme pikleri olduğunu söyleyebiliriz.

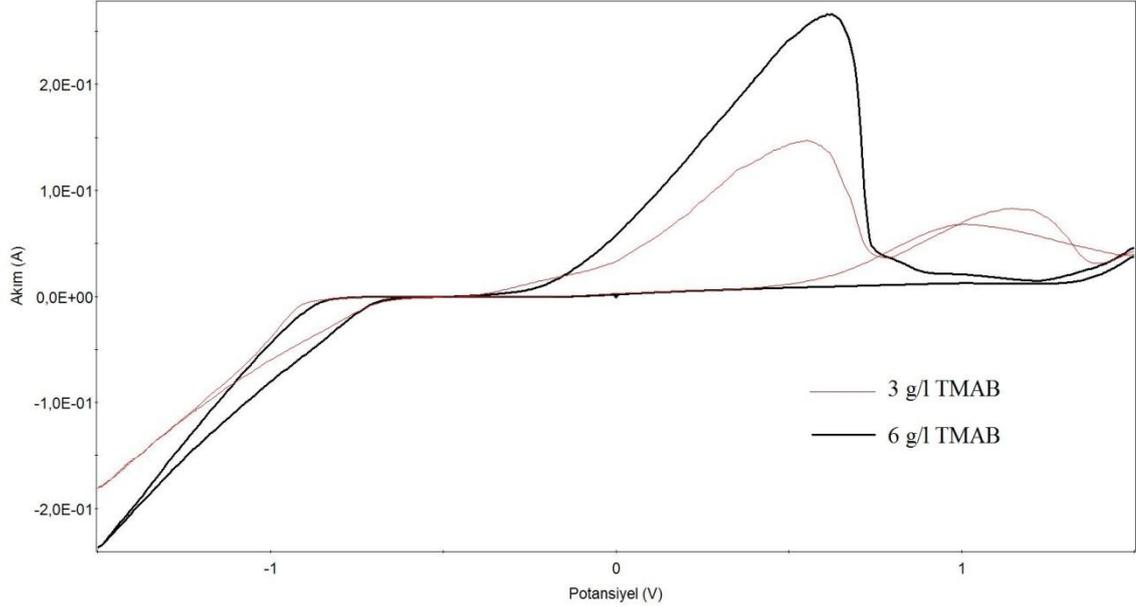


Şekil 4.5. NiSO₄, NiCl₂, NiSO₄+ NiCl₂ ve NiSO₄+ NiCl₂+TMAB içerikli banyoların CV grafiklerinin karşılaştırılması

Şekil 4.5'te verilen toplu CV grafikleri incelediğimizde nikel sülfat ve nikel klorürün banyoya birlikte eklenmesi depolanma potansiyelini pozitif tarafa kaydırmıştır. Ama TMAB'ın banyoya eklenmesiyle indirgenme potansiyeli tekrar negatif tarafa kaymıştır. Ayrıca nikel sülfatın indirgenme potansiyeli, nikel klorüre göre biraz daha negatif taraftadır. Nikel sülfat, nikel klorüre göre daha yüksek akım yoğunluğunda depolanmaktadır, her ikiside banyoya eklendiğinde ise akım değeri biraz daha yükselmektedir. NiSO₄+ NiCl₂ ikilisine TMAB'ın eklenmesi ise akım yoğunluğu değerini çok fazla etkilememiştir.

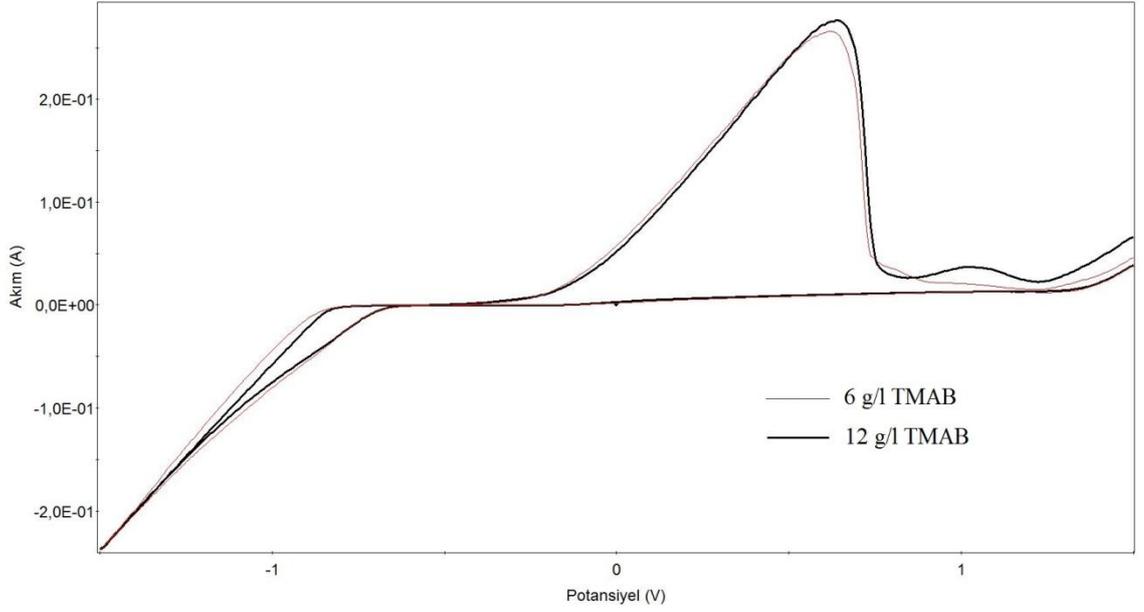
Ni-B alaşımının elektro-kimyasal olarak depolanmasında, bor atomları banyoda kullanılan bor kaynağından direk olarak indirgenerek alaşım halinde depolanmamaktadır. Bor atomlarının depolanma mekanizması tam olarak anlaşılabilmiş olmasada, indüklenmiş eş-depolanma mekanizması adı verilen bir mekanizma ile depolandığı düşünülmektedir. Bu mekanizmada sulu çözeltilerde doğrudan depolanmak yerine, başka bir metalin depolanması esnasında, onunla birlikte alaşım olarak eş-depolanması söz konusudur. Nikelin bu şekilde fosfor, tungsten ve molibden gibi elementlerle alaşım halinde depolandığı bilinmektedir. İndüklenmiş eş-depolanma mekanizmasında iki metal eş zamanlı bir şekilde alaşım olarak depolanmaktadırlar, yani bu mekanizma tek bir metal iyonlarının indirgenmesinden farklı bir olaydır (Ogihara ve ark., 2011).

4.1.1.5. TMAB Banyo Konsantrasyonunun Artırılmasının Elektro-kimyasal Davranışlara Etkisinin İncelenmesi



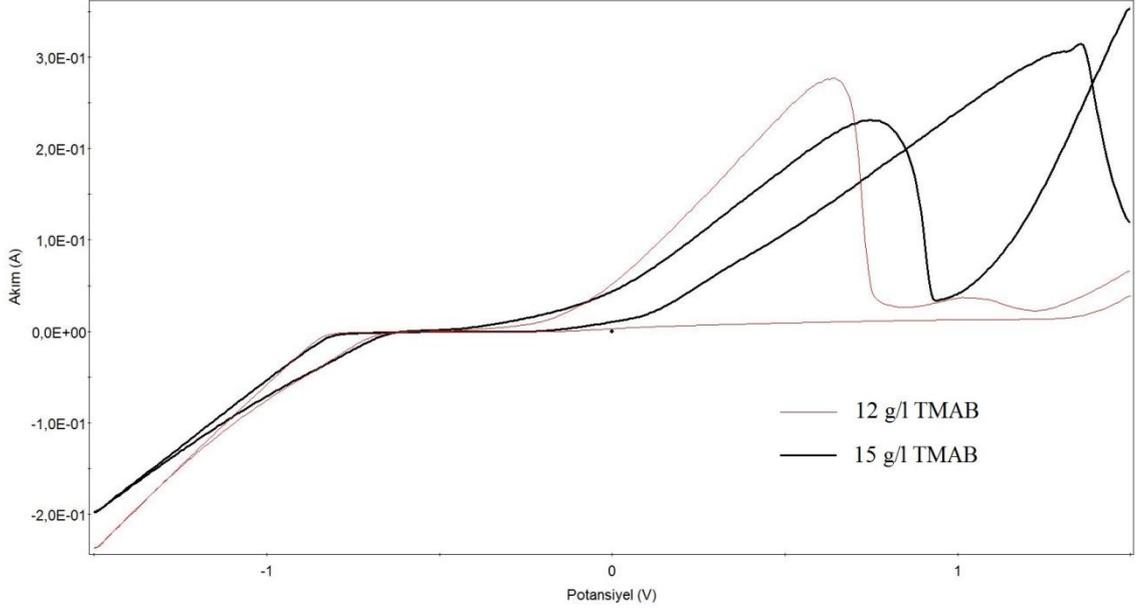
Şekil 4.6. St-37 altlık için nikel sülfat, nikel klorür ve 6g/l TMAB içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.

Depolama banyosuna borik asit, nikel sülfat, nikel klorür ve bor kaynağı olarak kullanılan TMAB bileşenleri yine ilave edilmiştir, ama bu sefer TMAB'ın banyodaki etkisini irdelemek amacıyla banyo konsantrasyonu 6 g/l olacak şekilde artırılmıştır. Dönüşümlü voltametri 1,5V ile -1,5V potansiyelleri arasında ve 10 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca karşılaştırma amaçlı olarak grafikte ince kırmızı çizgi ile 3g/l TMAB konsantrasyonlu banyonun CV grafiğide verilmiştir. Şekil 4.6'da da görüldüğü üzere indirgenmeye başlama potansiyeli önceki banyoya göre biraz pozitif tarafa kaymıştır ve -0,85V civarlarındadır. Akım artışı eğimi 3 g/l TMAB'lı banyoya göre daha yüksektir. Ayrıca indirgenmeye başlamadan önceki akımın sıfır civarında seyrettiği düz plato 6g/l TMAB'lı banyodan daha uzun görülmektedir. Anodik tarama yönünde ise önceki banyodaki iki farklı tepe, bu banyoda neredeyse tek pik şeklinde görülmektedir. Belli belirsiz ikinci bir tepe görülmekte ama önceki banyoya göre çok daha küçüktür. Ama ilk pik önceki banyodan çok daha yüksektir ve 0,6V civarındadır. Bu bilgiler ışığında depolanmada tek fazın hâkim olduğu söylenebilir.



Şekil 4.7. St-37 altlık için nikel sülfat, nikel klorür ve 12g/l TMAB içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.

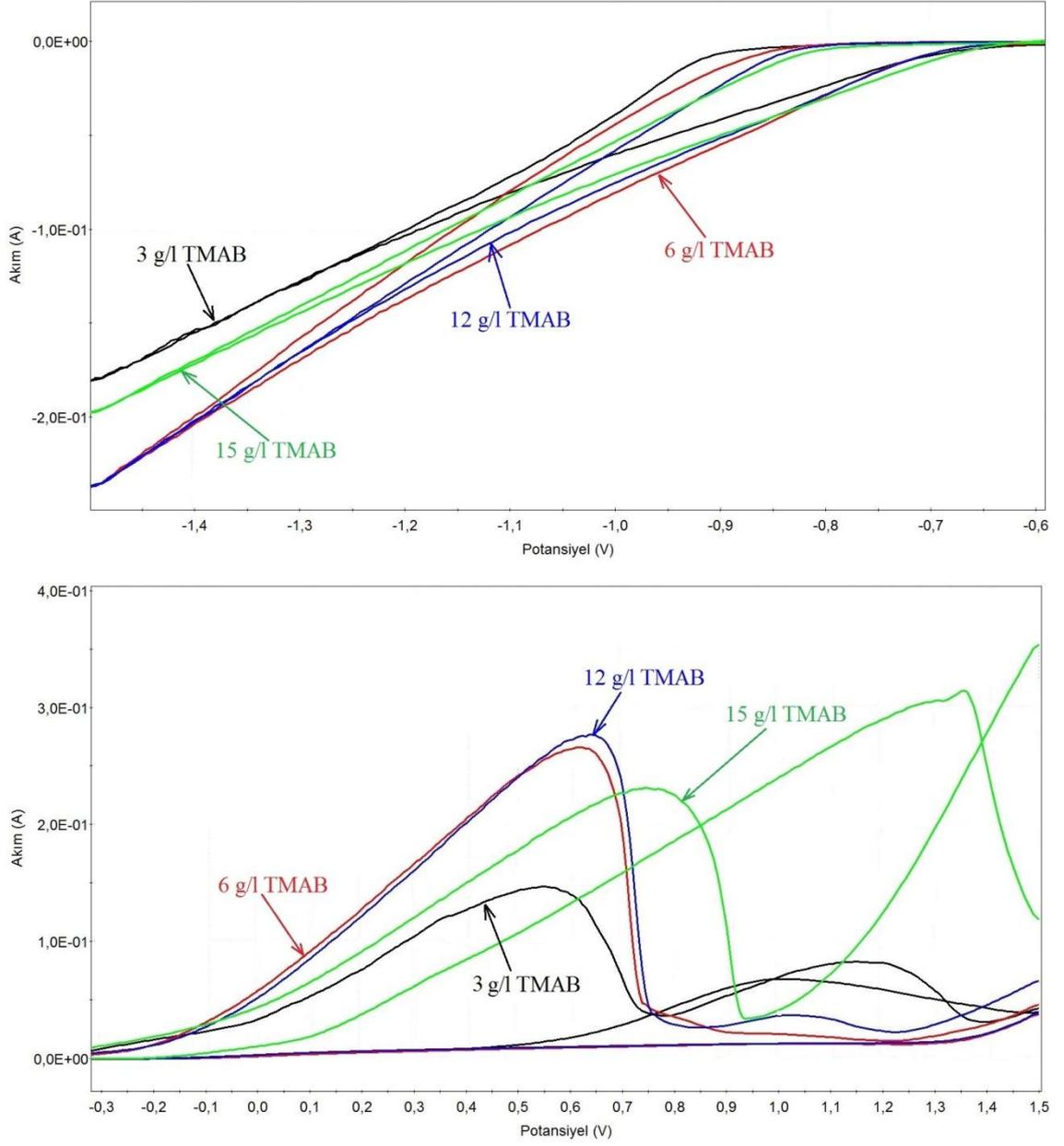
Banyodaki TMAB içeriği daha da artırılarak konsantrasyonu 12 g/l olacak şekilde düzenlenmiş ve diğer bileşenlerin konsantrasyonlarında bir değişiklik yapılmamıştır. 1,5V ile -1,5V potansiyelleri arasında ve 10 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri çalışması yapılmıştır. Karşılaştırma amacıyla ince kırmızı çizgi ile 6 g/l TMAB konsantrasyonuna sahip banyonun CV grafiğide eklenmiştir. Şekil 4.7 incelendiğinde indirgenme potansiyelinde ve akım artış eğiminde pek fark görülmemektedir. Anodik yöndeki taramada ise ilk yüksek piklerde hemen hemen aynıdır. Ama ilk pikten sonraki ikinci pikte bir yükselme görülmektedir. Yaklaşık olarak 1,0V civarında ikinci bir pik belirgin hale gelmiştir.



Şekil 4.8. St-37 altlık için nikel sülfat, nikel klorür ve 15 g/l TMAB içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.

Banyodaki diğer bileşenler değiştirilmeden TMAB konsantrasyonu 15 g/l'ye çıkartılmış ve 1,5V ile -1,5V potansiyelleri arasında ve 10 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir. Yine karşılaştırma amacıyla ince kırmızı çizgi ile 12 g/l TMAB konsantrasyonlu banyonun CV grafiğide verilmiştir. Şekil 4.8'deki grafik incelendiğinde herhangi bir reaksiyonun gerçekleşmediği, yani akımın sıfır civarlarında seyrettiği düz kısmın çok kısaldığı görülmektedir. Bir önceki banyoyla karşılaştırıldığında indirgenmenin başladığı potansiyel aynı olmasına karşın, akım artış eğimi ve akım yoğunluğu azalmıştır. Anodik tarama yönünde ise ilk pikten sonra gelen ikinci pik tamamiyle kaybolmuştur. İlk pikin yüksekliği biraz azalmış ve potansiyel değeri biraz pozitif tarafa kaymıştır, değeri yaklaşık 0,7V civarlarındadır.

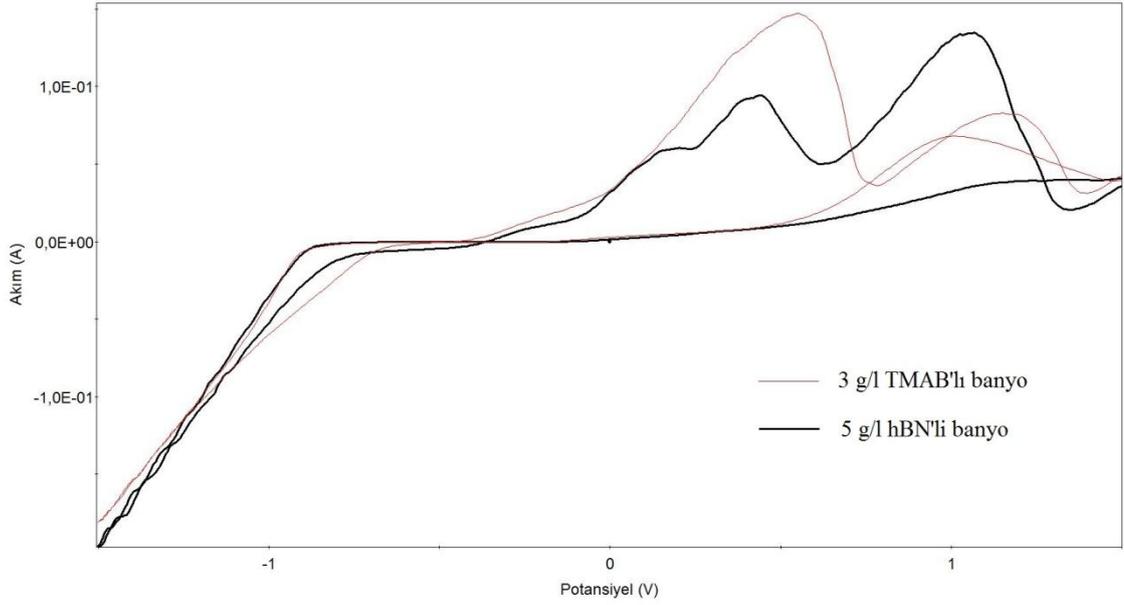
Şekil 4.9'u incelediğimizde banyodaki TMAB içeriğinin artmasıyla indirgenme potansiyelinin pozitif tarafa doğru kaydığı görülmektedir. Katodik akım yoğunluğu ise önce artmış sonra tekrar azalmıştır. Anodik çözünme pikleri ise TMAB içerik artışıyla yükselmiş daha sonra 15 g/l TMAB'lı banyoda biraz yükseliği azalarak pozitif tarafa kaymıştır. 3 g/l konsantrasyonlu hariç TMAB eklenmiş bütün banyolarda belli belirsiz ikinci pikleri dikkate almazsak, tek çözünme piki görülmektedir.



Şekil 4.9. Farklı TMAB konsantrasyonlu banyolardan elde edilen CV grafiklerinin karşılaştırılması

4.1.1.6. St-37 Altlık Üzerine Nikel Sülfat, Nikel Klorür, TMAB ve hBN(hegzagonal bor nitür) İçeren Banyonun Elektro-kimyasal Davranışlarının İncelemesi

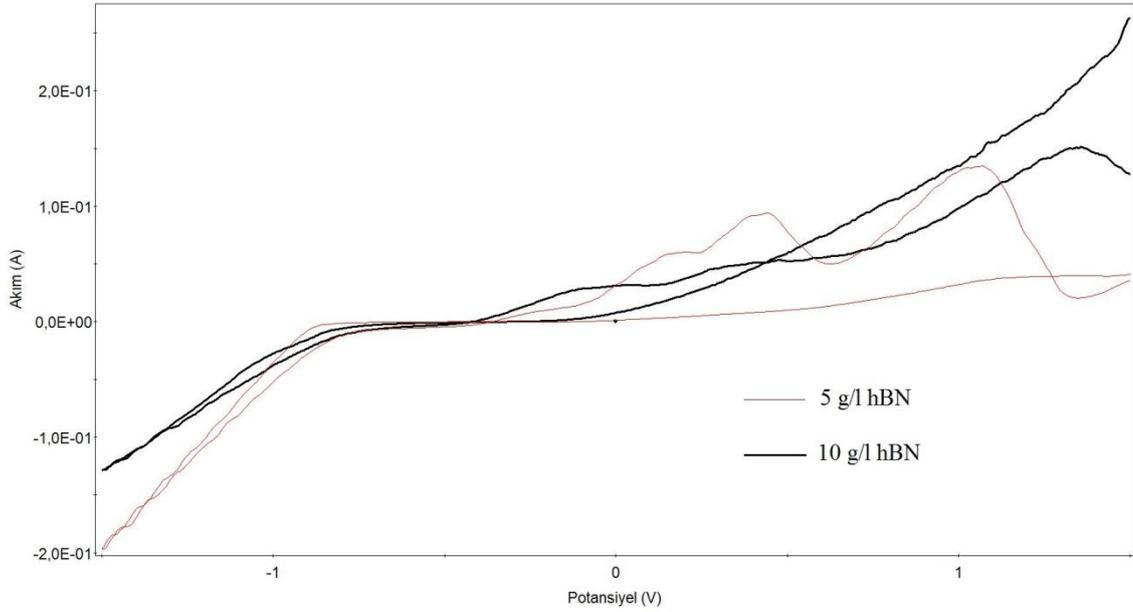
Ni-B/hBN kompozit filmlerin depolanmasında kullandığımız banyolarda TMAB konsantrasyonu sabit tutulmuş ve hep 3 g/l olarak ayarlanmıştır. hBN konsantrasyonları ise 5, 10, 15, 20 g/l olacak şekilde ayarlanmış ve dönüşümlü voltametri çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 4.10. St-37 altlık üzerine nikel sülfat, nikel klorür, TMAB ve 5g/l hBN içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.

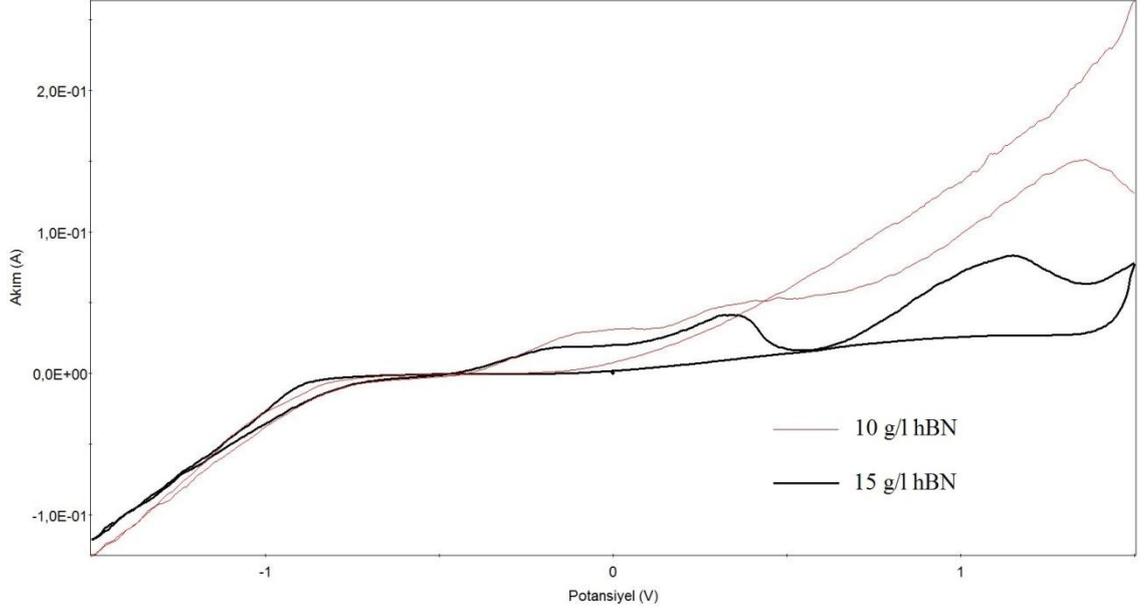
Şekil 4.10'da 5g/l hBN tozu eklenmiş banyonun CV grafiği verilmiştir. Grafik 1,5V ile -1,5V arasında ve 10mV/s tarama hızında çekilmiştir. Karşılaştırma amacıyla hBN eklenmemiş banyonun CV grafiği ince kırmızı çizgi ile verilmiştir. Grafik incelendiğinde indirgenme başladığı ve gerçekleştiği kısım fazla etkilenmemiştir, ayrıca akımın sıfır seyrettiği düz kısımda hemen hemen aynıdır. Anodik tarama yönünde ise hBN'siz banyodan farklı olarak birçok tepe şeklinde pikler oluştuğu görülmektedir. hBN'siz banyoda 2 büyük tepe varken, hBN'li banyoda 4 tepe görülmektedir. Ayrıca 0,4V ve 1,0V civarındaki tepeler, 0,15V ve -0,25V civarındaki tepelere göre daha yüksek ve belirgin görülmektedir. Bu tepeler incelendiğinde birikimin, hBN'inde katkısıyla aşama aşama çözüldüğü düşünülebilir. Grafiğe dikkat edilirse tepeler gitgide büyümektedir. Birikimin en alt tabakalarında eş-depolanan hBN miktarı daha az

olabileceği için sona doğru tepelerin diğerlerinden daha yüksek olduğu, ama üst tabakalara gidildikçe depolanan hBN miktarı arttığı için çözünen metal miktarı azalacağından, ilk başlardaki çözünme piklerinin daha küçük olduğu öne sürülebilir. Ayrıca bu küçük ön pikler bize depolanmanın adhezyonunun yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. St-37 altlık üzerine nikel sülfat, nikel klorür, TMAB ve 10g/l hBN içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.

hBN banyo konsantrasyonu 10 g/l olarak şekilde ayarlanmış ve yine aynı şartlarda CV grafiği çekilmiştir. Yine karşılaştırma amacıyla 5 g/l hBN konst. banyonun CV grafiği ince kırmızı çizgi ile verilmiştir. hBN içerik artışı indirgenmenin başlama potansiyelini çok az pozitif tarafa kaydirmiştir, fakat akım yoğunluğu artışı bu sefer geniş karın şeklinde görülmektedir ve 5 g/l hBN'li banyoya göre akım değeri daha düşük seviyelerde kalmıştır. Ve şekil 4.11'de görüleceği üzere eğimi daha azdır. Anodik tarama yönünde ise 3 farklı geniş tepe şeklinde pik görülmektedir. -0,1V ve 0,4V potansiyel civarındaki ilk iki tepe, 1,3V civarındaki üçüncü tepeye göre daha küçüktür ve bu durumda depolanmanın adsorbsiyonunun kuvvetli olduğunu söyleyebiliriz. Önceki grafiğe göre pik sayısı azalmıştır ama piklerin genişliklerinde büyük artışlar olmuştur, yani pikler basık ve geniş hale gelmiştir. Ayrıca akımın sıfır civarında seyrettiği düz kısım hBN artışıyla kısalmıştır.

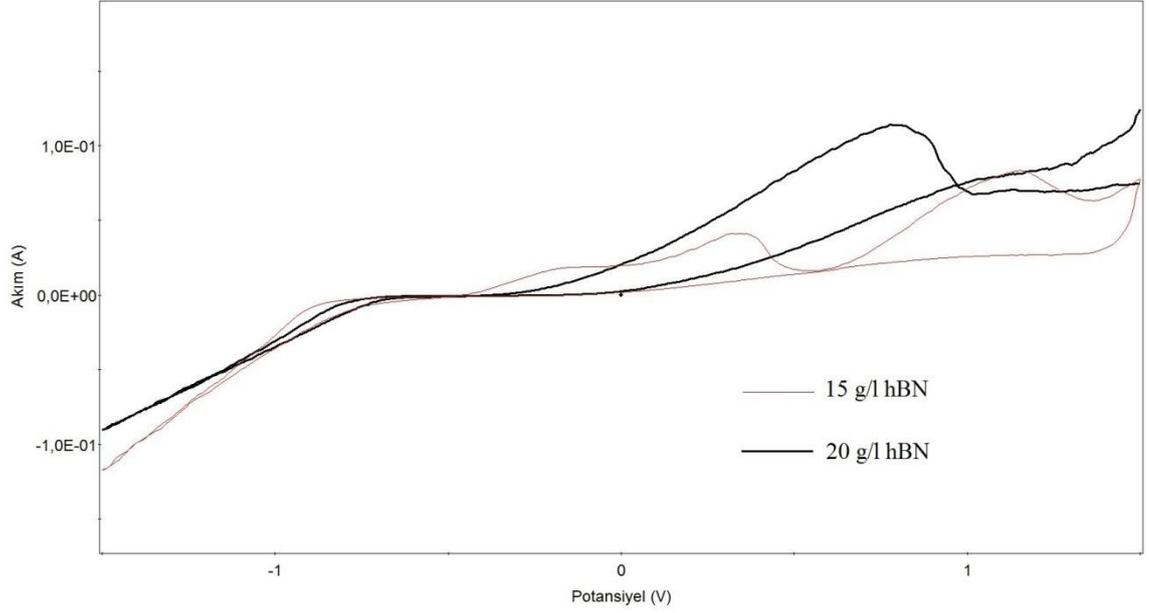


Şekil 4.12. St-37 altlık üzerine nikel sülfat, nikel klorür, TMAB ve 15g/l hBN içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.

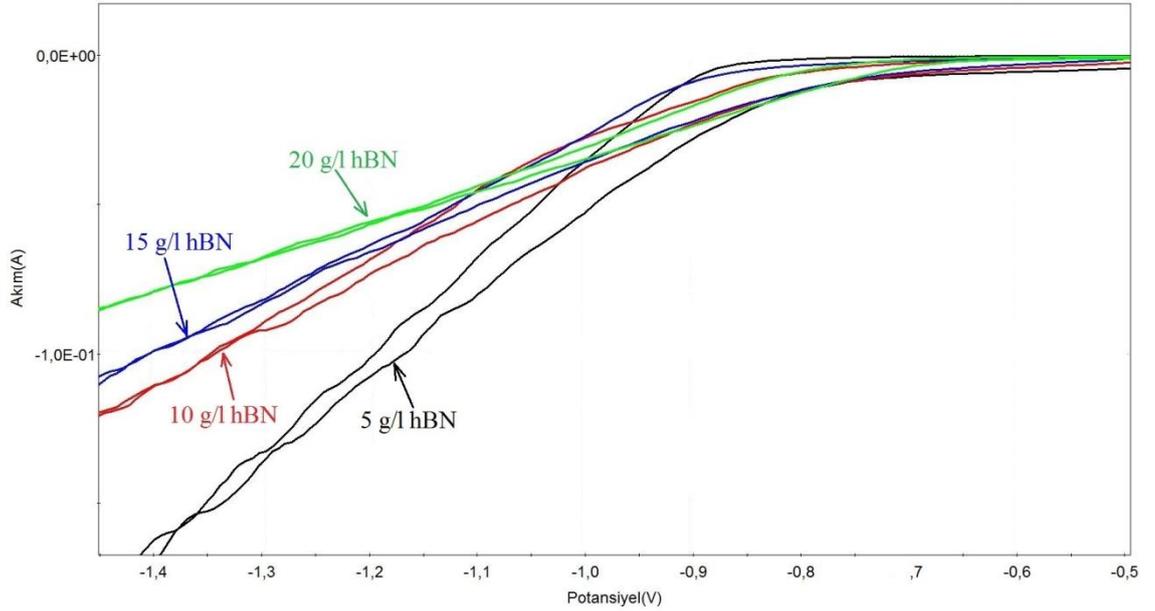
hBN konsantrasyonu 15 g/l'ye çıkartılmış ve aynı şartlarda CV grafiği elde edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla bu sefer 10g/l hBN içeriğine sahip banyonun CV grafiği ince kırmızı çizgi ile grafiğe eklenmiştir. Şekil 4.12 incelendiğinde katodik yöndeki indirgenme kısmı, hBN artışından pek fazla etkilenmemiştir. Ama anodik tarama yönünde üçüncü pik biraz negatif tarafa kaymış ve yüksekliği azalmıştır. Ayrıca ikinci pikten sonra akım yoğunluğu keskin bir düşüş göstermektedir. Bu değişikliklerin metallere birlikte depolanan hBN parçacıklarının etkisiyle olduğu söylenebilir. hBN artışıyla yatay seyir izleyen geniş plato dahada uzamıştır.

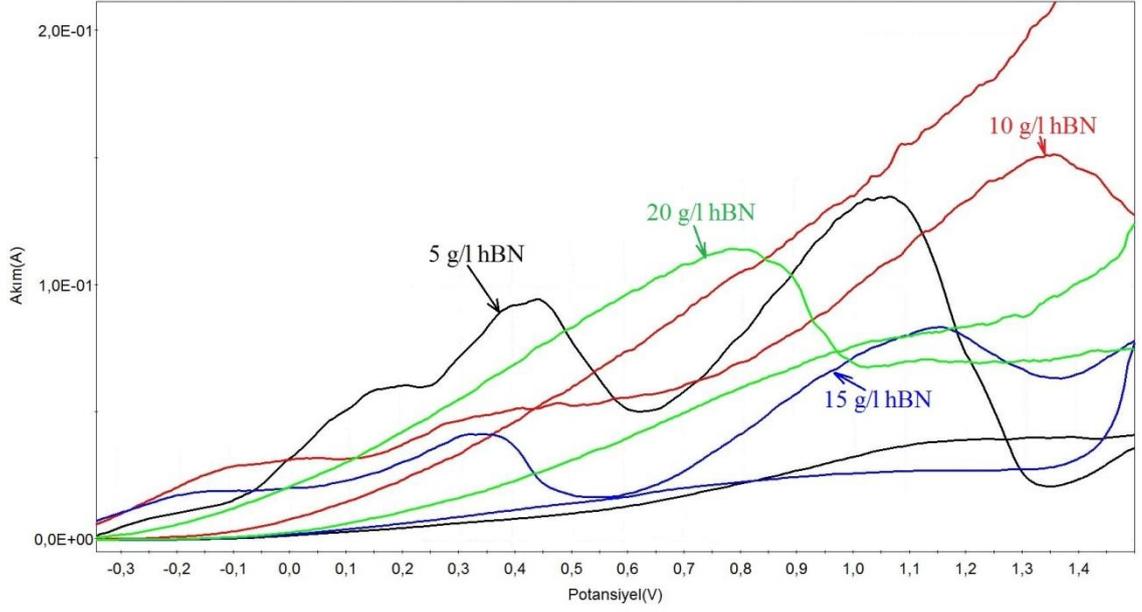
20 g/l hBN konst. banyonun CV grafiği siyah kalın ve 15 g/l hBN'li banyonun CV grafiği ise ince kırmızı çizgi ile şekil 4.13'de verilmiştir. Katodik tarama yönünde indirgenmenin başladığı potansiyel biraz pozitif tarafa kaymıştır ve yaklaşık -0,7V civarında başlamıştır, yani indirgenme potansiyelinde azalma olmuştur. Akım yoğunluğu artış eğimi biraz daha azalmıştır, eğer önceki grafiklere dikkat edilecek olursa, banyoda hBN konsantrasyonu arttıkça akım yoğunluğu artış eğimide azalmaktadır. Bu durumda hBN içeriği artışıyla depolanma oranında bir miktar azalma olduğunu söyleyebiliriz. Bunun sebebinin depolanan hBN parçacıklarının katot yüzeyinde iletimi azaltmasıyla (inhibisyon) ilgili olduğu düşünülebilir (Singh ve Singh, 2014). Anodik tarama yönünde ise 0,8V civarında tek bir çözünme piki

gözlemlenmektedir. Ama akım yoğunluğu olarak, önceki grafiktekilere göre bu pik daha yüksektir. Bu durumda tek fazlı bir depolanma olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.13. St-37 altlık üzerine nikel sülfat, nikel klorür, TMAB ve 20 g/l hBN içeren banyonun dönüşümlü voltametri grafiği.





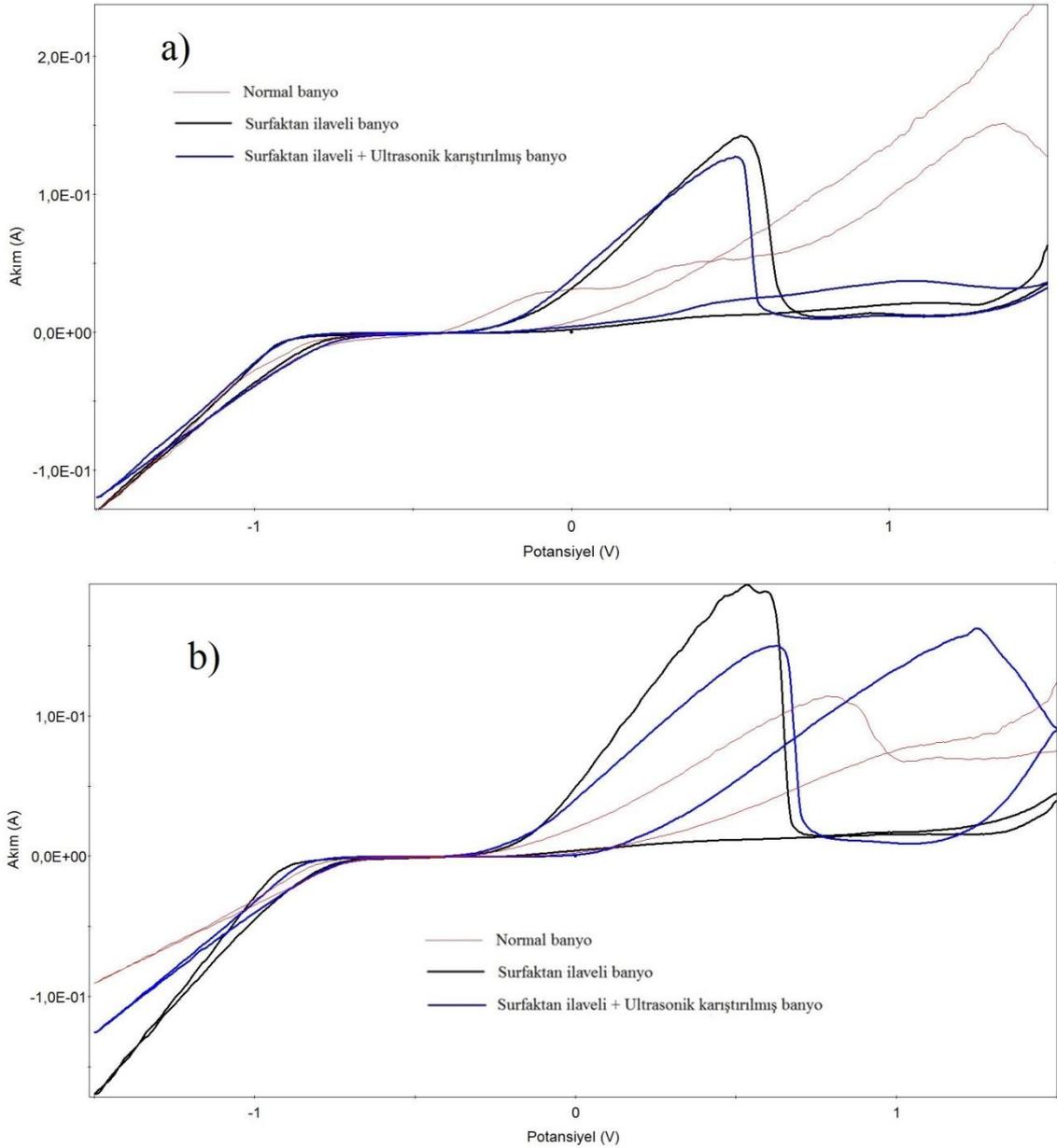
Şekil 4.14. Farklı hBN konsantrasyonlu banyolardan elde edilen CV grafiklerinin karşılaştırılması

Şekil 4.14'ü incelediğimizde elektrolitteki hBN içerik artışıyla indirgenme potansiyeli artış veya azalmasında belirli bir düzen görülmezken, akım yoğunluğu hBN artışıyla birlikte düzenli olarak azalma seyri izlemiştir. Ayrıca 20 g/l hBN içerikli banyo hariç diğerlerinde üç farklı anodik çözünme piki görülmektedir. Sadece 20 g/l hBN'lide tek anodik çözünme piki vardır. Çözünme pikleri yükseklikleri banyodaki hBN içeriği arttıkça azalma eğilimi göstermiştir. Bunun nedeninin depolanan hBN parçacıklarının artması dolayısıyla metal birikiminin azalması sonucu, çözünme esnasındaki akım yoğunluğu değerinde kademeli olarak azaldığı söylenebilir.

4.1.1.7. Banyoya Eklenen Sürfaktantların ve Depolama Öncesi Ultrasonik Karıştırma İşleminin Elektro-kimyasal Davranışlara Etkisi

10 g/l ile 20 g/l hBN içeriğine sahip banyoların surfaktant eklenmiş ve surfaktant eklenip, 30 dk ultrasonik karıştırma işlemine tabi tutulmuş banyolarının ayrı ayrı CV grafikleri şekil 4.15'de verilmiştir. İnce kırmızı çizgi ile verilen CV grafiği surfaktant eklenmemiş ve ultrasonik karıştırılmamış banyoları temsil etmektedir. Siyah kalın çizgili grafikler sadece surfaktant eklenmiş, mavi kalın çizgili grafikler ise hem surfaktant eklenmiş hemde ultrasonik karıştırılmış banyoların CV grafiklerini göstermektedir. Her iki şekilde görüleceği üzere indirgenme potansiyelinde bir miktar negatife kayma olmuştur. Fakat, a) ile gösterilen 10 g/l hBN içerikli banyoda

akım yoğunluğu artış eğiminde çok fazla bir değişim görülmemektedir. Banyoya surfaktant eklenmesinin indirgenme potansiyelinde artışa neden olduğunu, yani depolanmaya başlamak için gerekli olan aktivasyon enerjisini artırdığını söyleyebiliriz. Bu banyoda anodik tarama yönünde ise normal banyoda görülen üç adet çözünme piki, banyoya surfaktant eklenmesiyle 0,5V civarında tek bir pike dönüşmüştür ve benzeri bir pik, artı olarak ultrasonik karıştırılmış banyoda da görülmektedir. Bu durumda surfaktantın eklenmesiyle çözünmenin aşama aşama değilde tek seferde ve tek fazda gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.15. St-37 altlık üzerine a) 10g/l, b) 20 g/l hBN konsantrasyonunda surfaktant ilaveli ve ultrasonik karıştırmalı banyoların dönüşümlü voltametri grafikleri.

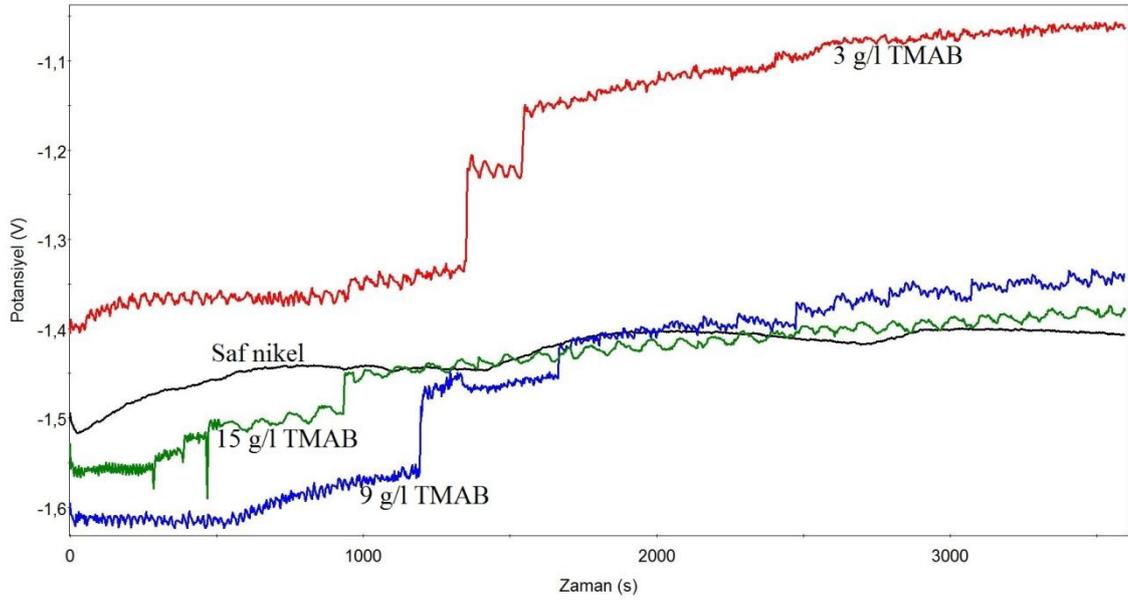
b) ile gösterilen 20 g/l hBN içerikli banyoya baktığımızda indirgenme başlangıç potansiyeli biraz negatife kaymıştır ve ayrıca akım yoğunluğu artış göstermiştir, artı olarak ultrasonik karıştırılmış banyoda ise akım yoğunluğu tekrar bir miktar azalmıştır. Anodik tarama yönünde ise surfaktantsız banyodaki gibi tek bir pik görülmektedir ama daha negatif tarafta ve daha yüksek akım yoğunluklu olduğunu söyleyebiliriz. Çözünme piki yaklaşık olarak 0,5V civarındadır. Ultrasonik karıştırılmış banyonun farkı ise akım yoğunluğunun biraz daha düşmüş olması ve akımın sıfır civarında seyrettiği düz plato şeklindeki kısmın daha kısalmış olmasıdır.

4.1.2. Elektro-kimyasal Depolama Çalışmaları

Metalik kaplama içine parçacıkların dâhil olması, katot yüzeyine doğru parçacıkların konveksiyonu, biriken metal içinde parçacıkların mekanik olarak hapsedilmesi ve büyüyen metal birikimine doğru parçacıkların taşınımı gibi aşamalardan oluşan proseslerle sağlanmaktadır. Bu adımlar şu şekilde tanımlanır: (a) yüklü parçacıkların oluşumu; iyonlar ve yüzey aktifleyiciler parçacık yüzeyi üzerine adsorblanmalarından dolayı, (b) konveksiyon tabakası boyunca parçacıkların fiziksel taşınımı, (c) konsantrasyon sınırı(difüzyon) tabakası aracılığıyla parçacıkların kütle transferi, (d) elektriksel çift tabaka boyunca potansiyel farkından dolayı parçacıkların yer değiştirmesi, (e) biriken metal tabakaları içinde parçacıkların fiziksel olarak gömülmesi (Walsh ve Leon, 2014).

4 cm² alana sahip St-37 çelik altlıklar üzerine 3600 saniye boyunca, 50 mA/cm² sabit akımla, elektrokimyasal depolama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sabit akım değerini sağlayabilmek için potansiyelin zamana göre değişimi grafik olarak elde edilmiştir. Şekil 4.16'te saf nikel ve Ni-B alaşımının depolanmasına ait kronopotansiyometri grafikleri verilmiştir. Grafik incelendiğinde saf nikel depolama potansiyel değerleri diğerlerine göre daha istikrarlı bir seyir izlemiştir, buda kaplamanın kararlı ve homojen olduğunun bir göstergesidir. Depolamanın ilk başlangıcında metal iyonlarının hızlı bir şekilde indirgenmeye başlamasıyla potansiyel değeri biraz yükselmiş ama daha sonra başlangıç potansiyel değerlerine (~-1,5V) dönüş gerçekleştirmiştir. Banyoya 3g/l TMAB eklenmesiyle indirgenme potansiyeli yaklaşık 0,1V civarı düşüş göstermiştir. Depolama sonlarına doğru bu değer daha düşerek -1,1V'unda altına inmiştir. Ayrıca banyoya TMAB eklenmesiyle potansiyeldeki ani değişimler artış göstermiştir. Bu

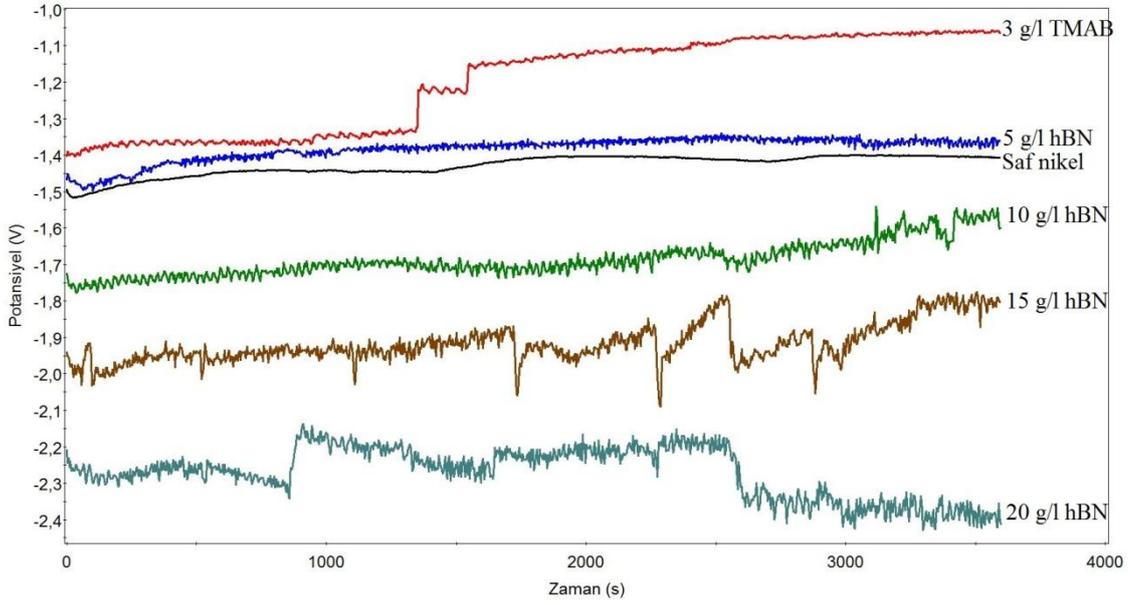
yüzden grafikte zik-zak hareketleri gözlemlenmektedir. Banyodaki TMAB içeriğinin artırılmasıyla depolama potansiyeli önce yükselmiş daha sonra tekrar düşüş göstermiştir. 9 g/l TMAB'lı banyoda potansiyel değeri yaklaşık -1,6V civarında iken, 15 g/l TMAB'lı banyoda ise yaklaşık -1,52V civarından başlamıştır. Depolama zamanı ilerledikçe, belirli bir zaman sonra değerler düşüş göstererek saf nikeldeki potansiyelden daha aşağı seviyelere inmiştir. Baştaki potansiyel değerlerinin azalarak zamanla anodik tarafa doğru kayması banyodaki TMAB içeriğinin zamanla azalmasıyla ilgili olabilir.



Şekil 4.16. Saf nikel ve 3, 9, 15 g/l TMAB içerikli banyolarda Ni-B alaşımı elektrodepolanmasına ait potansiyelin zamanla değişim grafiği

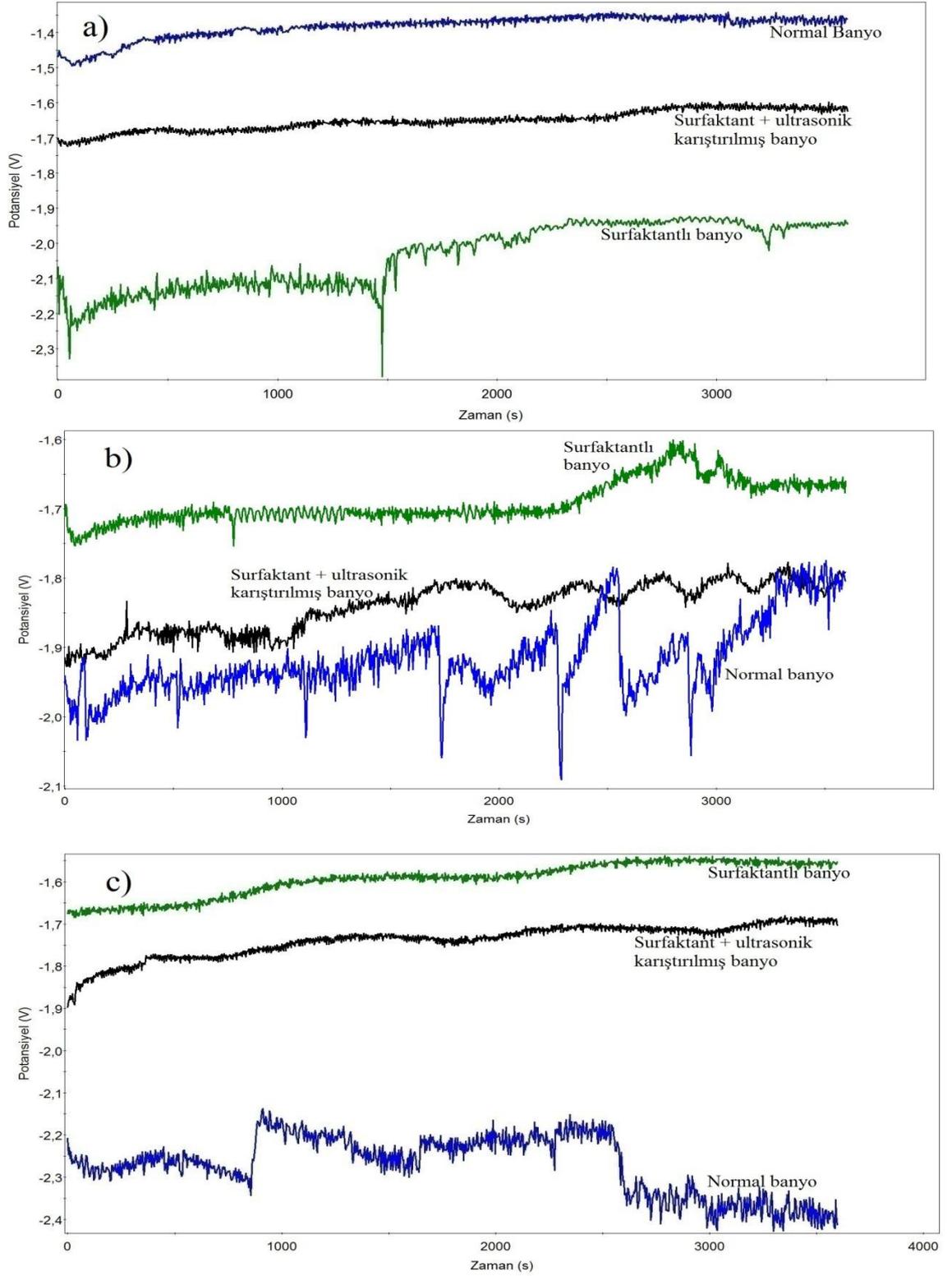
Şekil 4.17'te 5, 10, 15 ve 20 g/l hBN içerikli banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin vade karşılaştırma amacıyla saf nikel ile Ni-B alaşımının kronopotansiyometri grafikleri verilmiştir. Daha önceki açıklamalarımızda banyoya 3g/l TMAB eklediğimizde depolanma potansiyelinde düşüş olduğunu belirtmiştik. Ancak banyoya hBN tozu eklediğimizde, konsantrasyon arttıkça depolanma potansiyelinin tekrar kademe kademe yükselişe geçtiği şekil 4.17'te görülmektedir. 5 g/l hBN'li banyoda depolanma voltajı -1,4V civarlarında iken, 20 g/l hBN içerikli banyoda bu değer neredeyse -2.4V değerine ulaşmıştır. Ayrıca hBN'li banyolarda ani voltaj değişimleri hBN konsantrasyonu arttıkça daha da yükselmiştir. Bu durum zikzak hareketlerinin giderek yükselmesinden anlaşılabilir. Bu durum hBN tozlarının elektrolitin iletimini etkilemesinden kaynaklanabilir. Depolama potansiyelindeki yükselme elektrolitin direncindeki yükselmeye bağlanabilir. Banyoya eklenen hBN

parçacıkları elektrolitin iletkenliğini bir miktar azaltarak direncinin yükselmesine neden olmuş olabilir. Bundan dolayıda depolama için daha yüksek voltajlara ihtiyaç duyulduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.17. Saf nikel, Ni-B alaşımı ve 5, 10, 15, 20 g/l içerikli banyolarda Ni-B/hBN kompozit filmlerin elektrodepolanmasına ait potansiyelin zamanla değişim grafiği

Surfaktant ve ultrasonik karıştırmanın elektrodepolama üzerine etkilerini incelemek için şekil 4.18'de surfaktantsız banyo ile surfaktant katkılı ve ayrıca surfaktantlı + ultrasonik karıştırmalı banyoların kronopotansiyometri grafikleri verilmiştir. Şekil 4.18 a)'da görüldüğü üzere banyoya surfaktant eklenmesiyle depolanma potansiyeli -1,45V'tan -2,15V civarlarına yükselmiştir. Ancak depolama öncesi 30dk ultrasonik karıştırma işlemi yapılmasıyla depolanma potansiyeli tekrar düşmüş ve -1,7V civarına seyretmiştir. b)'de ise durum tam tersidir. Surfaktant eklenmesiyle depolanma voltajı -2,0V civarlarından -1,7V civarlarına düşmüş, daha sonra ultrasonik karıştırma işlemi potansiyelin -1,9V civarına tekrar yükselmesini sağlamıştır. c)'de ise b)'dekine benzer bir durum söz konusudur, ama hBN içeriği farklı olduğu için potansiyel değerleri biraz farklıdır. Bu durumda hBN içeriği düşük olduğunda surfaktantın potansiyeli arttırıcı etkisi söz konusu iken, hBN konsantrasyonu arttığında surfaktant ilavesi tam tersi depolanma potansiyelini azaltmaktadır.

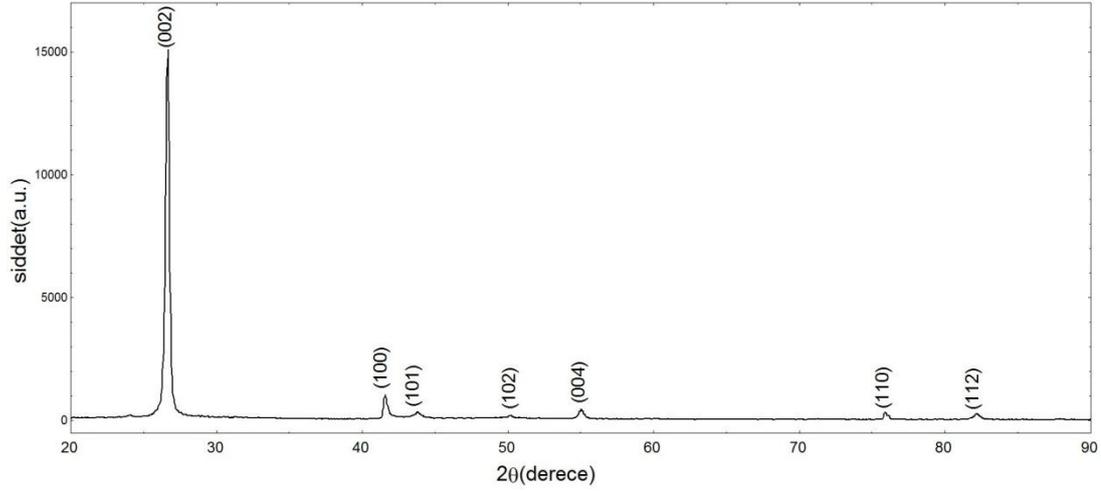


Şekil 4.18. Surfaktant ve ultrasonik karıştırmanın kronopotansiyometri grafikleri üzerine etkileri a) 5g/l, b) 15g/l, c) 20 g/l hBN banyo konsantrasyonlu

4.2. Elde Edilen Filmlerin XRD Analizleri

Saf nikel, hBN tozu, Ni-B alaşım ve Ni-B/hBN kompozit kaplamaların XRD grafikleri bakırın 0,15406 nm dalga boylu K_{α} ışını kullanılarak $2\theta=0-100^{\circ}$ aralığında elde edilmiştir.

4.2.1. hBN Tozu XRD Analizi



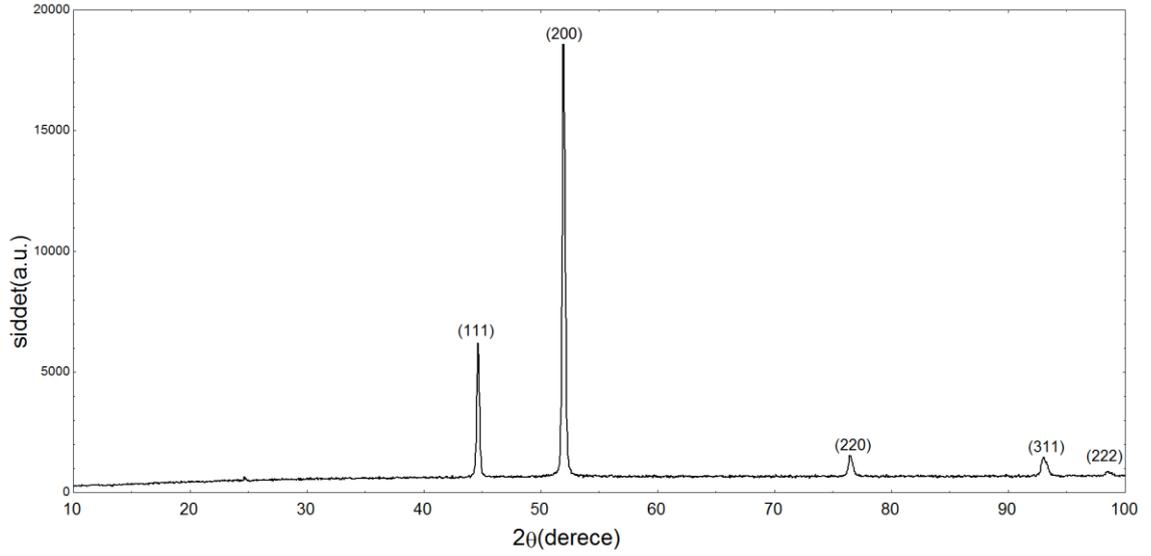
Şekil 4.19. hBN tozuna ait XRD grafiği

hBN tozuna ait XRD grafiği Şekil 4.19'da verilmiştir. Őekildende grleceğe üzere 26,64°'de verdiği (002) piki, ana pik(en yüksek Şiddetli) olmak üzere, bunun yanında (100), (101), (102), (004), (110), ve (112) diğer pikleride görülmektedir. (002) piki diğer piklere göre çok daha Şiddetlidir. Üretilen hBN takviyeli kompozit filmlerde, depolama esnasında hBN parçacıklarının Ni-B alaşımı ile birlikte eş-depolandığını anlayabilmenin bir yoluda XRD grafiklerinde hBN ile ilgili pik elde edilebilmesidir. Bunun içinde öncelikli olarak kullandığımız hBN parçacıklarının hangi pikleri verdiğini belirlememiz gerekmektedir. Elde ettiğimiz kompozit filmlerde özellikle yüksek hBN banyo konsantrasyonlu olanlarda, en Şiddetli hBN piki olan (002) piki net bir Şekilde görülmektedir. Çizelge 4.3'te ise hBN parçacıklarının XRD deseninden elde edilen parametreler verilmiştir. Tozların ortalama tane büyüklüğü 28,6 nm'dir.

Çizelge 4.3. hBN tozu XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a,c)
hBN tozu	26,64	3,343	0.298	28,6	(002)	2,506(a) 6,684(c)

4.2.2. Elektrodepolanmış Saf Nikel Filmin XRD Analizi



Şekil 4.20. Saf nikel filmine ait XRD grafiği

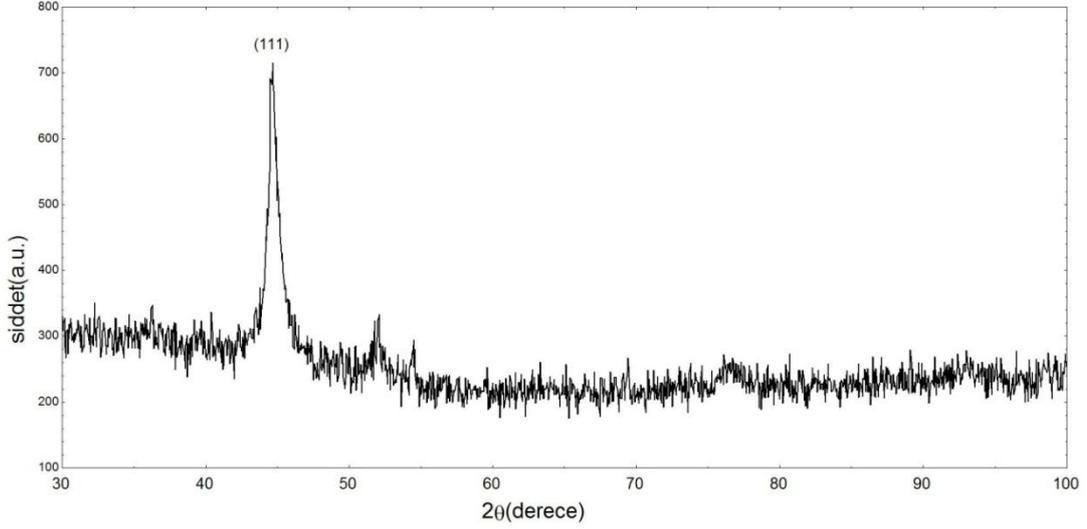
Şekil 4.20'de saf nikel filminden elde edilen XRD deseni görülmektedir. Bu desende (200) pikine (111), (220), (311) ve (222) pikleri eşlik etmektedir. Tipik saf nikel kaplamada [100] kristal büyüme düzlemi, (200) piki ile temsil edilmektedir. Şiddeti en yüksek pik (200)'dür ve 51,9°'ye denk gelmektedir. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Gyawali ve Lee, 2015; Bekish ve ark., 2009). Filmin tanecik büyüklüğü 47,6 nm olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.4'te XRD deseninden elde edilen parametreler verilmiştir. Elektrodepolanmış Ni filmlerin tercihli yönelimleri, pH ve elektroliz potansiyeli gibi kaplama koşullarına güçlü bir şekilde bağlıdır, çünkü nikel matrisi içinde hidrojen eşdepolanması kristal yapı değişiminden kısmen sorumludur (Ogihara ve ark., 2011; Motoyama ve ark., 2006)

Çizelge 4.4. Saf nikel filmin XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
Saf nikel	51,91	1.76	0.194	47,6	(200)	3,520(a)

4.2.3. Elektrodepolanmış Ni-B Alaşım Filmlerin XRD Analizi

Elektrolitteki TMAB konsantrasyonu kademe kademe artırılarak Ni-B alaşım filmleri üretilmiş ve her birinin XRD grafikleri elde edilmiştir. Artan TMAB içeriğinin elde edilen Ni-B alaşım filmlerine etkisi XRD grafikleri üzerinden irdelenmiştir.

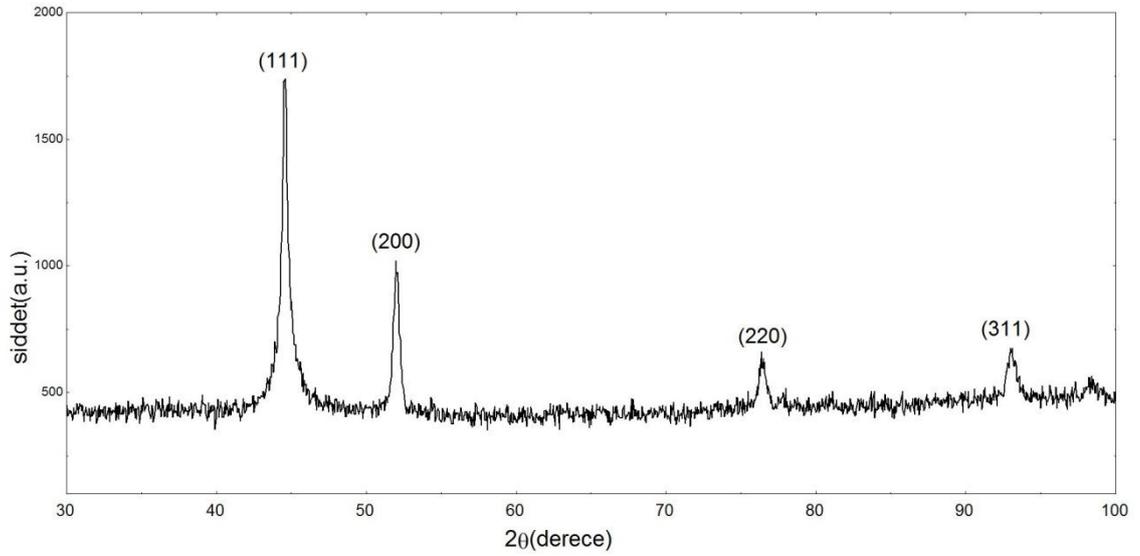


Şekil 4.21. 3 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD grafiği

Çizelge 4.5. 3 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
3 g/l TMAB	44,53	2,03	0.71	12,6	(111)	3,521(a)

Şekil 4.21'de 3 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda hazırlanan Ni-B alaşım filminin XRD deseni verilmiştir. Bor atomlarının nikel atomlarıyla birlikte depolanması sonucunda kristal yapı çok değişikliğe uğramıştır. Saf nikelde görülen (200), (220), (311) ve (222) pikleri tamamen kaybolmuş geriye sadece (111) piki kalmıştır. Üstelik (111) pikinde şiddeti çok azalmış ve de pikin görünümü genişlemiştir. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Ogihara ve ark., 2011; Wang ve ark., 2014; Shakoor ve ark., 2015) XRD desenlerinde piklerin şiddetlerinin azalması ve genişliklerinin artmasıyla kristal yapının tane büyüklükleri azalmakta ve yapı daha ince taneli hale gelmektedir. Çizelge 4.5'te verilen 12,6 nm tane büyüklüğü bu görüşü desteklemektedir.

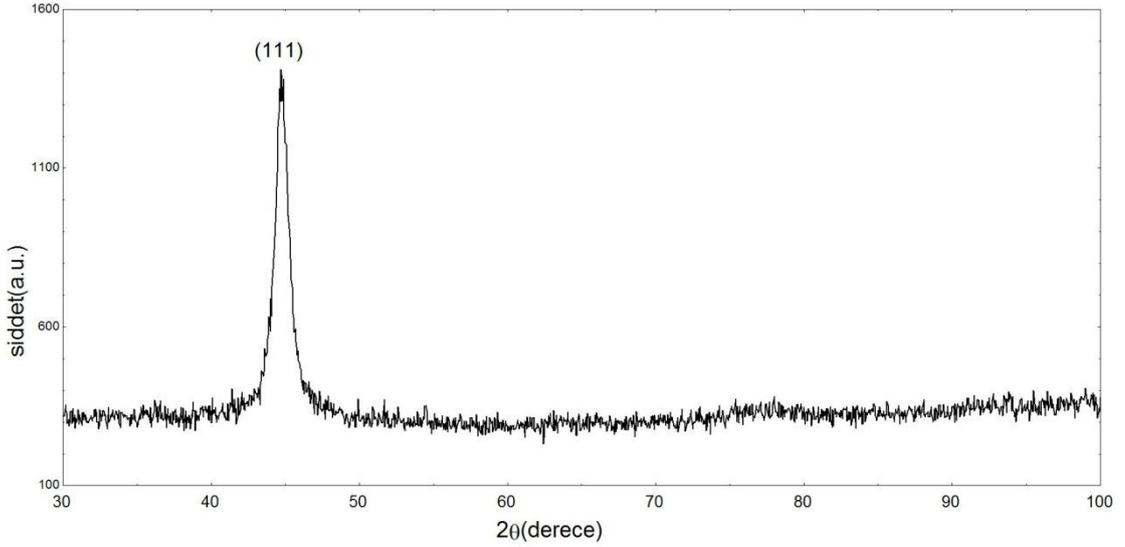


Şekil 4.22. 6 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD grafiği

Çizelge 4.6. 6 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
6 g/l TMAB	44,5	2,03	0.46	19,4	(111)	3,523(a)

Şekil 4.22'de XRD grafiği ve çizelge 4.6'da parametreleri verilen 6 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda üretilen Ni-B alaşımının XRD grafiği incelendiğinde (111), (200), (220) ve (311) piklerinden oluştuğu görülmektedir. Önceki grafiğe göre (111) grafiğinin şiddeti artmış ve (200), (220) ve (311) pikleri tekrar görünür hale gelmiştir. Saf nikkelle karşılaştırıldığında ise en şiddetli pik (200) iken 6 g/l TMAB'lı banyoda en güçlü pik, 3 g/l TMAB'lı banyoda olduğu gibi (111)'dir. Ama 3 g/l TMAB'lıya göre şiddeti daha yükselmiştir.



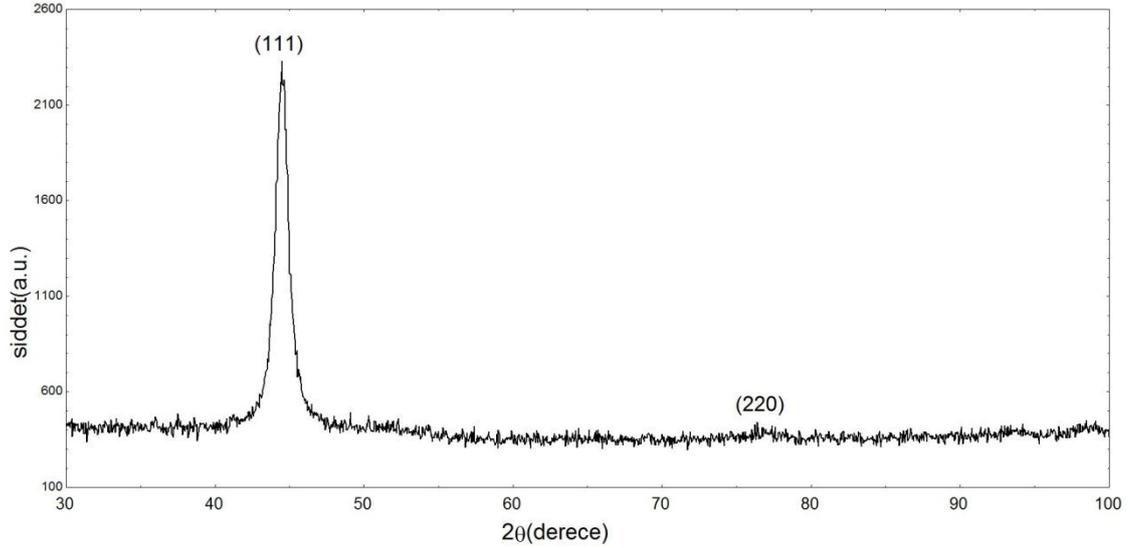
Şekil 4.23. 9 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD grafiği

Çizelge 4.7. 9 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
9 g/l TMAB	44,68	2,02	1,04	8,6	(111)	3,510(a)

9 g/l TMAB içerikli banyoda üretilen Ni-B filmin XRD grafiği şekil 4.23'de, parametreleri ise çizelge 4.7'de verilmiştir. Verilen XRD deseninde sadece (111) piki görülmektedir, diğer pikler ise tekrar kaybolmuştur. Üstelik TMAB içeriğinin artmasıyla (111) pikinin genişliğide artış göstermiştir. Bunu pikin yarı maksimum genişliği FWHM değerinin 1,04 olmasından da anlayabiliriz. Filmin tane büyüklüğü ise azalmış ve 8,6 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca filmin yüzey merkezli kübik (YMK, FCC) latis(a) parametreside önceki grafiklere nazaran azalmış ve 3,51 olarak hesaplanmıştır. Bu azalmanın kübik kafes sistemindeki yarıçapları daha büyük olan Ni atomlarıyla, yarıçapları daha küçük olan bor atomlarının yerdeğiştirilmesiyle alakalı olduğunu söyleyebiliriz. Ni atomlarının bor atomlarıyla yerdeğiştirdiğinin farzedilerek teorik olarak hesaplandığı Ni-B alaşımları (%4 bor) için YMK latis parametresi 3,493'tür ve bu değer deneysel olarak elde edilen değerden çok daha düşüktür. Bor atomlarının küçük boyutundan dolayı, Ni YMK kafesinde arayerleri işgal ettiği bilindiğinden dolayı, nanokristalli Ni-B kaplamaların YMK Ni kafesinde bor atomlarının katı bir çözeltisi olduğunu farzetmek mümkündür. Bu katı çözelti oluşumu

borun elementer formda eş-depolandığının göstergesi olabilir. Alaşımdaki bor içeriği dahada yükseldiğinde latis parametresi çok fazla değişikliğe uğramamaktadır. %8'in üzerinde bor içeriğine sahip Ni-B alaşımları için latis parametresinin hesabı oldukça zordur, çünkü (111) piki iyice genişlemekte ve diğer pikler kaybolmaktadır (Bekish ve ark., 2009).

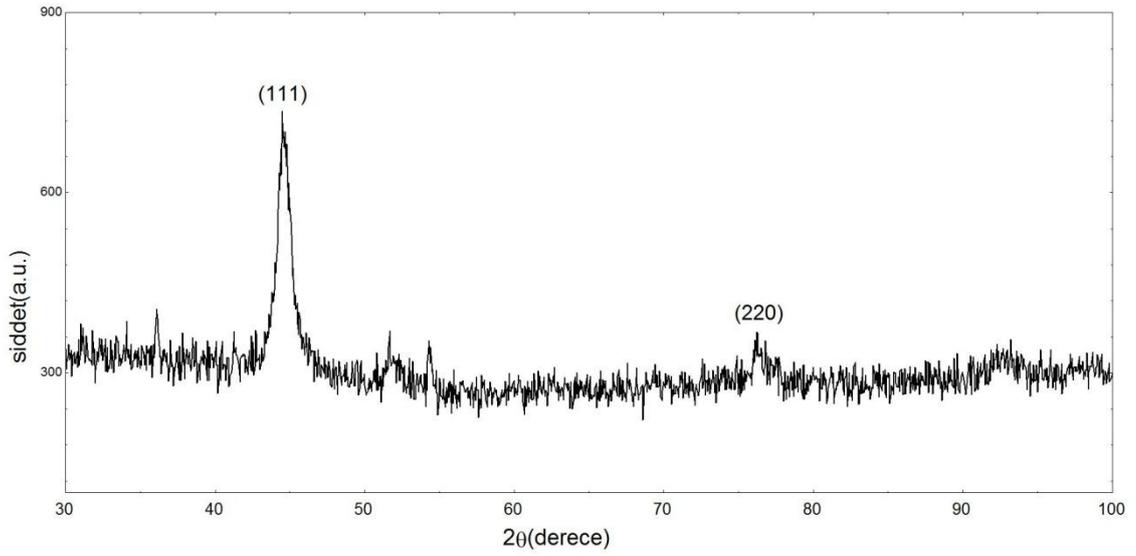


Şekil 4.24. 12 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD grafiği

Çizelge 4.8. 12 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
12 g/l TMAB	44,46	2,03	1,008	8,8	(111)	3,526(a)

Şekil 4.24'de 12 g/l TMAB içerikli banyoda üretilen Ni-B alaşım filmin XRD grafiği, çizelge 4.8'de ise parametreleri verilmiştir. Bir önceki numuneye göre çok fazla bire değişiklik görülmemektedir, sadece (111) pikinin yüksekliği artmıştır. Ayrıca çok zayıf bir şekilde (220) piki görülmektedir. FWHM değeri çok fazla değişmemiştir. Ortalama kristal tane boyutuda hemen hemen aynıdır. Ama latis parametresi tekrar yükselmiştir.

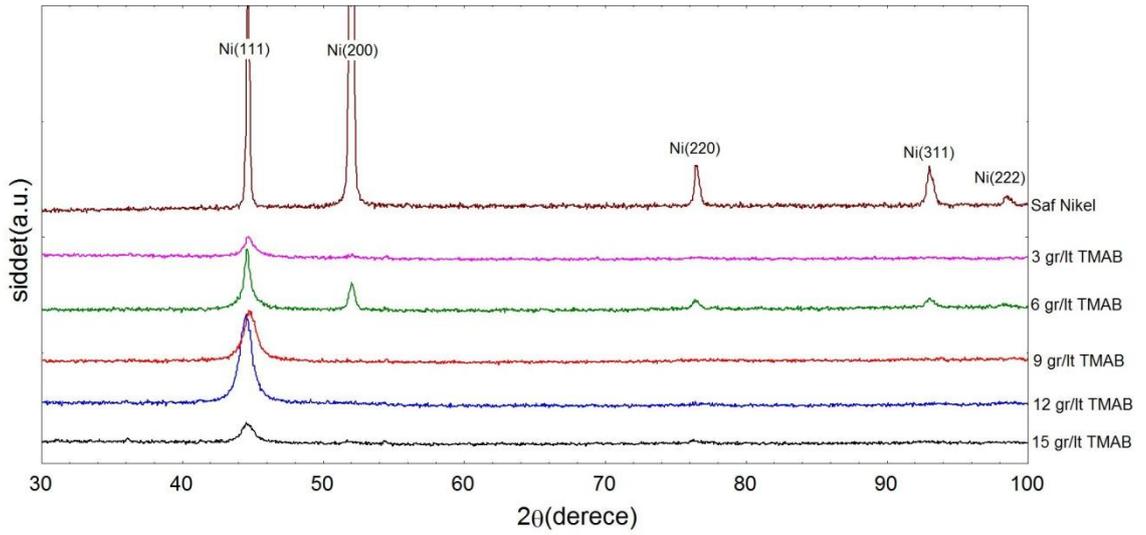


Şekil 4.25. 15 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD grafiği

Çizelge 4.9. 15 g/l TMAB konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B alaşım filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
15 g/l TMAB	44,49	2,03	1,00	8,9	(111)	3,523(a)

Şekil 4.25'de XRD deseni, çizelge 4.9'da da parametreleri verilen 15 g/l TMAB içerikli banyoda üretilen Ni-B alaşım filmin (111) pikinin şiddeti oldukça azalmıştır ama FWHM değeri fazla değişmemiştir. (220) piki ise 12 g/l TMAB'lı banyoya göre biraz daha şiddetlenmiştir. Ortalama tane büyüklüğü 8,9 nm'dir. Latis parametresi ise bir miktar azalmıştır. 50 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda TMAB içeriğinin belli bir değerden sonra artırılması bor içeriğinin artmasına çok fazla katkı sağlamıyor olabilir. Şekil 4.22'de bütün Ni-B alaşımı XRD desenleri karşılaştırma amacıyla bir arada verilmiştir.

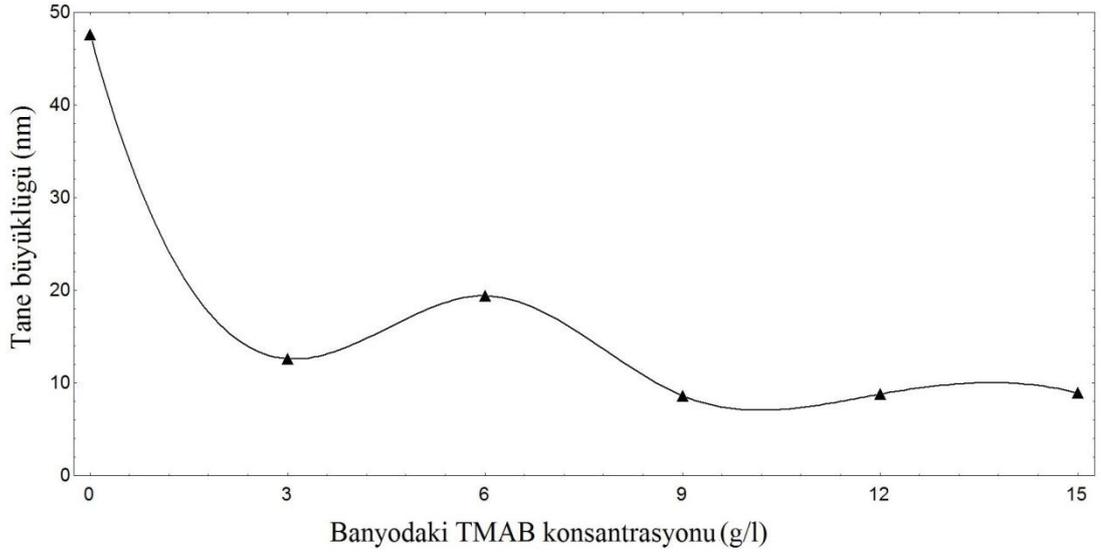


Şekil 4.26. Farklı TMAB içerikli banyolardan elde edilen Ni-B alaşım filmlerin XRD desenleri

Çizelge 4.10. Ni-B alaşım filmlerin XRD parametreleri

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
Saf nikel	51,91	1,76	0,194	47,6	(200)	3,520(a)
3 g/l TMAB	44,53	2,03	0,71	12,6	(111)	3,521(a)
6 g/l TMAB	44,5	2,03	0,46	19,4	(111)	3,523(a)
9 g/l TMAB	44,68	2,02	1,04	8,6	(111)	3,510(a)
12 g/l TMAB	44,46	2,03	1,008	8,8	(111)	3,526(a)
15 g/l TMAB	44,49	2,03	1,00	8,9	(111)	3,523(a)

Şekil 4.26'de görüldüğü üzere banyoya TMAB eklenmesiyle en şiddetli pik (200) 6 g/l haricinde diğer desenlerde tamamen kaybolmuştur. Bütün numunelerde (111) piki görülmektedir ama şiddeti azalmış ve genişlemiştir. Şekil 4.27'te ise tane büyüklüğünün değişimi verilmiştir. Kristal yapıya bor atomlarının yerleşmesiyle yapı amorf yapıya doğru kaymış ve nanokristalli bir yapı ortaya çıkarmıştır. XRD desenlerinde piklerin sayısının azalması ve baskın ve yayvan hale gelmesi bu görüşü desteklemektedir. Banyoya TMAB eklenmesiyle tane büyüklüğü ani bir düşüş göstermiş ve içerik arttıkça yatay bir seyir izlemiştir.

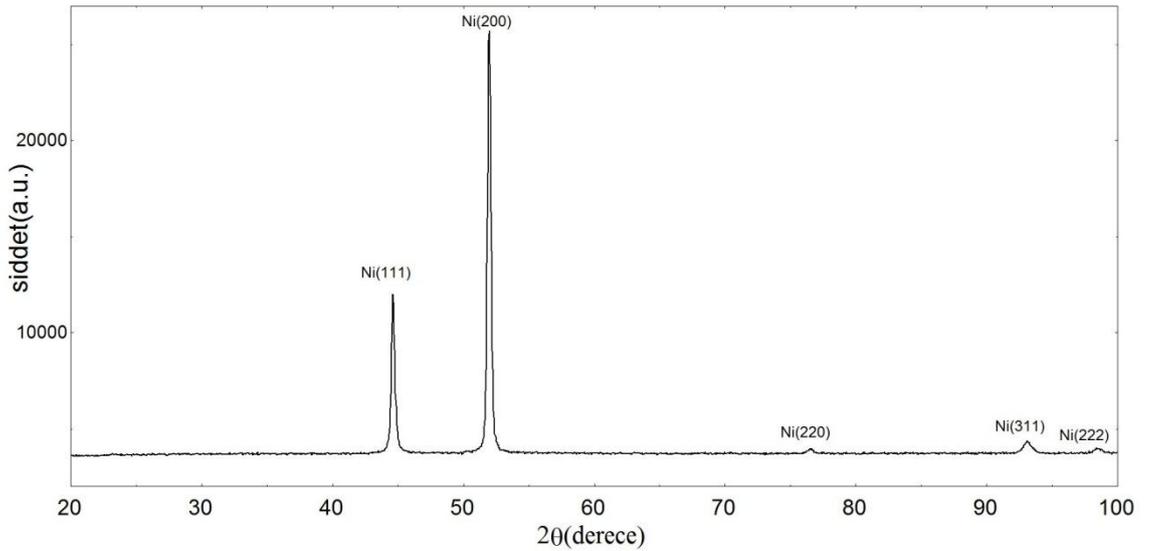


Şekil 4.27. Banyodaki TMAB konsantrasyonu değişiminin tane büyüklüğüne etkisi

4.2.4. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin XRD Analizleri

Kompozit filmler 3 farklı kategoride üretilmiştir ve XRD analizleri yapılmıştır. Önce banyoya sadece hBN parçacıkları belli konsantrasyonlarda ilave edilip, analiz edilmiş ve daha sonra surfaktant etkisi ve surfaktant+ultrasonik karıştırma etkisi incelenmiştir.

4.2.4.1. hBN Parçacıkları Konsantrasyon Değişiminin XRD Analizleri

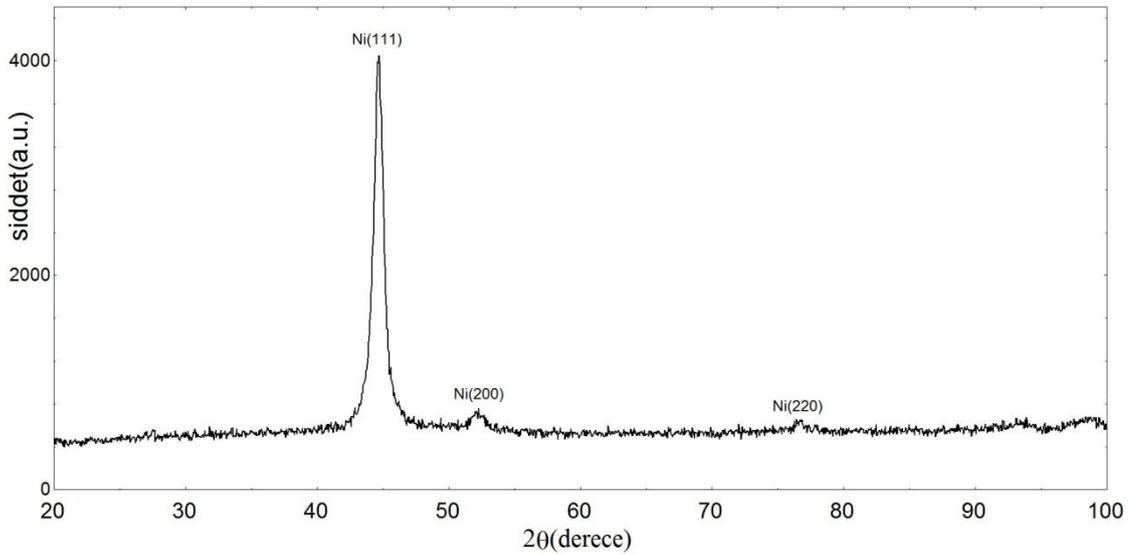


Şekil 4.28. 5 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

Çizelge 4.11. 5 g/l hBN konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
5 g/l hBN	51,89	1,76	0,24	38,6	(200)	3,520(a)

Banyoya 5 g/l hBN eklenmesiyle birlikte, elektrolit içinde 3 g/l TMAB olmasına rağmen, nikelin özgül pikler tekrardan görünür hale gelmiştir. Literatürde Ni-B alaşımıyla birlikte depolanan Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ gibi parçacıklarla elde edilen kompozit filmlerde de benzeri XRD sonuçları alınmıştır (Shakoor ve ark., 2014, 2015). (200) pikinin şiddeti, saf nikelde daha yüksektir. (220) ve (311) pikleri saf nikel kadar şiddetli değildir ama belirgindir. (222) piki saf nikel ile hemen hemen aynıdır. Ayrıca banyoya hBN eklenmesiyle tane büyüklüğü artış göstermiştir ve değeri 38,6 nm'dir.

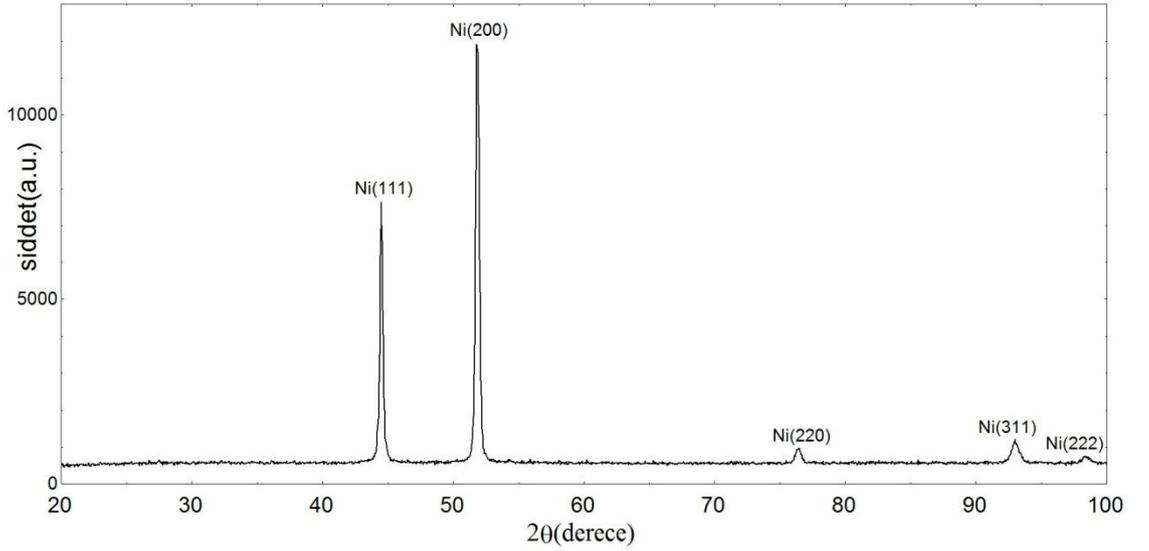


Şekil 4.29. 10 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

Çizelge 4.12. 10 g/l hBN konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
10 g/l hBN	44,6	2,03	0,827	10,8	(111)	3,512(a)

Banyo hBN parçacık konsantrasyonu 10 g/l'ye yükseltilmiş ve elde edilen filmin XRD grafiği şekil 4.29, parametreleri ise çizelge 4.12'de verilmiştir. XRD deseninde (111) piki ana pik olarak görülmektedir, (200) ve (220) pikleride bu pike eşlik etmektedir. hBN içeriğinin artması baskın pik olan (200) pikinin şiddetini iyice azaltmıştır. Yapının kristal tane boyutuda azalmış ve 10,8 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca latis parametresi dikkat çekici bir şekilde azalmış ve 3,512 değerini almıştır. Latis parametresinin bu denli azalması matris fazının daha fazla Ni-B alaşım karakterli olduğunu göstermektedir.



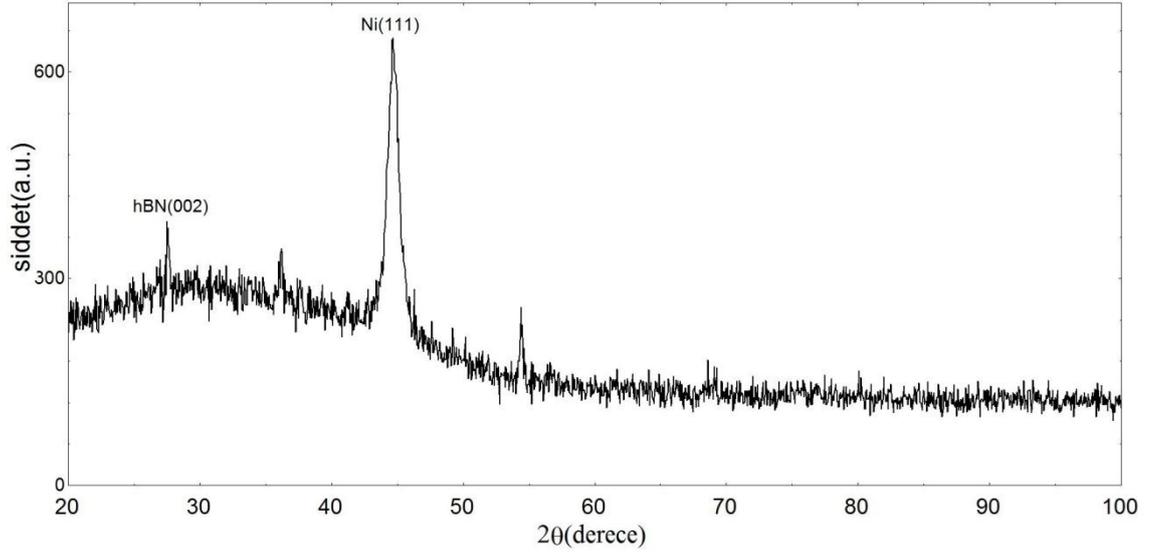
Şekil 4.30. 15 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

Çizelge 4.13. 15 g/l hBN konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
15 g/l hBN	51,8	1,76	0,257	35,9	(200)	3,527(a)

Banyo hBN içeriği 15 g/l'ye yükseltilmiş ve şekil 4.30'da elde edilen filmin XRD deseni, çizelge 4.13'te ise parametreleri verilmiştir. Yapıda (200) tekrar baskın pik haline gelmiştir, bu pikin yanı sıra (111) pikinin şiddeti epeyi yüksektir. Ayrıca (220), (311) ve (222) pikleride diğer piklere eşlik etmektedir ama şiddetleri diğer iki pike göre

bir hayli düşüktür. Ortalama kristal tane büyüklüğü tekrar yükselmiş ve 35,9 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.31. 20 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

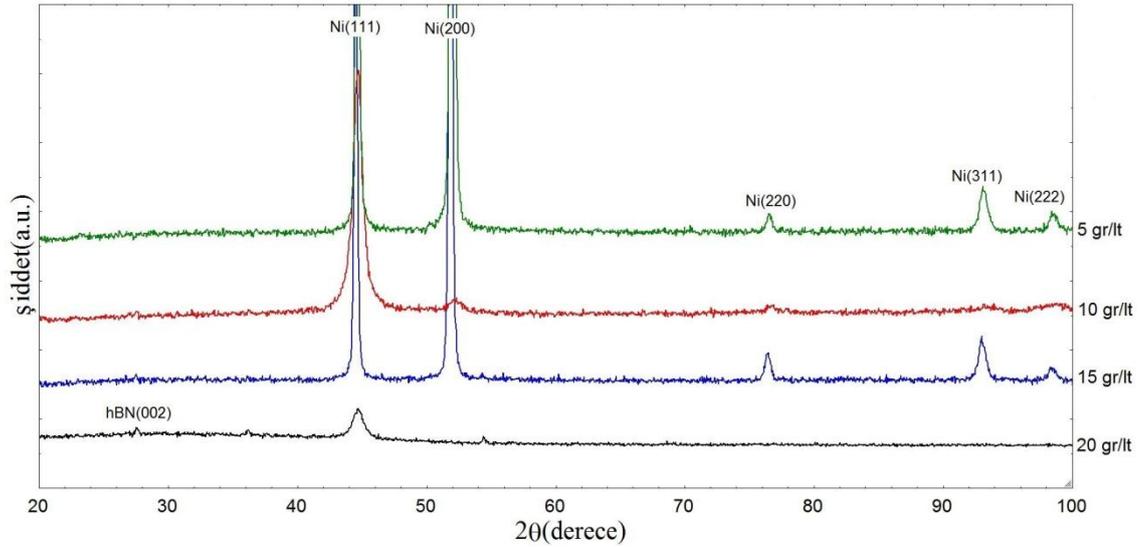
Çizelge 4.14. 20 g/l hBN konsantrasyonlu banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
20 g/l hBN	44,64	2,02	0,99	9	(111)	3,513(a)

Banyo hBN parçacık içeriği 20 g/l olan banyodan elde edilen filme ait XRD deseni şekil 4.31, parametreleri ise çizelge 4.14'te verilmiştir. Grafikte baskın pik nikel ait (111) pikidir. Bunun yanında hBN konsantrasyonunun artmasıyla birlikte $\sim 27^\circ$ civarında hBN parçacıklarına ait (002) pikide görülmektedir. Bu pik daha önce belirtildiği gibi hBN ana pikidir. 20 g/l'den daha küçük konsantrasyonlarda elde edilen filmlerde hBN'e ait herhangi bir pik görülmemiştir. Bunun sebebi çok düşük miktarlarda hBN parçacıklarının Ni-B alaşımı ile birlikte eş-depolanması olabilir. Ayrıca ortalama kristal tane büyüklüğü düşüş göstermiş ve 9 nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.32'de hBN içeriklerine göre bütün XRD desenleri bir arada verilmiştir. Ayrıca bütün parametreler çizelge 4.15'te bir arada verilmiş ve kristal tane büyüklüğü değişimi şekil 4.33'de grafik halinde sunulmuştur. Verileri genel olarak incelediğimizde

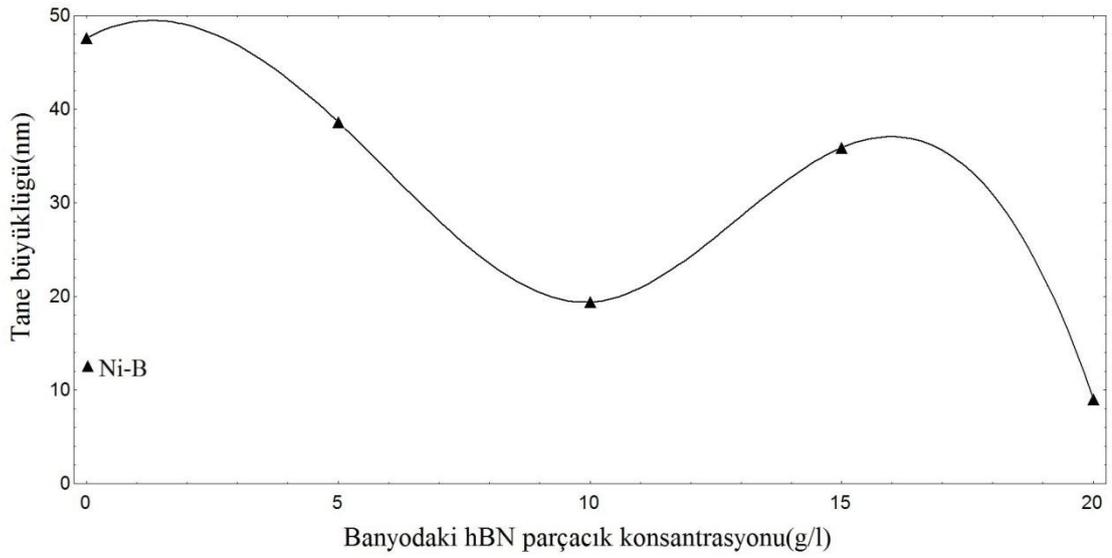
banyodaki hBN artış veya azalmasıyla ilgili belirli bir düzen görülmemektedir, bunun sebebi hBN parçacıklarının topaklanması ve çözelti içinde tam olarak süspansiyon edilememesi olarak gösterilebilir. 5 g/l ile 15 g/l hBN banyo içerikli numunelerden elde edilen veriler benzerlik gösterirken, 10 g/l ile 20 g/l hBN banyo içerikli numunelerden elde edilen verilerde birbiriyle benzerlik göstermektedir. Ama hBN (002) piki sadece 20 g/l hBN banyo içerikli numunede belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 4.32. Farklı hBN içerikli banyolardan elde edilen filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.15. Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD parametreleri

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
Saf nikel	51,91	1,76	0,194	47,6	(200)	3,520(a)
3 g/l TMAB	44,53	2,03	0,71	12,6	(111)	3,521(a)
5 g/l hBN	51,89	1,76	0,24	38,6	(200)	3,520(a)
10 g/l hBN	44,6	2,03	0,827	10,8	(111)	3,512(a)
15 g/l hBN	51,8	1,76	0,257	35,9	(200)	3,527(a)
20 g/l hBN	44,64	2,02	0,99	9	(111)	3,513(a)



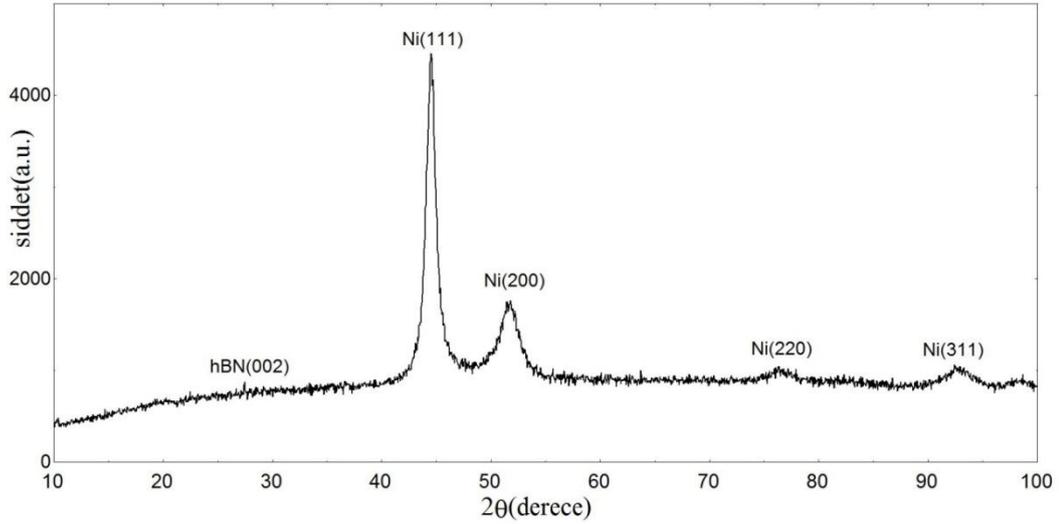
Şekil 4.33. Farklı hBN içerikli banyolarda elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin ortalama kristal tane büyüklükleri

4.2.4.2. Ni-B/hBN Kompozit Filmlere Elektrolite Eklenen Sürfaktantların Etkisi

Herhangi bir surfaktant kullanılmadığında hBN parçacıkları topaklanma eğilimine girmektedir ve buda kompozit filmdeki hBN içeriğini kötü bir şekilde etkilemektedir. Parçacıkları elektrolit içerisinde süspansiyon edilmiş halde tutabilmek için iki farklı surfaktant ilave edilmiştir (SDS ve sakarin). Surfaktant ilavesinden sonra hBN parçacıklarının elektrolit içinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Surfaktantlar parçacıkların ıslanabilirliklerini artırarak süspansiyonun kararlılığını geliştirmenin yanında, parçacıklara net bir pozitif yük ile yükleyerek hem topaklanmayı azaltmaktadır hemde katoda doğru elektrostatik bir çekim oluşmasını sağlamaktadırlar (Hovestad ve Janssen, 1995).

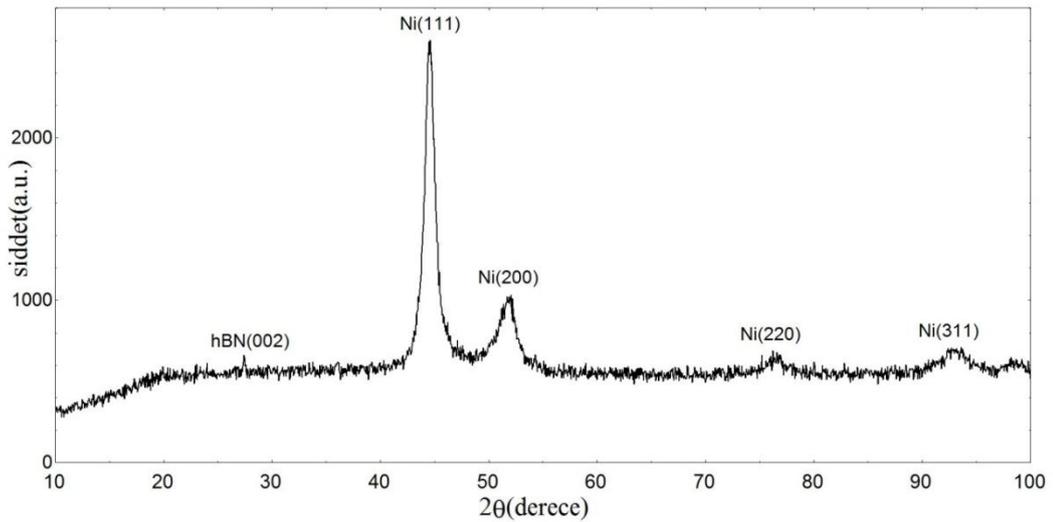
Çizelge 4.16. 5 g/l hBN konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü (nm)	(hkl)	Latis(a)
5 g/l hBN	44,5	2,03	1,022	8,7	(111)	3,526(a)



Şekil 4.34. 5 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

Şekil 4.34'da verilen XRD grafiği incelendiğinde surfaktantın kristal yapıyı büyük oranda etkilediği görülmektedir. Surfaktant olmayan banyoya göre piklerin şiddeti azalmış ve yayvanlaşmıştır. Tanecik boyutu azalmış ve 8,7 nm olarak hesaplanmıştır. Surfaktansız durumda en şiddetli pik (200) iken, surfaktant eklenmesiyle (111) piki olmuştur. (111) pikinin yanı sıra (200), (220) ve (311) pikleride görülmektedir. Ayrıca çok küçükte olsa 27° civarında hBN'e ait (002) piki görülmektedir. Bu pik surfaktantsız banyoda hiç görülüyordu, bu durumda surfaktantın hBN depolanmasını artırdığını söyleyebiliriz.



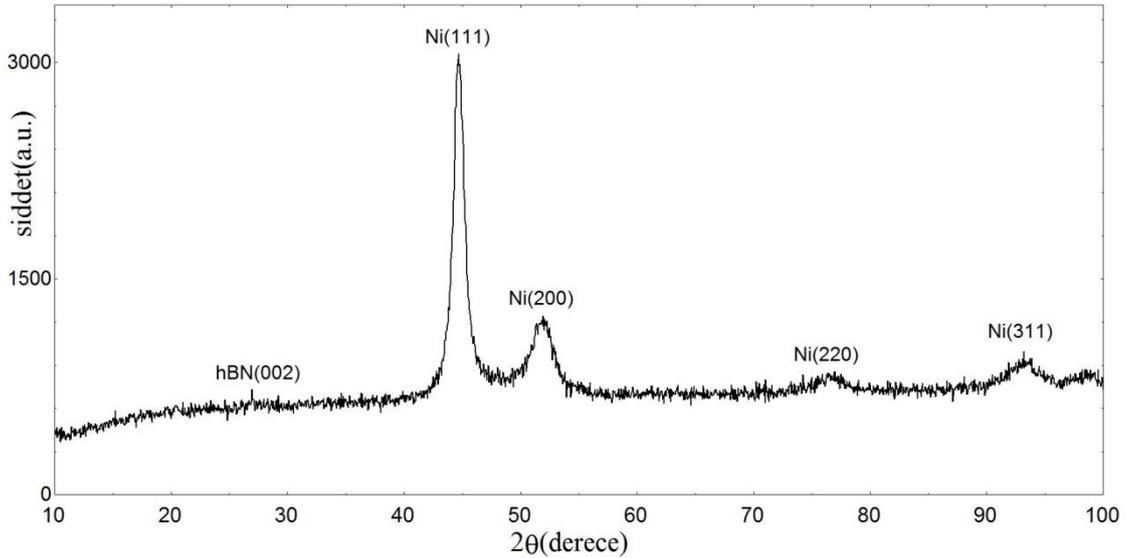
Şekil 4.35. 10 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

Çizelge 4.17. 10 g/l hBN konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
10 g/l hBN	44,57	2,03	1,103	8,1	(111)	3,522(a)

Surfaktantlı banyoda hBN içerik artışıyla birlikte piklerin şiddeti biraz daha azalmış ve genişliği artmıştır. Nikele ait (111) piki yine ana pik olarak görülmekte ve bu pike (200), (220), (311) pikleri eşlik etmektedir. Ayrıca hBN'e ait (002) bir önceki grafiğe oranla biraz daha belirginleşmiştir. Buda kompozit filmdeki hBN oranının arttığını göstermektedir. Kristal tane büyüklüğü bir miktar azalmış ve 8,1 nm olarak hesaplanmıştır.

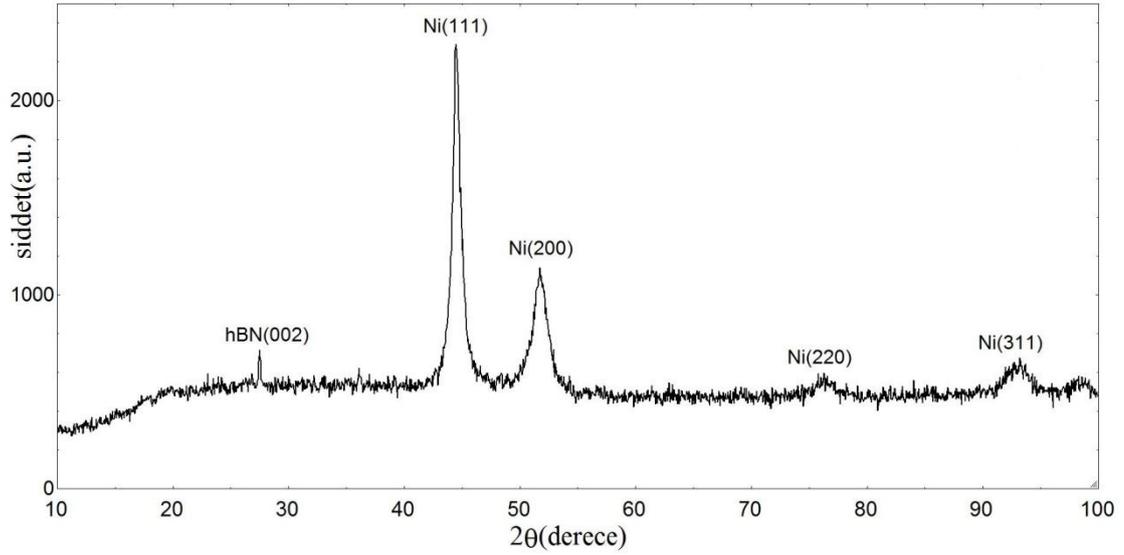
Surfaktantlı banyoda hBN içeriği 15 g/l olduğunda elde edilen XRD grafiği(şekil 4.32) incelendiğinde (111) ana nikel pikine (200), (220), (311) nikel pikleri eşlik etmektedir. hBN içerik artışıyla birlikte piklerin şiddetleri bir miktar yükselmiştir. Ayrıca çok zayıfta olsa 27° civarında hBN (002) piki yine görülmektedir. Kristal tane büyüklüğü hBN artışından fazla etkilenmemiş ve yine 8,1 nm hesaplanmıştır.



Şekil 4.36. 15 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

Çizelge 4.18. 15 g/l hBN konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
15 g/l hBN	44,68	2,02	1,097	8,1	(111)	3,511(a)

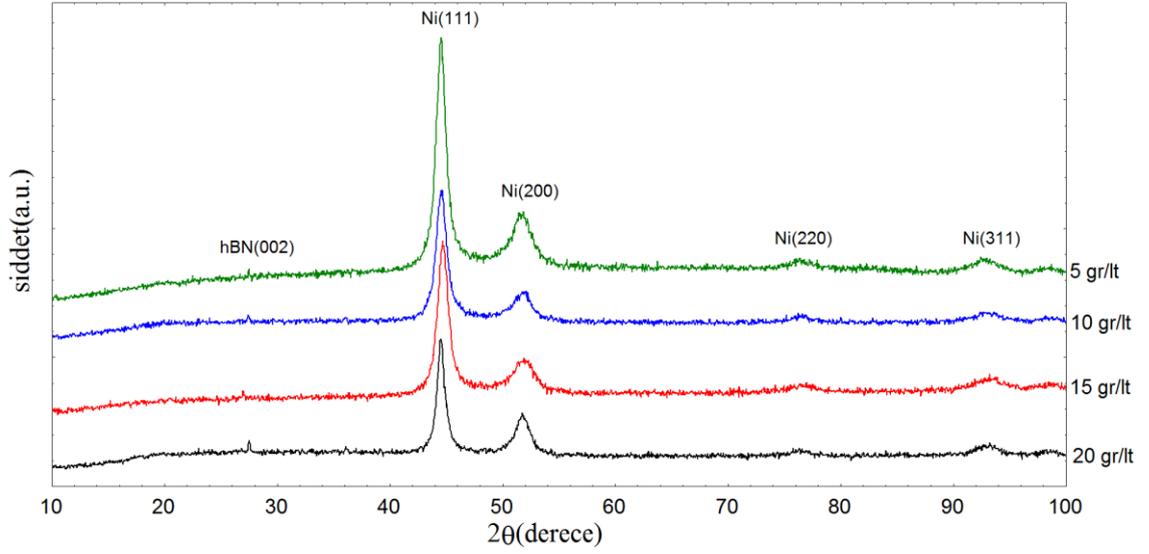


Şekil 4.37. 20 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

Çizelge 4.19. 20 g/l hBN konsantrasyonlu ve surfaktant eklenmiş banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
20 g/l hBN	44,44	2,03	0,789	11,4	(111)	3,527(a)

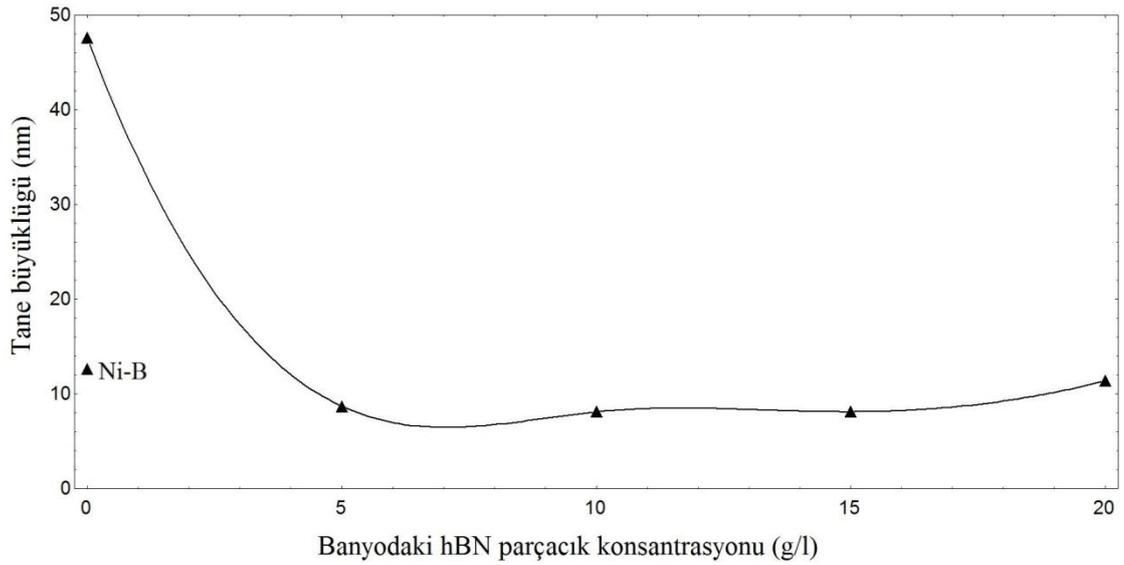
Şekil 4.37'deki 20 g/l hBN içerikli ve surfaktantlı banyodan elde edilen filmin XRD deseni incelendiğinde (002) hBN ana piki çok belirgin bir şekilde görülmektedir. Yüksek hBN konsantrasyonu ve artı olarak surfaktant hBN depolanma oranını artırmıştır. Desendeki nikel piklerine baktığımızda yine en şiddetli pik (111) olarak görülmektedir ve (200), (220), (311) diğer nikel pikleridir. Ayrıca tane boyutuda biraz yükselmiş ve 11,4 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.38. Surfaktant eklenmiş farklı hBN içerikli banyolardan elde edilen filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.20. Surfaktantlı banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD parametreleri

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü (nm)	(hkl)	Latis(a)
Saf nikel	51,91	1,76	0,194	47,6	(200)	3,520(a)
3 g/l TMAB	44,53	2,03	0,71	12,6	(111)	3,521(a)
5 g/l hBN	44,5	2,03	1,022	8,7	(111)	3,526(a)
10 g/l hBN	44,57	2,03	1,103	8,1	(111)	3,522(a)
15 g/l hBN	44,68	2,02	1,097	8,1	(111)	3,511(a)
20 g/l hBN	44,44	2,03	0,789	11,4	(111)	3,527(a)

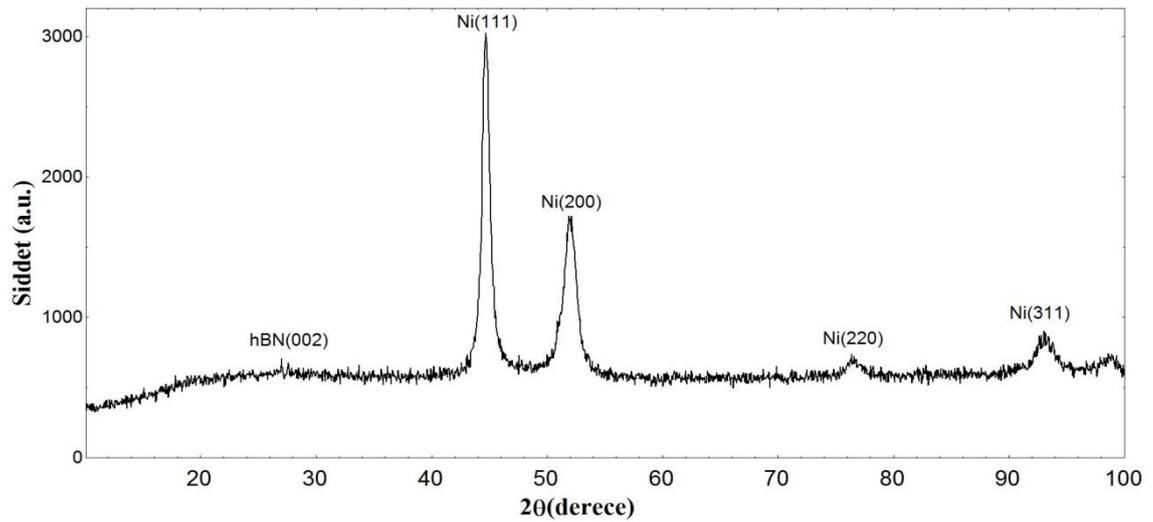


Şekil 4.39. Surfaktant eklenmiş farklı hBN içerikli banyolarda elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin ortalama kristal tane büyüklükleri

Surfaktant eklenmemiş banyoda elde edilen filmlerin XRD desenlerinde hBN oranı değiştikçe çok belirgin değişimler gözlemlenirken, banyoya surfaktant eklenmesiyle birlikte genel olarak yapı çok etkilenmiştir, ama hBN içeriği değişimiyle ortaya çıkan değişim surfaktansız duruma göre çok daha azdır. Şekil 4.38'de verilen XRD desenlerinin karşılaştırılmasında görüldüğü gibi desenler birbirine çok benzemektedir, fakat piklerin şiddetleri ve genişlikleri arasında farklar vardır. Dikkat edilirse hBN içerik değişiminden en çok (111) piki etkilenmiştir. Şekil 4.39'daki grafikte kristal tane büyüklüğü değişimi verilmiştir. Surfaktantsız banyoda tane büyüklüğü zikzak şeklinde değişimler gösterirken, surfaktant eklenmiş banyoda hBN içeriği artışıyla tane büyüklüğü değişimi yatay bir seyir izlemiştir. Ayrıca surfaktant hBN depolanmasında olumlu bir etki göstermiştir. Surfaktantsız durumdaki XRD'lerde hBN pikleri 20 g/l hariç görünmüyordu. Surfaktantlı durumda ise zayıfta olsa bütün içeriklerde hBN(002) ana piki görülmektedir.

4.2.4.3. Ni-B/hBN Kompozit Filmlere Depolama Öncesi Ultrasonik Karıştırmanın Etkisi

Surfaktanta ek olarak, hBN depolanma oranını artırmak için depolama öncesi banyo 30 dk boyunca ultrasonik olarak karıştırılmıştır. Ve hemen ardından elektrodepolama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik karıştırma işlemi elektrolit içerisindeki topaklanmaları gidermesinin yanı sıra, parçacık boyutunda azaltmaktadır.

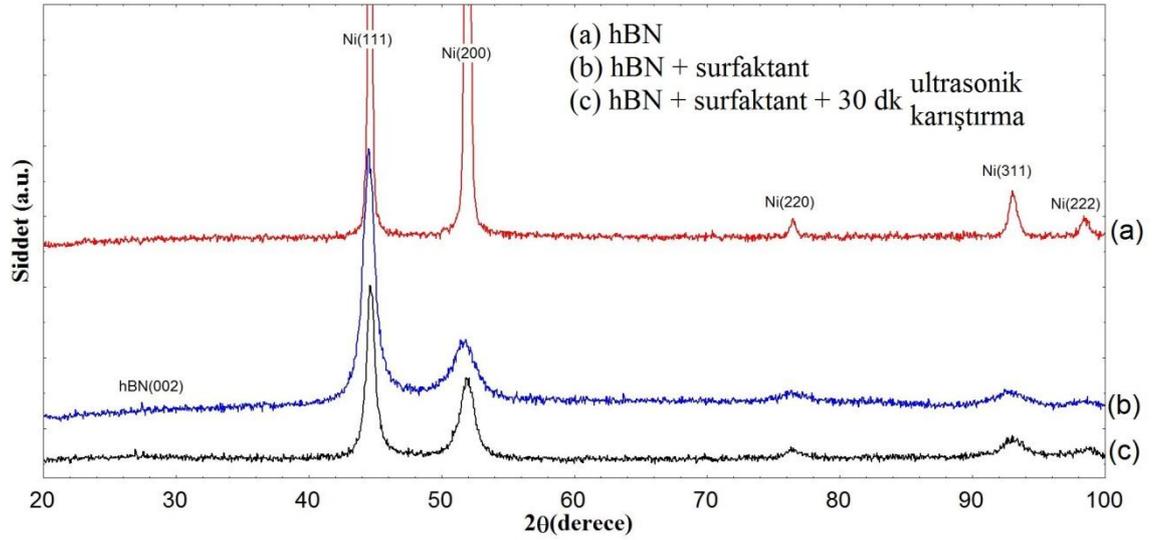


Şekil 4.40. 5 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

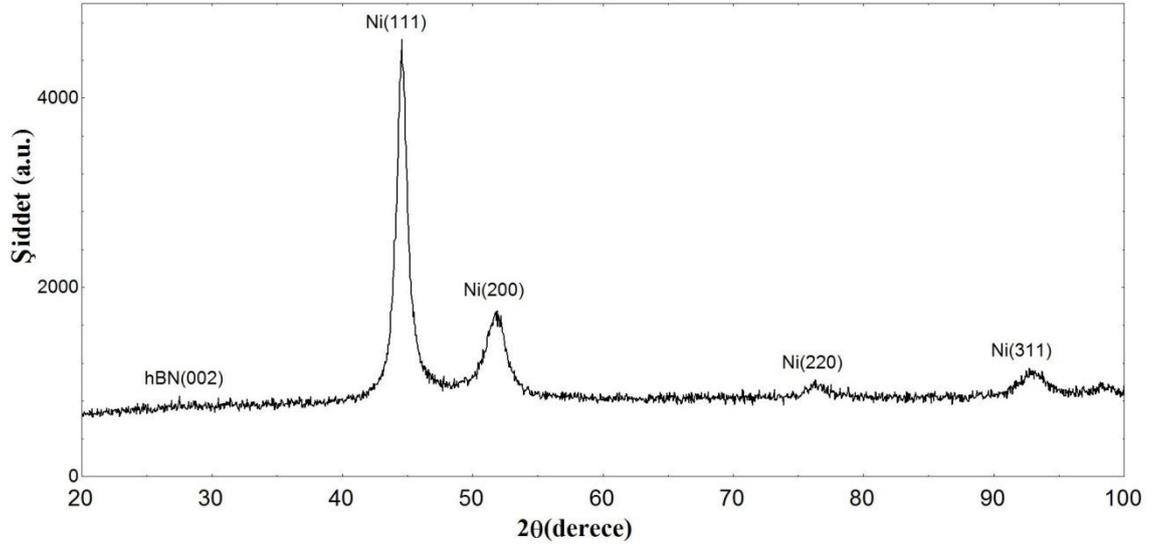
Çizelge 4.21. 5 g/l hBN konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
5 g/l hBN	44,64	2,02	0,732	12,3	(111)	3,515(a)

Şekil 4.40'da ultrasonik olarak karıştırılmış 5 g/l hBN içerikli banyoda üretilen filmin XRD deseni verilmiştir. En şiddetli pik (111) nikel pikidir ve bu pike (200), (220) ve (311) pikleri eşlik etmektedir. 27° civarında çok zayıfda olsa hBN (002) piki görüldüğü söylenebilir. Tane büyüklüğü 12,3 nm hesaplanmıştır. Ultrasonik karıştırma tane büyüklüğünün ve (200) nikel pikinin bir miktar şiddetinin artmasına ve (111) nikel pikinin ise bir miktar şiddetinin azalmasına neden olmuştur. Etkilerin daha net görülebilmesi için şekil 4.41'de üç farklı durum bir arada verilmiştir.



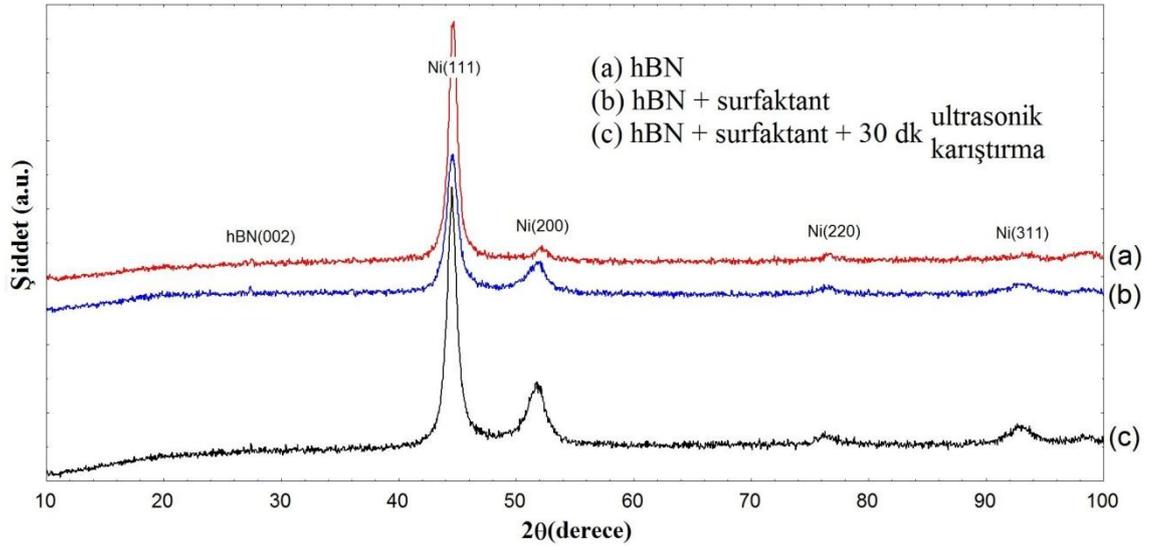
Şekil 4.41. 5 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen kompozit Ni-B/hBN filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.42. 10 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

Çizelge 4.22. 10 g/l hBN konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

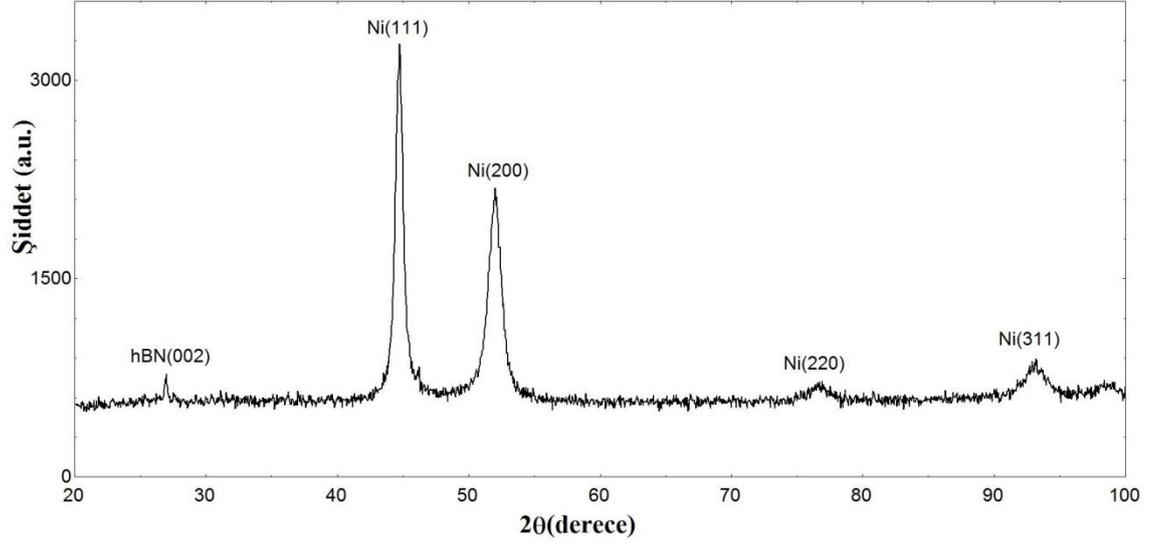
Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
10 g/l hBN	44,50	2,03	0,970	9,2	(111)	3,524(a)



Şekil 4.43. 10 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

10 g/l hBN içerikli ve ultrasonik karıştırılmış banyoda üretilen filmin XRD deseni şekil 4.42'de, parametreleri ise çizelge 4.22'de verilmiştir. Ultrasonik

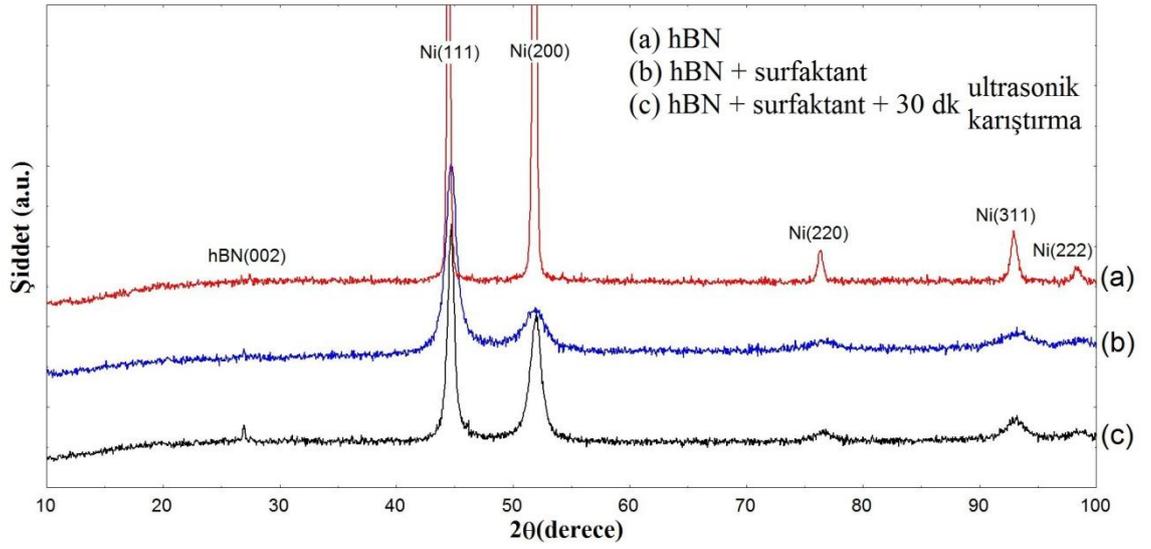
karıştırılmayan banyoya göre nikelin (111) ve (200) piklerinin şiddeti artmıştır. Bunun haricinde bir değişiklik görülmemektedir. Ortalama kristal tane büyüklüğü ise 9,2 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.43'da üç farklı durumun XRD grafikleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 4.44. 15 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

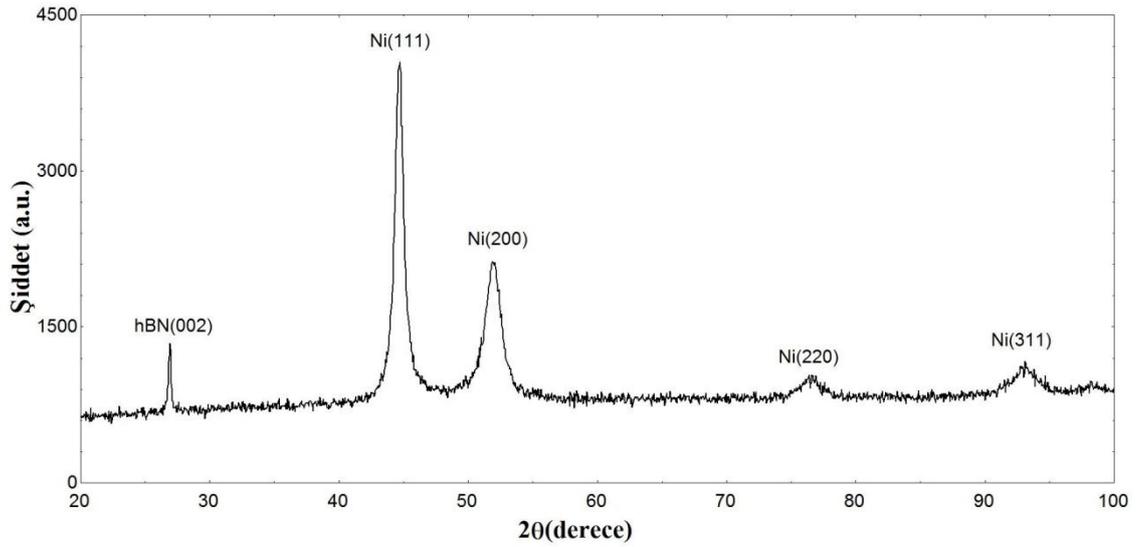
Çizelge 4.23. 15 g/l hBN konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
15 g/l hBN	44,66	2,02	0,673	13,3	(111)	3,513(a)



Şekil 4.45. 15 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

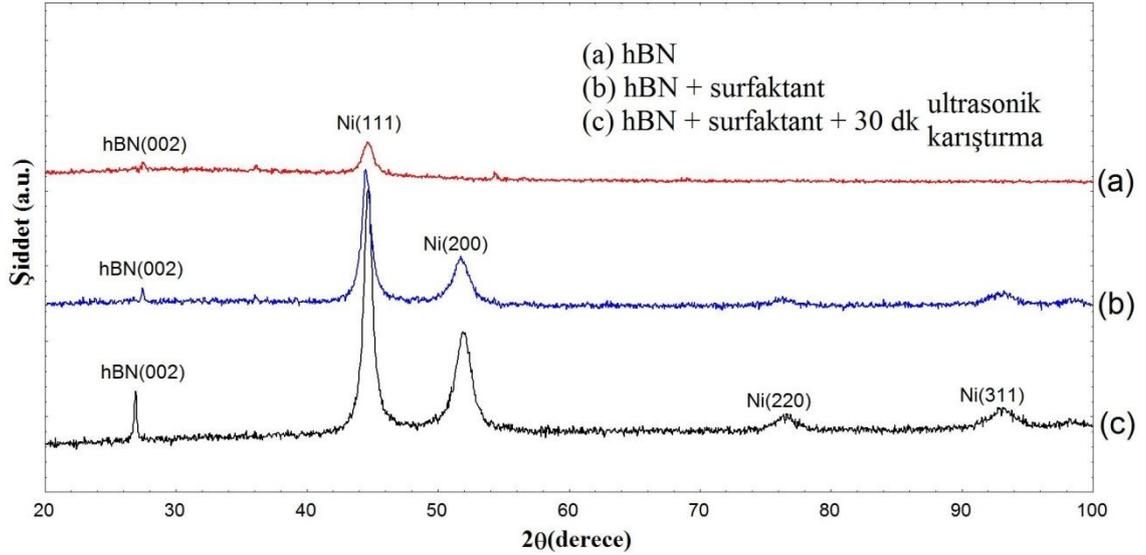
15 g/l hBN içerikli banyonun ultrasonik olarak karıştırılmasının en önemli etkisi (002) hBN ana pikinin daha belirgin biçimde görünmesidir. Buda daha fazla hBN parçacıklarının kompozit kaplamada depolandığının göstergesidir. Ayrıca ultrasonik etki ortalama kristal tane boyutunda artmasına neden olmuştur ve tane boyutu 13,3 nm hesaplanmıştır. Şekil 4.45'e bakılırsa (200) nikel piki ultrasonik karıştırmanın etkisiyle şiddetlenmiş, (111) nikel piki ise sivrilmiş ama şiddeti hemen hemen aynı kalmıştır. (220) nikel pikinde bir değişiklik görülmesede (311) pikinin biraz daha yükseldiğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.46. 20 g/l hBN parçacık konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmin XRD grafiği

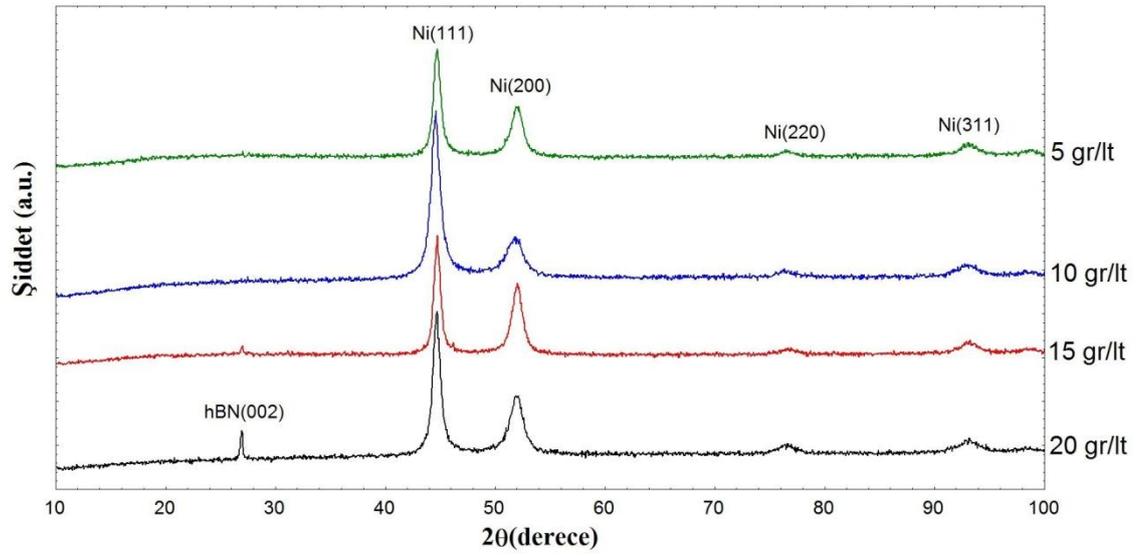
Çizelge 4.24. 20 g/l hBN konsantrasyonlu, surfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış banyoda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmine ait XRD deseninden elde edilen parametreler

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
20 g/l hBN	44,61	2,03	0,769	11,6	(111)	3,517(a)



Şekil 4.47. 20 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

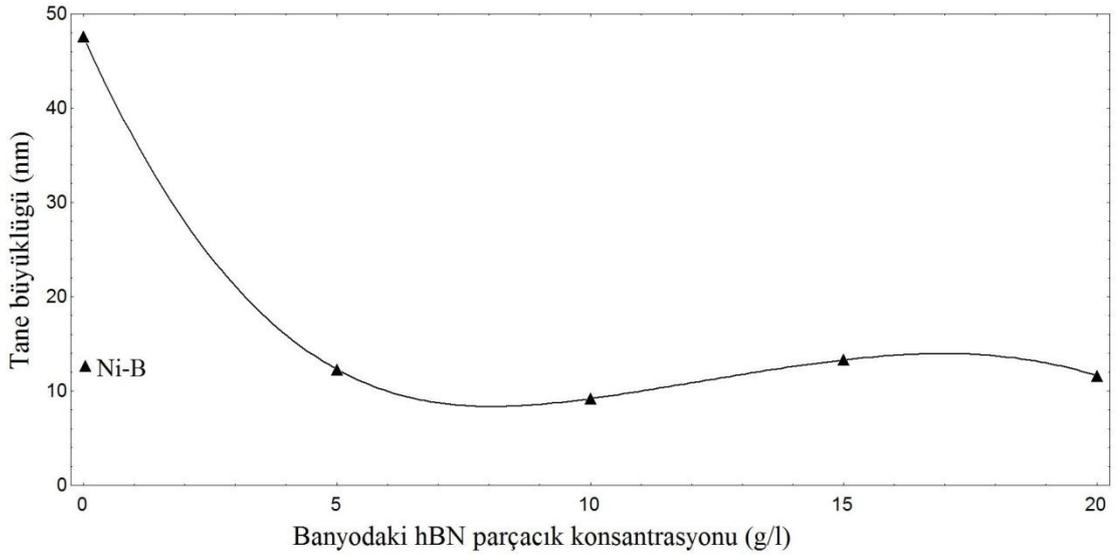
Şekil 4.46'de verilen 20 g/l hBN içerikli banyoda üretilen filmin XRD deseni incelendiğinde yine aynı piklerin olduğu görülmektedir, ama bu sefer (002) hBN pikinin son derece belirgin olduğu görülmektedir. Yüksek hBN konsantrasyonu ve ultrasonik uygulama birleşince sonuç olarak kompozit filmdeki hBN içeriğide yükselmiştir. Şekil 4.47'teki karşılaştırmalı XRD desenlerine incelediğimizde ultrasonik karıştırma nikel piklerinin şiddetlerini bir miktar artırmıştır, bu etki diğer hBN konsantrasyonlarında da görülmektedir. Ultrasonik karıştırma işleminin, birikimin kristalleşmesine katkıda bulunduğunu söyleyebiliriz. Sadece surfaktant uygulanmış banyolarda üretilen filmlere göre ortalama kristal tane boyutunun bir miktar artması da bu görüşü desteklemektedir.



Şekil 4.48. Sürfaktant eklenmiş ve 30 dk ultrasonik karıştırılmış farklı hBN içerikli banyolardan elde edilen filmlerin XRD desenlerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.25. Sürfaktantlı ve ultrasonik karıştırılmış banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin XRD parametreleri

Numune	2θ (derece)	D (Å)	FWHM (derece)	Tane büyüklüğü(nm)	(hkl)	Latis(a)
Saf nikel	51,91	1,76	0,194	47,6	(200)	3,520(a)
3 g/l TMAB	44,53	2,03	0,71	12,6	(111)	3,521(a)
5 g/l hBN	44,64	2,02	0,732	12,3	(111)	3,515(a)
10 g/l hBN	44,50	2,03	0,970	9,2	(111)	3,524(a)
15 g/l hBN	44,66	2,02	0,673	13,3	(111)	3,513(a)
20 g/l hBN	44,61	2,03	0,769	11,6	(111)	3,517(a)



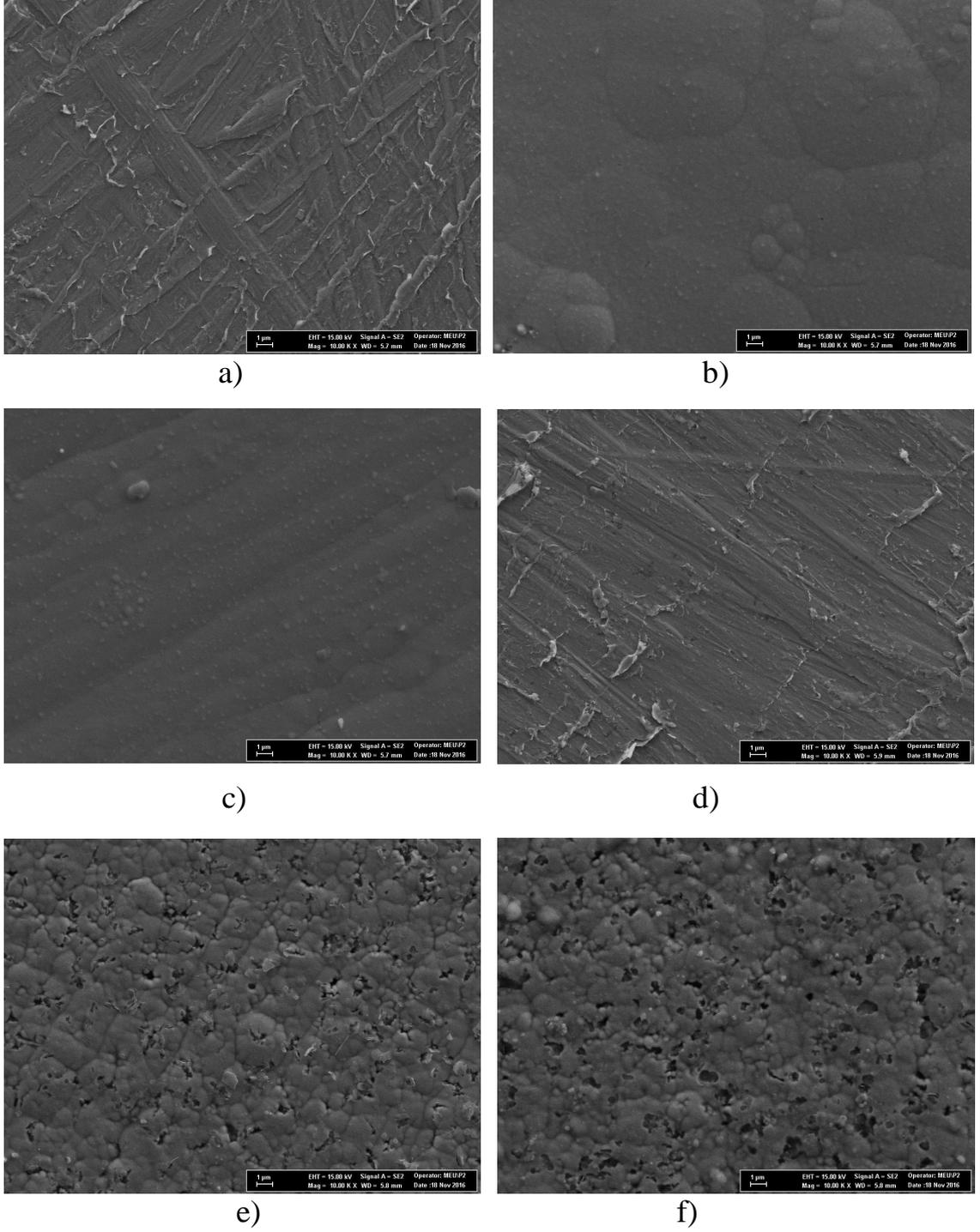
Şekil 4.49. Surfaktant eklenmiş ve ultrasonik karıştırılmış farklı hBN içerikli banyolarda elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin ortalama kristal tane büyüklükleri

Şekil 4.48 incelendiğinde ultrasonik karıştırma işlemi uygulanmış banyolarda hBN içerik artışıyla birlikte kristal yapılarda çok büyük değişiklikler olmamıştır. hBN piki hariç diğer piklerin şiddetlerinde ve genişliklerinde bazı değişimler olmuştur, ama asıl etki hBN depolanma miktarının artışında görülmektedir. Şekil 4.49'te ise hBN içerik artışıyla birlikte kristal tane büyüklüğü değişimi verilmiştir ve şekilde yatay bir seyir izlediği görülmektedir.

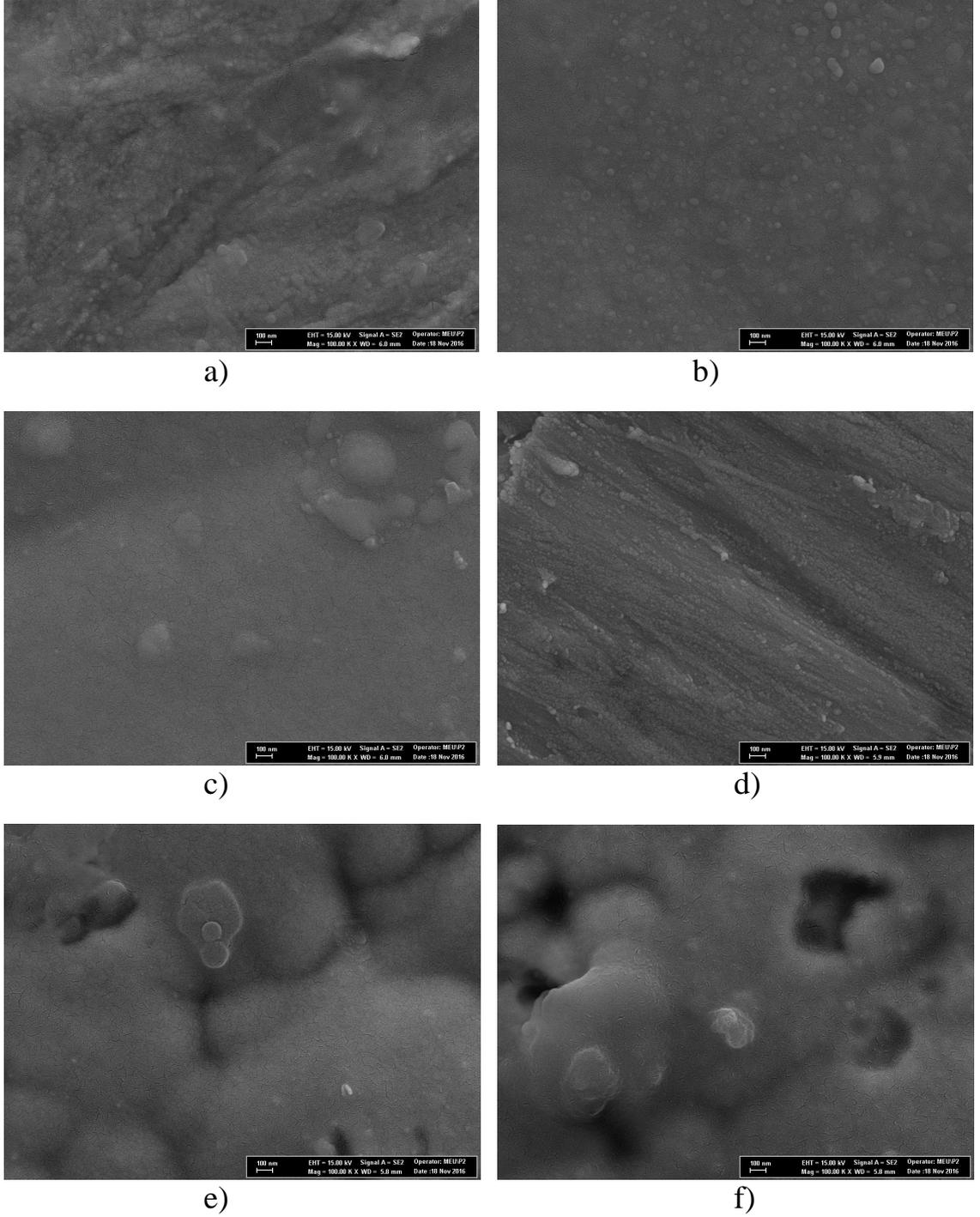
XRD analizlerine genel olarak bakıldığında banyoya bor kaynağı olan TMAB eklenmesi kristal yapıyı ciddi miktarda değiştirmektedir. TMAB tane boyutunu küçültmekte ve kristal yapıyı neredeyse amorf yapıya yakın özelliklere taşımaktadır. Ama banyoya hBN parçacıkları eklenmesiyle kristalizasyon sürecinin biraz daha desteklendiği görülmekte ve nikelde özgü piklerin tekrar belirginleştiği anlaşılmaktadır. Özellikle surfaktant ve ultrasonik karışıma ile nikelde özgü (200) piki dahada güçlenmiştir. Saf nikelde karşılaştırma yaptığımızda ise durum biraz daha farklıdır. Saf nikelde düşük mekanik özellikler gösteren [100] düzlem ailesine bağlı (200) düzleminde şiddetli bir pik görülürken, yapıya hBN parçacıkları eklenmesiyle (111) düzleminde görülen pikin şiddetlendiği ve en şiddetli pik konumuna geldiği ve (200) pikinin şiddetinin azaldığı görülmüştür. Bu durumun çok farklı nedenleri olabilir. Bu nedenlerden biri literatürde şu şekilde açıklanmıştır. H^+ iyonlarının adsorbsiyonu ile

takviye partiküllerinin katolit kompozisyonu değişimi ile ifade edilmektedir ve katot/elektrolit arayüzeyinde takviye parçacık varlığından dolayı meydana gelen bölgesel alkalizasyon sonucunda kristal büyümesi bu düzlem üzerinden devam etmektedir (Özkan, 2011). Ayrıca saf nikel oranla yapıya hBN parçacıklarının takviye edilmesiyle kristal tane büyüklerinin azaldığı görülmektedir. hBN parçacıkları büyüyen nikel kristallerinin üzerine adsorblanarak, kristal tanesinin daha fazla büyümesini engellediği düşünülebilir.

4.3. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin SEM ve EDS Analizleri



Şekil 4.50. Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri a) saf nikel, b) Ni-B, c) 5 g/l hBN, d) 10 g/l hBN, e) 15 g/l hBN, f) 20 g/l hBN (kompozit filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş, ultrasonik karıştırılmamıştır).



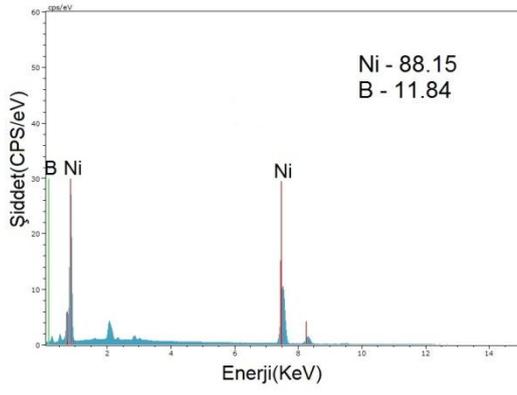
Şekil 4.51. Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin 100000X büyütmedeki SEM görüntüleri a) saf nikel, b) Ni-B, c) 5 g/l hBN, d) 10 g/l hBN, e) 15 g/l hBN, f) 20 g/l hBN (kompozit filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş, ultrasonik karıştırılmamıştır).

Üretilen kaplamaların yüzeylerinden farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri elde edilmiştir. Ayrıca kaplamaların kimyasal kompozisyonlarında SEM

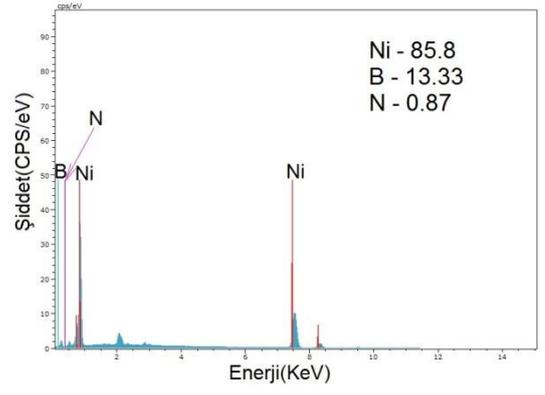
cihazının EDS aparatıyla belirlenmiştir. Yüzey morfolojilerine ve kimyasal içeriklerine hem hBN banyo konsantrasyonlarının etkisi hemde ultrasonik karıştırmanın etkisi incelenmiştir. Ayrıca karşılaştırma amacıyla saf nikel ve Ni-B alaşımı kaplamalarında analizi yapılmıştır.

Şekil 4.50 ve 4.51'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, Ni-B alaşım kaplamanın saf Ni kaplamaya göre daha pürüzsüz ve kompakt bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Banyoya hBN eklenmesiyle elde edilen kompozit kaplamalarda, 5 g/l hBN konsantrasyonunda yüzey oldukça pürüzsüz ve kompakt görünmektedir, 10 g/l hBN konsantrasyonunda ise saf Ni'dekine benzer bir morfoloji görülmektedir. 15 ve 20 g/l hBN konsantrasyonların da ise yüzeyin yapısı tamamen değişmektedir. Artan hBN taneciklerinin etkisiyle yüzeyde poroziteler görülmektedir ama yapı yine kompakt görünmektedir. Bu boşluklar yüzeyde nikel ile birlikte depolanan hBN parçacıklarından kaynaklanmaktadır.

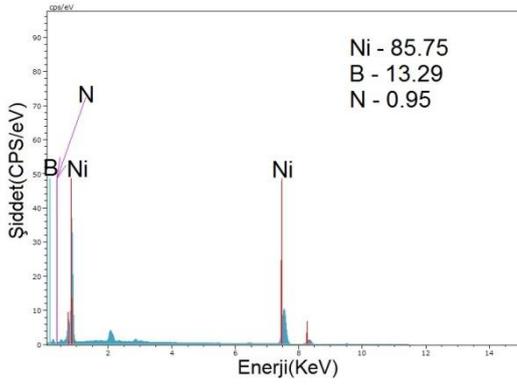
Şekil 4.52'de üretilen filmlerden elde edilen EDS içerik analizleri verilmiştir. EDS grafiklerinde hBN bileşimini oluşturan B ve N elementlerine ait pikler görülmektedir. Fakat B elementi aynı zamanda Ni ile birlikte alaşım elementi olarakta kullanıldığı için azota göre içeriği daha fazla olduğu görülmektedir. İçerik hesabı yapılırken, numunelerden daha iyi görüntü almak için yapılan platin paladyum kaplamasından dolayı analizde görülen Pt ve Pd ile bazı oksijen ve altlıktan gelen demir gibi empüriteler dikkate alınmamıştır. Ayrıca numuneyi en iyi temsil edecek kısımlardan içerik analizleri yapılmaya çalışılmıştır ve birden fazla bölgeden içerik analizleri yapılmış ve tutarlı sonuçlar grafiklerde kullanılmıştır. Banyodaki hBN içeriğinin artışıyla kompozit kaplamadaki hBN içerik yüzdesi önce yükselmiş, ama 15g/l hBN konsantrasyonundan sonra tekrar düşüşe geçmiştir. Banyodaki parçacık içeriği arttıkça, katot yüzeyi yakınlarında daha fazla parçacık bulunma olasılığında artmaktadır ve böylece daha fazla parçacık eşdepolanmaktadır. Bununla birlikte çok yüksek parçacık banyo konsantrasyonu topaklanmalara sebep olmaktadır ve sürekli karıştırma işlemi uygulansa bile topaklanan parçacıklar ya tabana çökmektedir ya da yüzeye çıkmaktadır (Tripathi ve ark., 2013).



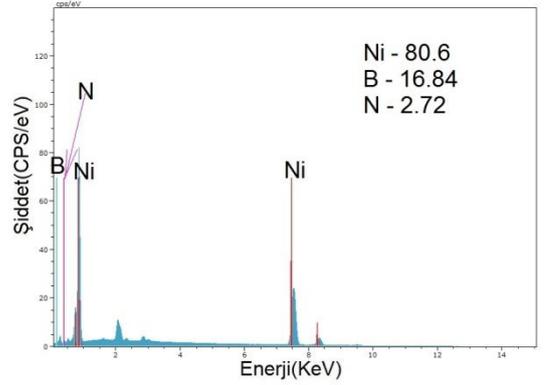
a)



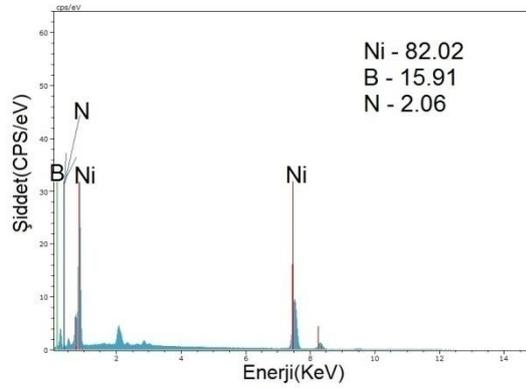
b)



c)



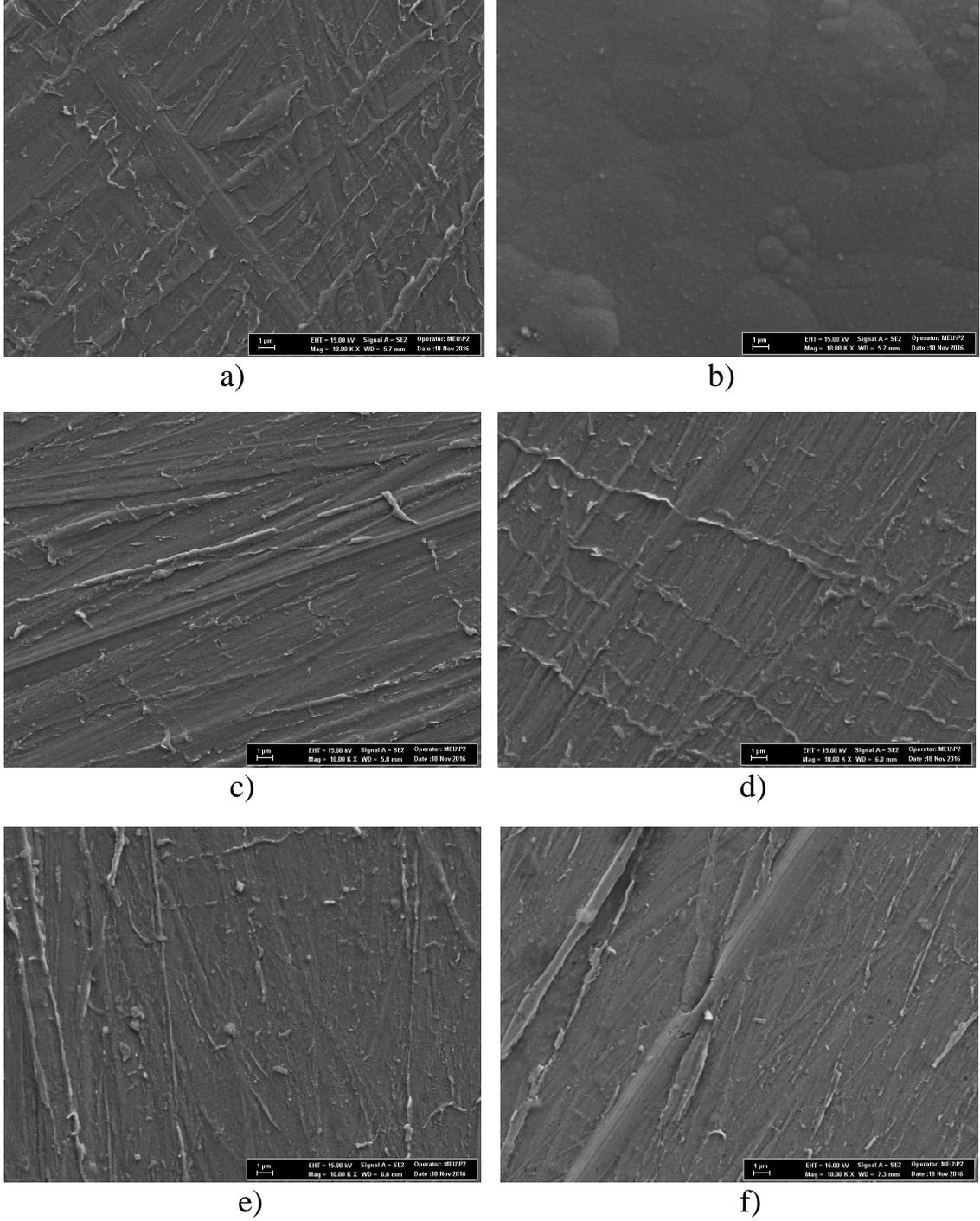
d)



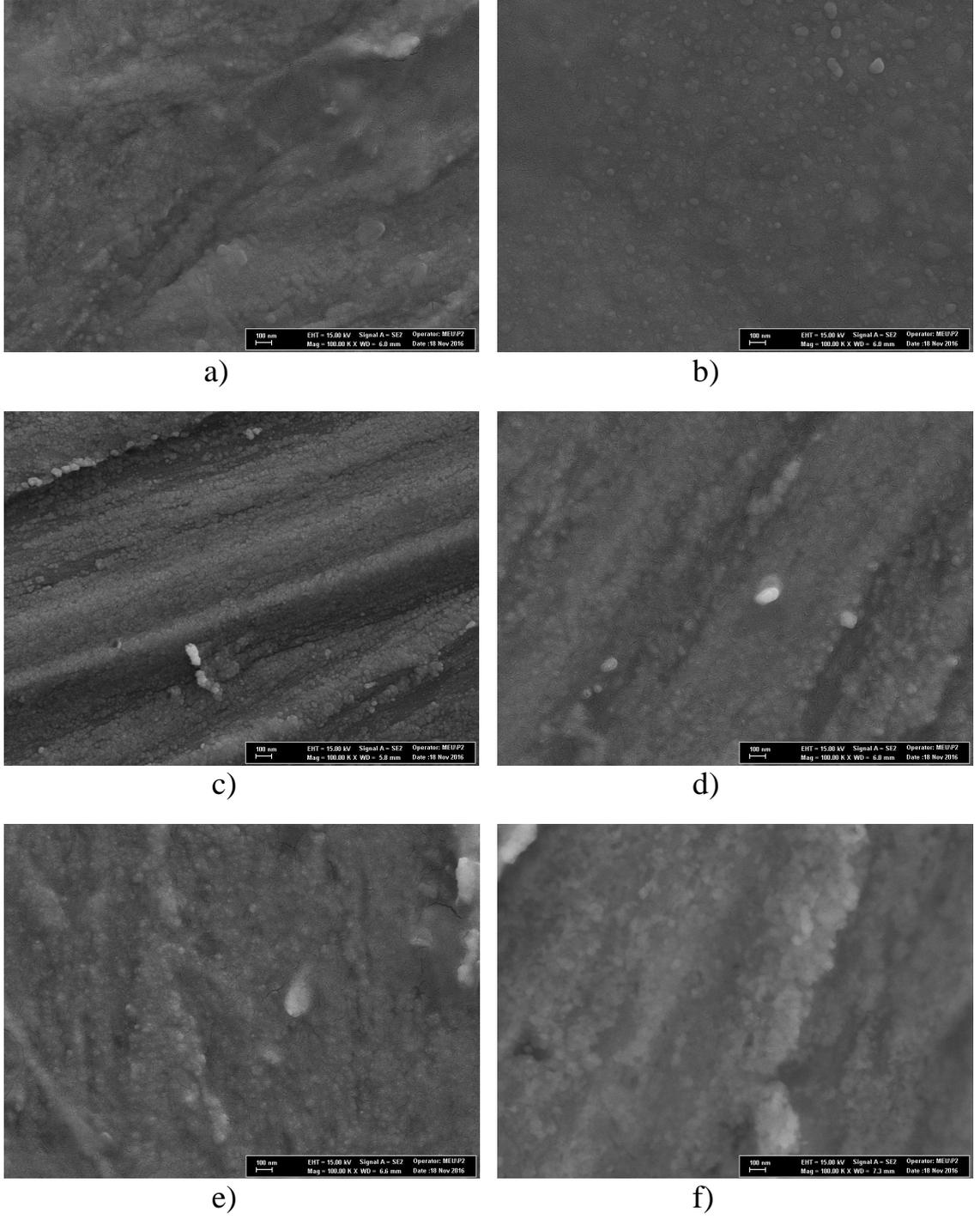
e)

Şekil 4.52. Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin EDS içerik analizleri a) Ni-B, b) 5 g/l hBN, c) 10 g/l hBN, d) 15 g/l hBN, e) 20 g/l hBN (kompozit filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş, ultrasonik karıştırılmamıştır).

4.3.1. Depolama Öncesi Ultrasonik Karıştırmanın Etkisinin SEM ve EDS Analizleri

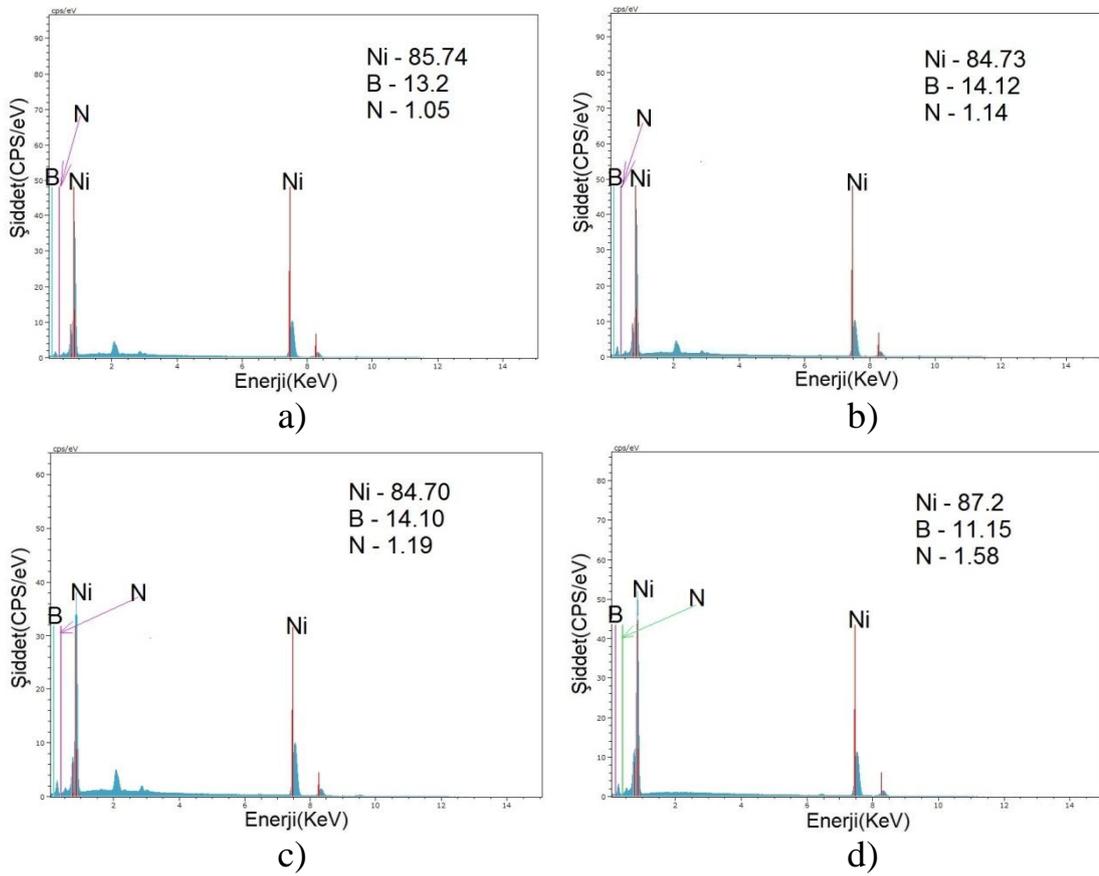


Şekil 4.53. Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri a) saf nikel, b) Ni-B, c) 5 g/l hBN, d) 10 g/l hBN, e) 15 g/l hBN, f) 20 g/l hBN (kompozit filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş ve ultrasonik karıştırılmıştır).

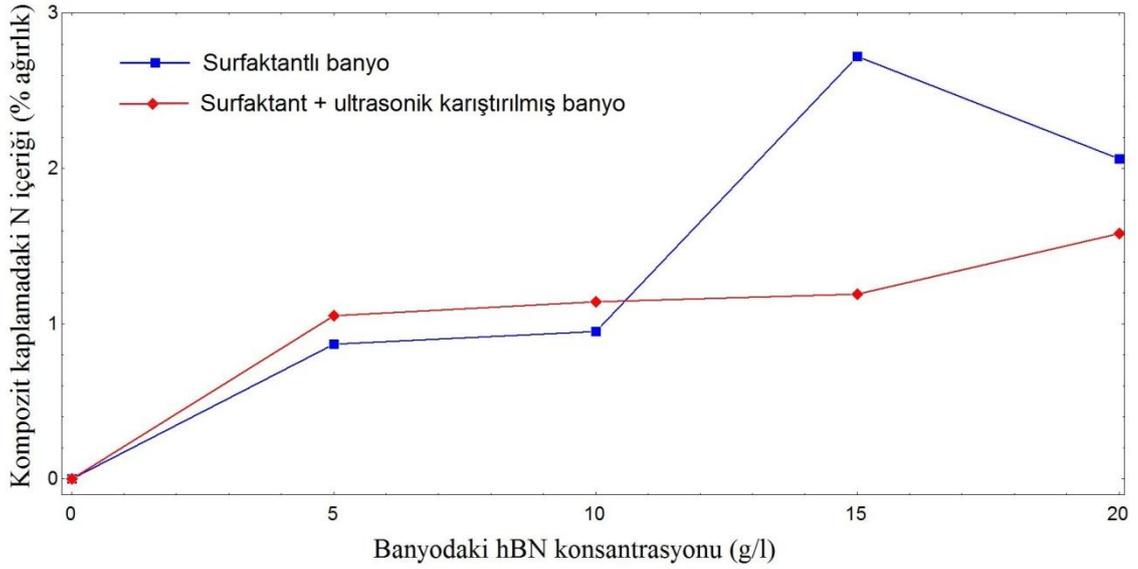


Şekil 4.54. Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin 100000X büyütmedeki SEM görüntüleri a) saf nikel, b) Ni-B, c) 5 g/l hBN, d) 10 g/l hBN, e) 15 g/l hBN, f) 20 g/l hBN (kompozit filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş ve ultrasonik karıştırılmıştır).

Şekil 4.53 ve 4.54 incelendiğinde depolama öncesi ultrasonik karıştırma işleminin kompozit kaplamaların yüzey topoğrafyasını ciddi oranda etkilediği görülmektedir. Ultrasonik karıştırma işlemi uygulanmamış numunelerde özellikle yüksek hBN banyo konsantrasyonlarında görülen kraterli ve poroziteli yüzey yapısı, ultrasonik karıştırılmış numunelerde görülmemektedir. Depolama öncesi ultrasonik karıştırma işlemi topaklanmaları gidermenin yanında ayrıca parçacık toz boyutunda parçalanarak küçülmesini sağlamaktadır, yüzeyin yapısının değişmesinin sebebi bu olabilir. Bunun yanında kompozit kaplama içerisinde parçacıkların homojen bir şekilde dağılmasına yardımcı olmaktadır. Genel olarak elde edilen numunelerin yüzeylerinin düzgün görümlü ve kompakt olduğunu söyleyebiliriz.



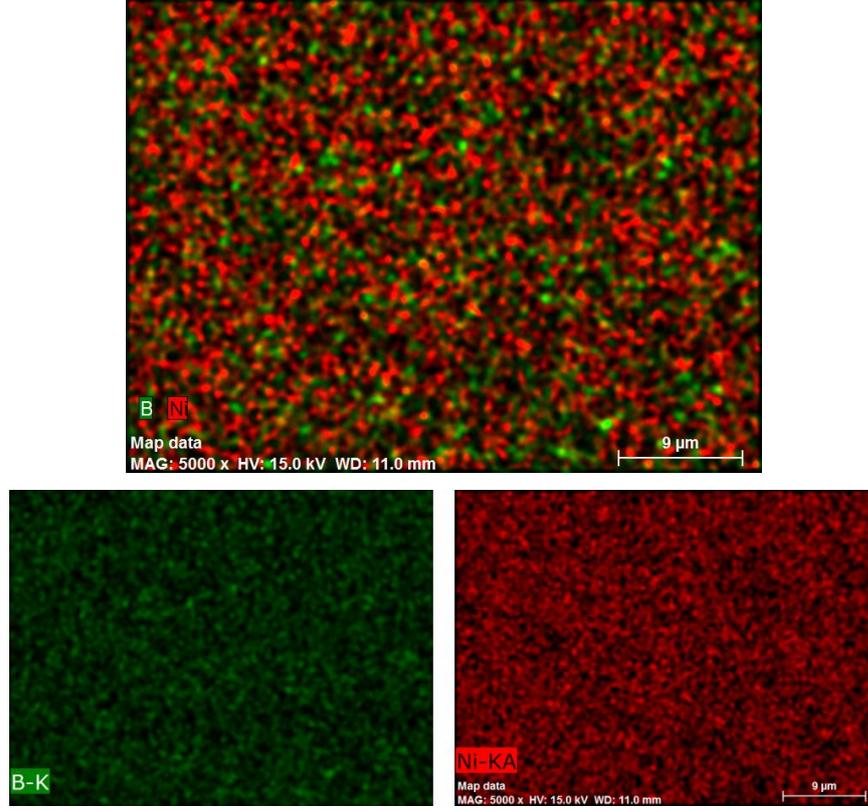
Şekil 4.55. Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında üretilen kompozit filmlerin EDS içerik analizleri a) 5 g/l hBN, b) 10 g/l hBN, c) 15 g/l hBN, d) 20 g/l hBN (kompozit filmlerin banyosuna surfaktant ilave edilmiş ve ultrasonik karıştırılmıştır).



Şekil 4.56. Banyo hBN konsantrasyon değişimiyle kompozit kaplamadaki azot (N) içeriği değişiminin karşılaştırılması.

Şekil 4.55'te depolama öncesi ultrasonik karıştırma işlemi uygulanmış kompozit filmlerin EDS analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde hBN banyo konsantrasyon artışıyla birlikte kompozit kaplamadaki azot (N) miktarında artış gösterdiği görülmektedir. Bu durumda Ni-B/hBN kompozit filmdeki hBN içeriğinde artış gösterdiğini söyleyebiliriz. Bor elementi hem Ni-B alaşımında elementer olarak hemde hBN parçacıklarında bileşiği oluşturan bir element durumunda olduğu için yüzde ağırlık bor miktarı bize hBN içeriği için direkt belirleyici olamamaktadır. Bu durumda azot içeriğinden yola çıkarak kaplamadaki hBN miktarını yorumlamaya çalışacağız. Şekil 4.56'da hBN banyo içerik değişimi ile kaplamadaki azot değişiminin karşılaştırılmasının grafiği verilmiştir. Mukayese amacıyla surfaktant ilaveli ve surfaktant + ultrasonik karıştırılmış banyolardan elde edilen numunelerin grafikleri birlikte verilmiştir. Ultrasonik karıştırma işlemi kompozit kaplamadaki hBN depolanma oranını yüksek hBN banyo konsantrasyonlarında azalmasına sebep olmuştur ama elementer haritalama sonuçlarında bakılırsa homojen bir depolanmaya büyük katkılar sağlamakta ve kompozit filmdeki topaklanmaları büyük oranda azaltmaktadır.

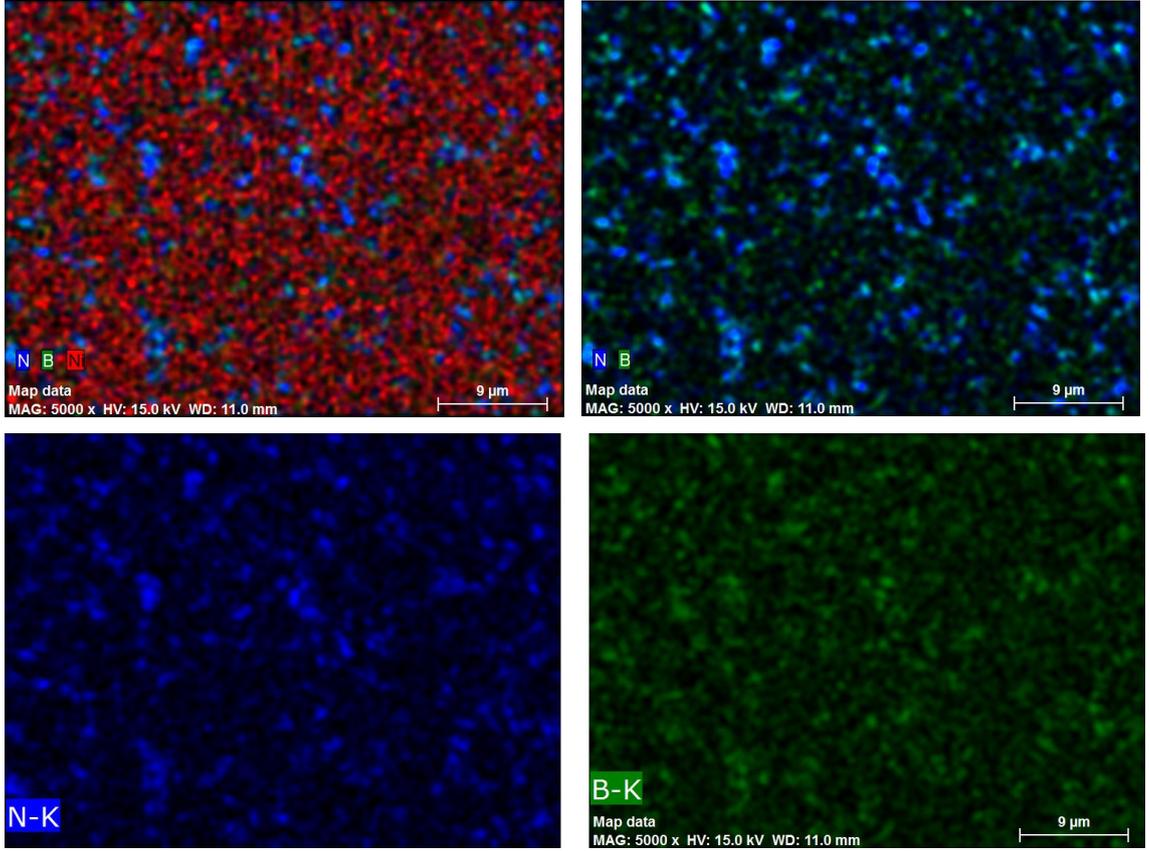
4.3.2. Ni-B/hBN Kompozit Kaplamaların X-Işını Elementer Haritalama Analizi



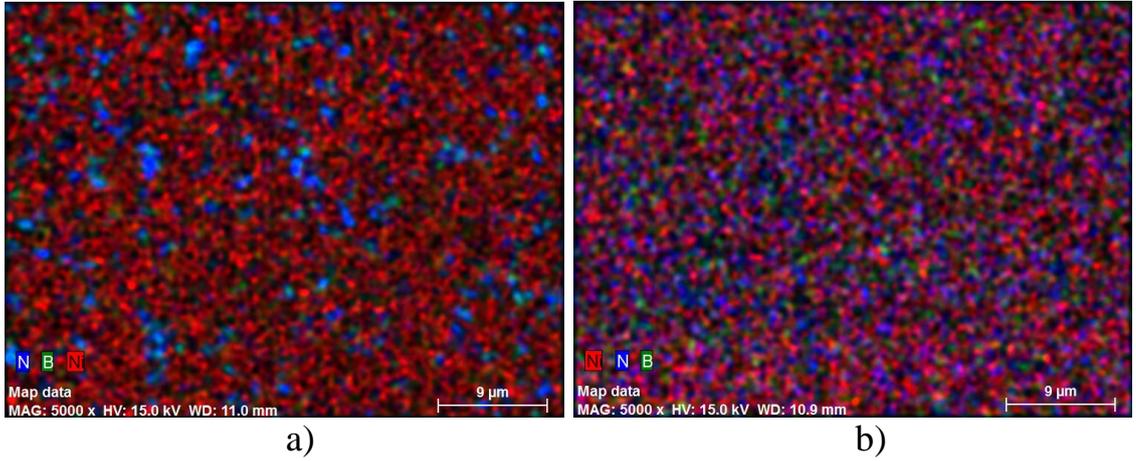
Şekil 4.57. Ni-B alaşımı kaplamanın X-ışını elementer haritası

Şekil 4.57'de verilen Ni-B alaşım filminde bor elementinin Ni içinde homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlar bor elementinin nikel ile birlikte başarılı bir şekilde depolandığını göstermektedir.

Şekil 4.58'de en yüksek N içeriğine sahip kompozit numune olan, 15 g/l hBN içerikli ve sadece surfaktant eklenmiş banyoda depolanan kompozit kaplamanın elementer haritası verilmiştir. Önce üç element birlikte, daha sonra B ve N, sonra ise B ve N ayrı ayrı harita şeklinde gösterilmiştir. Özellikle azotun görüldüğü bölgelerde hBN parçacıklarının yoğunlaştığını söyleyebiliriz. Üst kısımdaki iki haritadan hBN parçacıklarının belli bölgelerde toplanma yaptığı görülmektedir. Sadece borun haritasına baktığımızda bazı bölgeler yeşil renk açısından daha yoğun görünmektedir, bu bölgeler hBN bakımından zengin bölgelerdir, diğer bölgelerde ise borun elementer olarak nikel ile birlikte alaşım yaptığı kısımlardır.



Şekil 4.58. Ni-B/hBN kompozit kaplamanın X-ışını elementer haritası (15 g/l hBN banyo konsantrasyonlu, surfaktant ilaveli, ultrasonik karıştırılmamış)

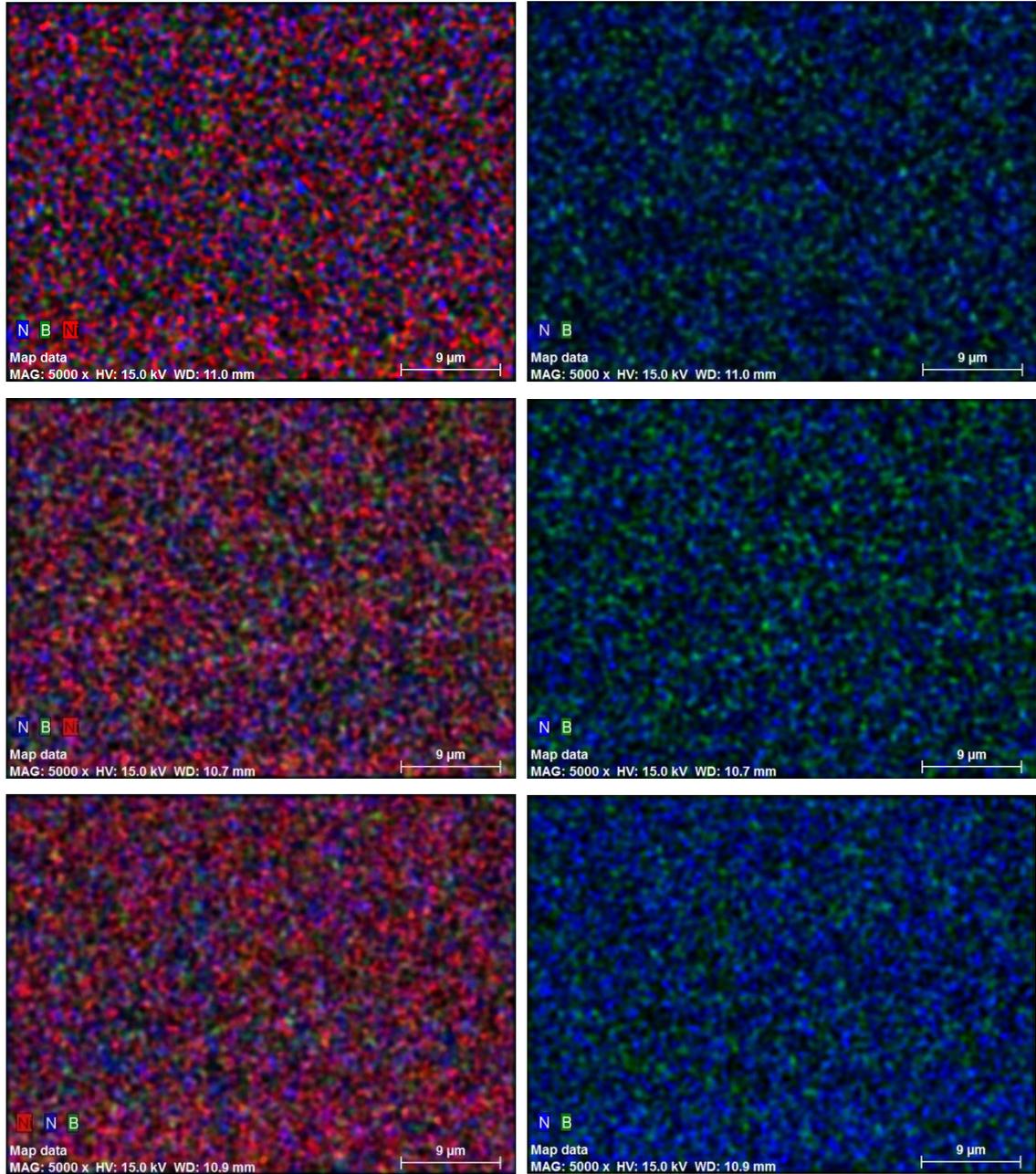


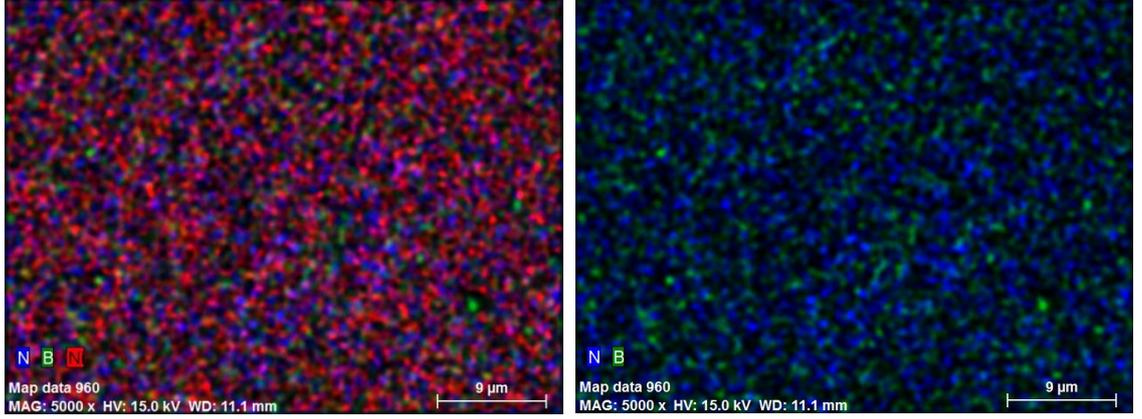
Şekil 4.59. 15 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin X-ışını elementer haritalarının karşılaştırılması, a) surfaktant ilaveli banyo, b) surfaktant ilaveli + ultrasonik karıştırılmış banyo.

Şekil 4.59'da verilen element haritaları incelendiğinde depolama öncesi ultrasonik karıştırma işleminin hBN parçacıklarının topaklanma sorununu gidererek kompozit numune içinde homojen bir şekilde dağılmasını sağladığının en net

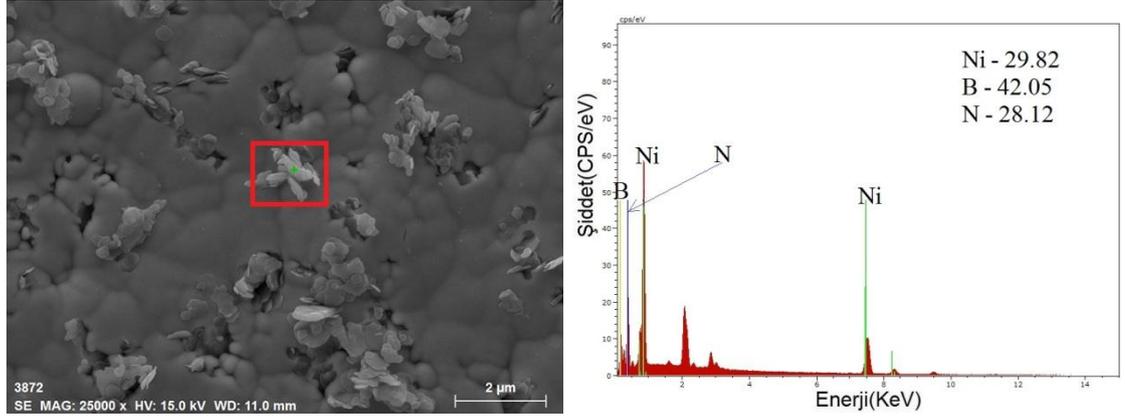
göstergesidir. Soldaki resimde belli bölgelerde yoğunlaşan mavi renk (azot), sağdaki resimde tamamiyle homojen bir şekilde dağılım göstermiştir. Ultrasonik karıştırma kaplamanın yapısını ciddi oranda etkilemektedir.

Şekil 4.60'ta ultrasonik karıştırma işlemi uygulanmış tüm numunelerin element haritaları verilmiştir. Bütün hBN banyo konsantrasyonlarında, kompozit kaplama içindeki hBN parçacıklarının homojen bir şekilde topaklanma olmadan dağılım gösterdiği görülmektedir.





Şekil 4.60. Farklı hBN banyo konsantrasyonlarında depolanan ultrasonik karıştırma işlemi uygulanmış numunelerin X-ışını elementer haritaları (Yukardan aşağıya sırasıyla; 5, 10, 15 ve 20 g/l hBN)

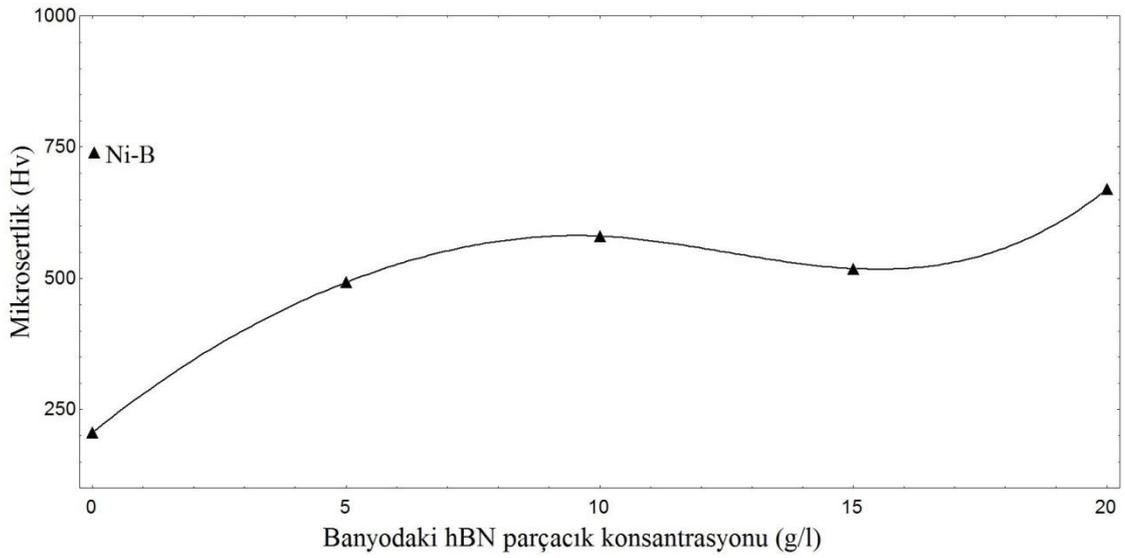


Şekil 4.61. Yüzeyde depolanmış hBN tanesi ve EDS içerik analizi (15 g/l hBN banyo konsantrasyonlu, surfaktant ilaveli, ultrasonik karıştırılmamış).

Şekil 4.61'de SEM görüntüsünde görülen kırmızı kutucuk içindeki kısımda EDS analizi yapılmıştır. Kırmızı kutucuk içinde görülen kısım yüzeyde Ni-B alaşımı ile birlikte depolanan hBN taneciğidir. Sağ taraftaki EDS analiz sonuçları, bu taneciğin Ni-B alaşımı kaplı hBN olduğunu doğrulamaktadır.

4.4. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin Mikrosertlik Değerleri

Hem surfaktant eklenmiş hemde ultrasonik karıştırma işlemine tabi tutulmuş banyolardan elde edilen kompozit filmlerin mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca karşılaştırma amacıyla saf nikel ve Ni-B alaşımı filmlerinde mikrosertlik değerleri elde edilmiştir. Mikrosertlik ölçümleri Highwood markasının HWMMT-X3 model mikrosertlik cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tüm sertlik ölçümlerinde 200 gr yük, 10 s süreyle numuneye uygulanmıştır. Kaplamanın değişik bölgelerinden elde edilen ölçüm sonuçlarının ortalaması alınmıştır.



Şekil 4.62. Banyodaki hBN konsantrasyonuna göre mikrosertlik değerleri

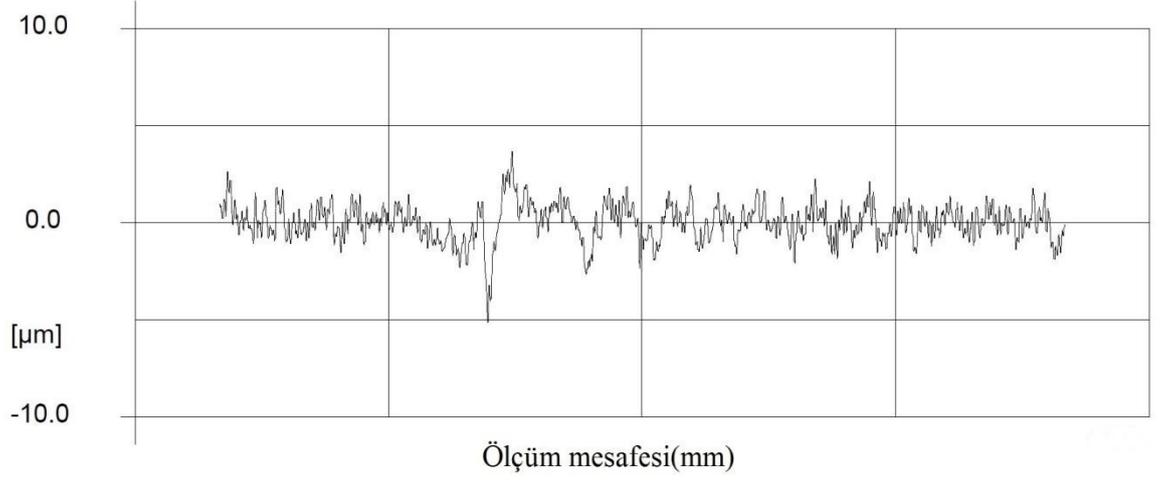
Banyodaki hBN artışına göre mikrosertlik değerlerindeki değişimin grafiği şekil 4.62'da verilmiştir. Saf nikelin sertlik değeri 200 Hv civarlarında ölçülürken, yapıya bor elementinin alaşımlanması ve hBN takviyesiyle birlikte sertlikte artış olmuş ve elde edilen kompozit kaplamaların sertliği 650 Hv civarlarına kadar yükselmiştir. Pompei ve ark.(2009)'nın ürettiği Ni-hBN kompozit kaplamasında ise sertlik değeri yaklaşık 500 Hv civarında elde edilmiştir. Ni-B alaşımının sertliği ise 730 Hv civarlarında ölçülmüştür. hBN takviyesi Ni-B alaşımının sertliğinin bir miktar düşmesine neden olmuştur ama aynı zamanda daha tok bir malzeme olmasında sağlamıştır. Ni-B alaşımı içindeki bor miktarı arttıkça malzeme aşırı kırılgan bir hale gelmektedir. Kaplama sonrası yapılan filmin altlıktan sıyırılması işlemi esnasında Ni-B kaplamaların kırılgan yapısından dolayı çatlayarak küçük parçalara bölündüğü gözlemlenmiştir. hBN

takviyesi ise sertliği çok fazla düşürmeden bu kırılğanlığı azaltarak olumlu bir etki yapmaktadır. hBN takviyeli kompozit kaplamaların altlıktan sıyrılması işleminde çatlamadan tek parça olarak ayrıldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca banyoya hBN eklenmesiyle birlikte, nikel ile eşdepolanan bor miktarında azalmadan dolayda sertliğin bir miktar azaldığı düşünülebilir.

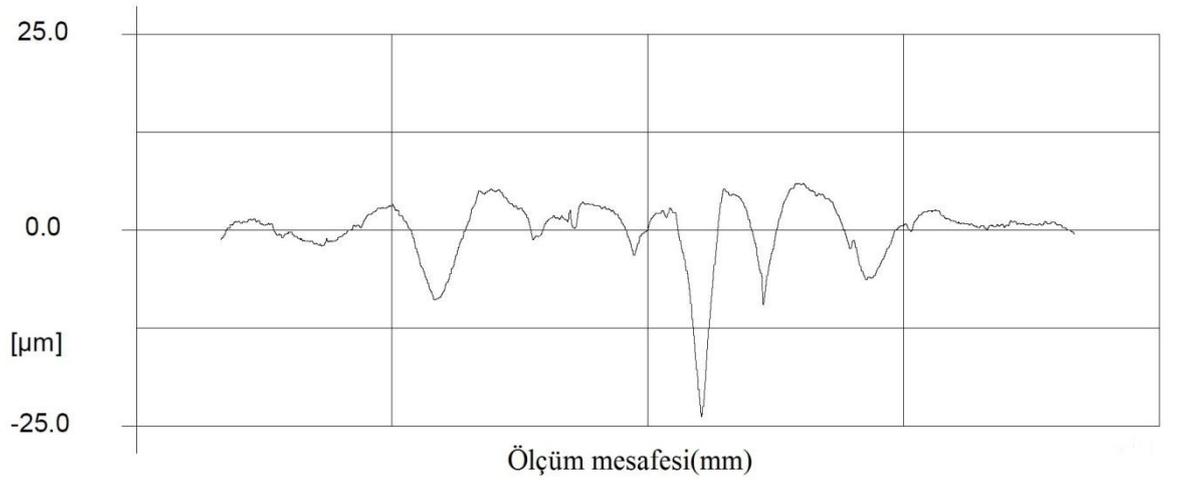
Metal veya alaşımlara parçacık takviyesiyle birlikte sertlikte artış olması, literatürde Orowan dispersiyon sertleşmesi mekanizması ile açıklanmaktadır. Sert parçacıkların yapı içindeki varlığı dislokasyon hareketlerini engellemektedir ve dislokasyon pimleme etkisi dağılmış parçacıkların dayanımı güçlendirme etkisine sebep olmaktadır. Hareket yörüngesinde bulunan parçacıkların yanından geçen bir dislokasyon için kritik şart, parçacıklar arasında bir yarım daire şeklinde kendisini bükmesidir. Daha sonra dislokasyon ilerler ve dislokasyon düğümünü geride bırakır. Dolayısıyla, çözünmeyen parçacıkların yapıya dâhil olması, dislokasyon pimleme etkisine sebep olur ve böylece dayanım ve sertlikte artış olur (Shakoor, 2014). Sertlikteki bu önemli gelişme yumuşak nikel matrisi içine hBN parçacıklarının dağılmasıyla, güçlü dispersiyon sertleşmesi olarak açıklanabilir. Benzer şekilde, Ni-B kaplamalar içine hBN parçacıklarının dâhil edilmesiyle birlikte, dayanımının artmasında bu mekanizma ile açıklanabilir.

4.5. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin YüzeY Pürüzlülük Değerleri

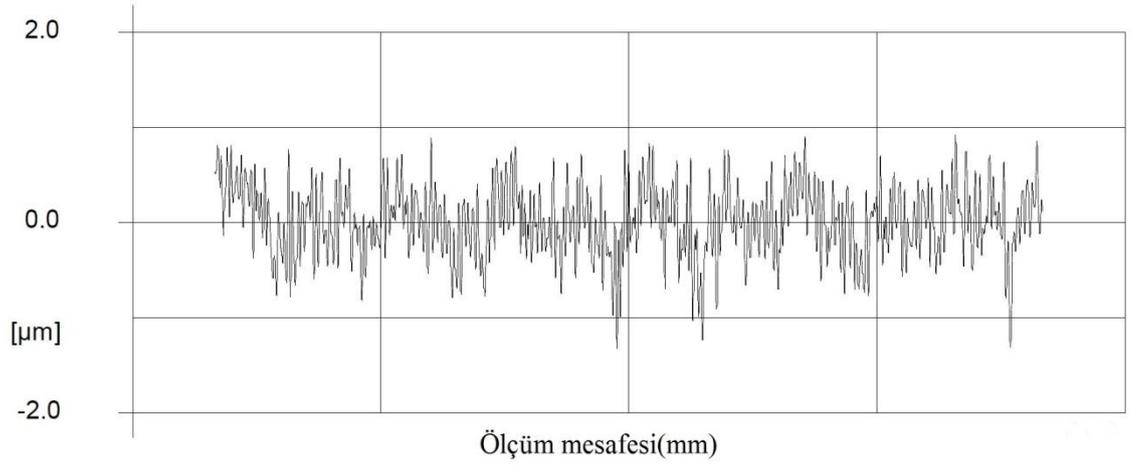
Mikrosertlik ölçümleri yapılan numunelerin aynı zamanda yüzeY pürüzlülük ölçümleride yapılmıştır. Ölçümler Wave System Hommelwerke marka, T8000 model pürüzlülük ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 2 mm/s hızında yapılmış ve ölçüm uzunluğu 4,8 mm olarak alınmıştır.



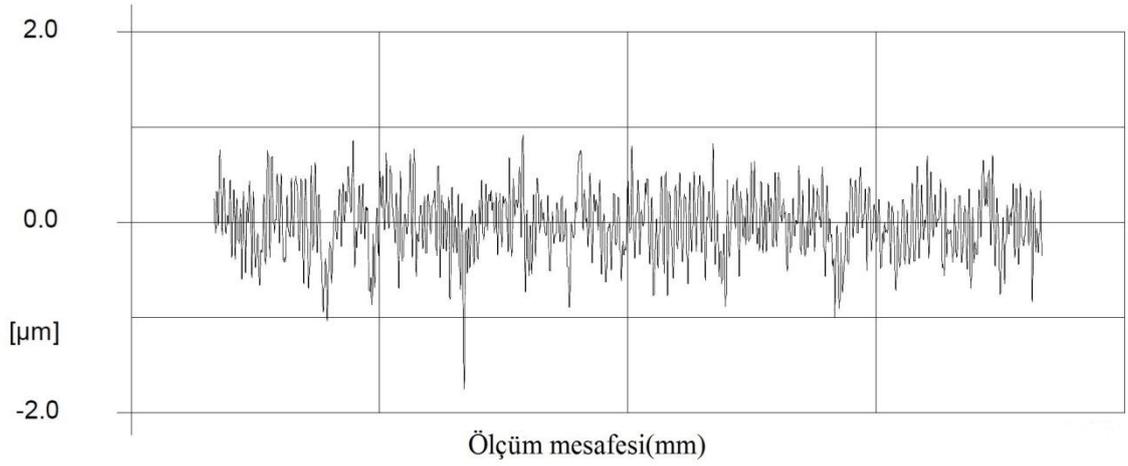
Şekil 4.63. Elde edilen saf nikel filmin yüzeY pürüzlülük ölçüm grafiği



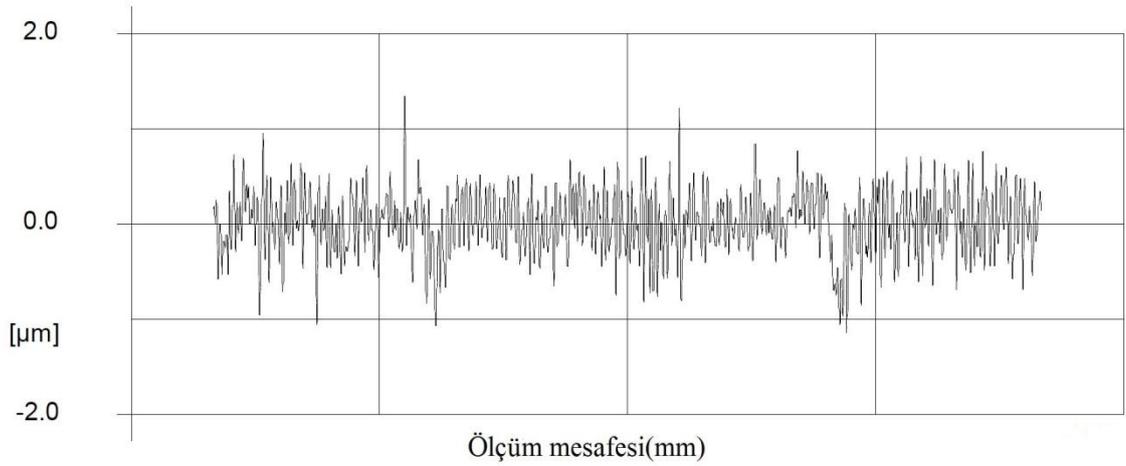
Şekil 4.64. Elde edilen Ni-B alaşım filmin yüzeY pürüzlülük ölçüm grafiği



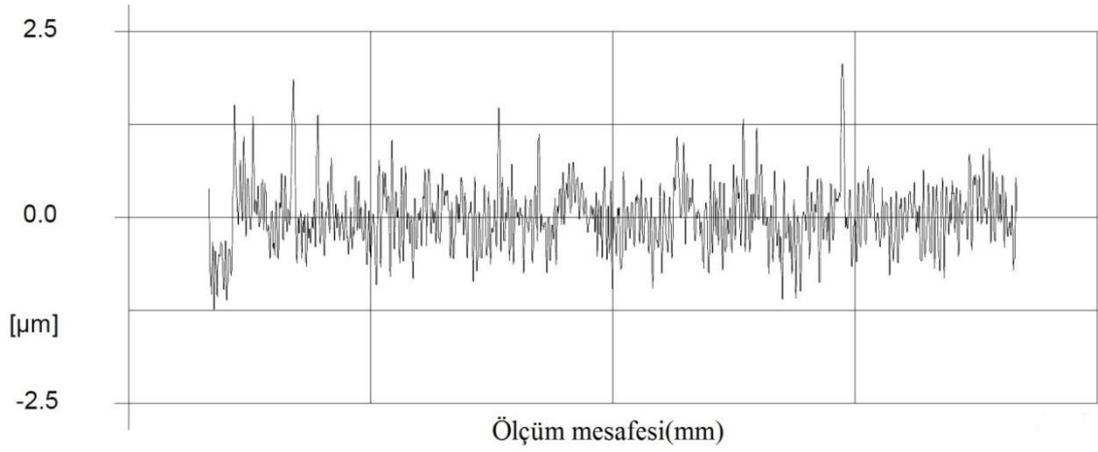
Şekil 4.65. 5g/l hBN konsantrasyonlu banyodan elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmin yüzey pürüzlülük ölçüm grafiği



Şekil 4.66. 10 g/l hBN konsantrasyonlu banyodan elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmin yüzey pürüzlülük ölçüm grafiği



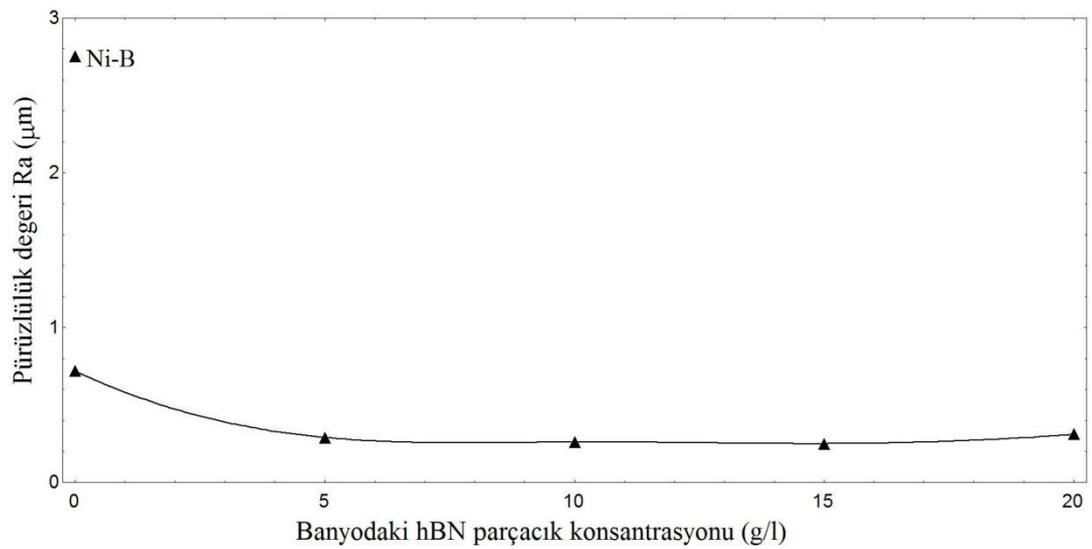
Şekil 4.67. 15 g/l hBN konsantrasyonlu banyodan elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmin yüzey pürüzlülük ölçüm grafiği



Şekil 4.68. 20 g/l hBN konsantrasyonlu banyodan elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmin yüzey pürüzlülük ölçüm grafiği

Çizelge 4.26. Ni, Ni-B, Ni-B/hBN kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri

Numune	Ra	Rz
Saf nikel	0,72	5,15
Ni-B	2,70	13,49
5 g/l hBN	0,29	1,91
10 g/l hBN	0,26	1,93
15 g/l hBN	0,25	1,99
20 g/l hBN	0,31	2,50



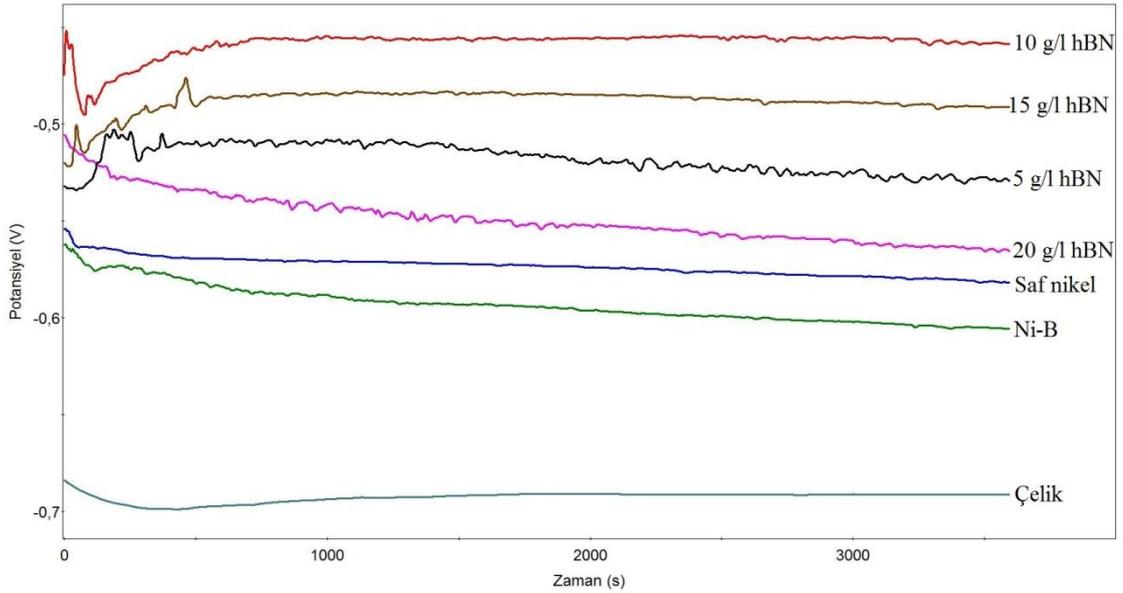
Şekil 4.69. Farklı hBN içerikli banyolarda elde edilmiş Ni-B/hBN kompozit filmlerin Ra pürüzlülük değeri değişimi

Elde edilen filmlerin yüzey pürüzlülük ölçümleri incelenirse hBN takviyesiyle birlikte yüzey pürüzlülüğünün azaldığı ve yüzeyin daha kompakt ve düz hale geldiği görülecektir. Saf nikelin yüzey pürüzlülük değeri Ra 0,72 μm 'den hBN takviyesiyle 0,29 μm değerine düşmüş ve hBN konsantrasyon artışıyla birlikte bu değer yatay bir seyir izlemiştir (şekil 4.69). Ni-B filmin yüzey pürüzlülüğünün yüksek olmasının sebebi 50 mA/cm^2 akım yoğunluğunda filmde kırılmalar olmasıdır. 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda üretilen Ni-B alaşım filmlerde yüzey pürüzlülük değeri Ra 0,40 μm civarında ölçülmüştür.

4.6. Elde Edilen Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin Korozyon Performansları

Üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin korozyon performansları ölçülürken açık devre potansiyeli ölçümü ve potansiyodinamik polarizasyon eğrisi yöntemleri kullanılmıştır. Her iki testte %3,5'luk NaCl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Sürfaktant eklenmiş ve depolama öncesi ultrasonik olarak karıştırılmış banyolarda üretilen kompozit kaplamaların 5, 10, 15, 20 g/l hBN konsantrasyonlarında korozyon performansları incelenmiş ve en iyi performansı veren numunenin surfaktantsız ve sadece surfaktantlı kombinasyonlarında ayrıca korozyon performansı açısından incelenmiştir. Bunun yanında karşılaştırma amacıyla çelik, saf nikel ve Ni-B alaşımının korozyon performansları da incelenmiştir.

4.6.1. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin Açık Devre Potansiyeli Testleri

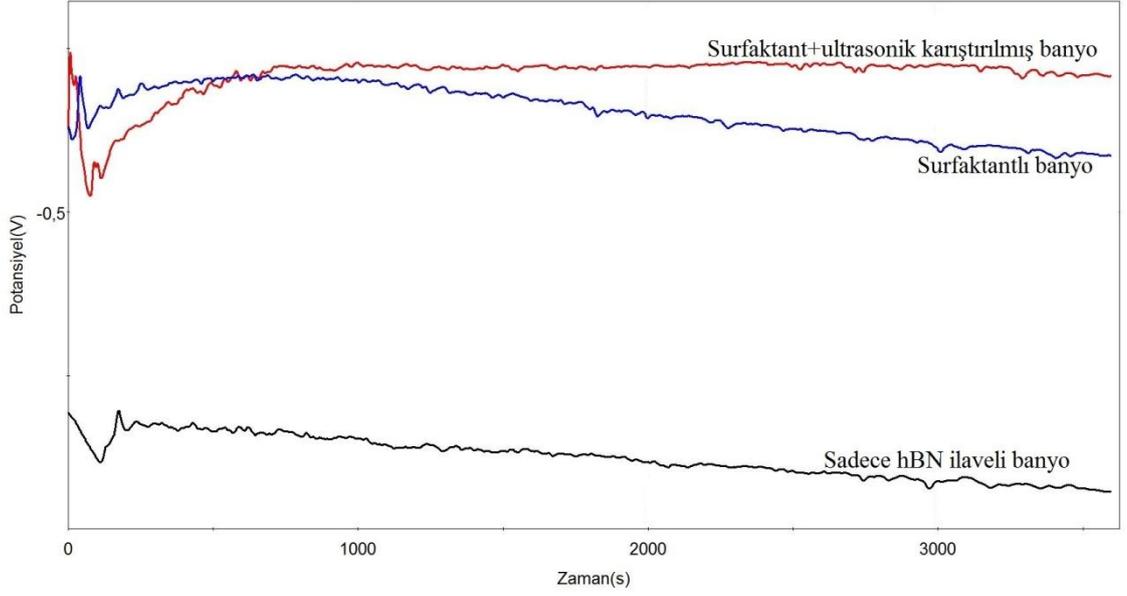


Şekil 4.70. Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin açık devre potansiyel eğrileri

Bir iyonik çözeltide ölçülen açık devre potansiyeli anodik ve katodik tepkimelerin bir denge potansiyelidir. Yani sistem için yükseltgenme/indirgenme aktivitelerini yansıtmaktadır. Eğer çözelti korozif özellik taşıyorsa ölçülen bu açık devre potansiyelini korozyon potansiyeli olarak kabul edebiliriz (Tozar, 2012). Kütlece % 3,5 NaCl çözeltisinde 3600 s boyunca Ni-B/hBN kompozit, saf nikel, Ni-B alaşım filmlerin ve çelik altlığın açık devre potansiyelleri kaydedilmiştir (Şekil 4.70). Birbirleriyle

karşılaştırılan numunelerin açık devre potansiyelleri açısından daha pozitif tarafta olanların diğerlerine göre korozyona daha dayanıklı olduklarını söyleyebiliriz. Şekil 4.54 incelendiğinde nikel ve Ni-B alaşımı kaplamaların çeliğe göre ciddi oranda korozyondan koruma sağladığını söyleyebiliriz. Yapıya hBN parçacıklarının ilavesi ile elde edilen kompozit kaplamanın ise saf nikel ve Ni-B alaşımına göre korozyona karşı daha yüksek dayanım sergiledikleri görülmektedir. Banyodaki hBN konsantrasyonu artışı ile birlikte korozyon potansiyeli önce bir miktar daha pozitif tarafa kaymış, ama daha sonra tekrar negatif tarafa doğru kayma yapmıştır. Ama yinede tüm hBN içeriklerinde saf nikel ve Ni-B'dan daha pozitif tarafta potansiyel değerleri ölçülmüştür. En iyi korozyon potansiyeli 10 g/l hBN içerikli banyodan üretilen kompozit filmde elde edilmiştir. Daha sonra sırasıyla 15, 5, 20 g/l hBN içerikli filmler takip etmektedir. Kaplamaya hBN eş-depolanmasıyla birlikte korozyon performansındaki gelişme, Ni-B alaşım matrisinin aktif alanının takviye parçacıklar nedeniyle azalmasıyla açıklanabilir. Benzer sonuçlar Ni-B alaşımına Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , Si_3N_4 gibi parçacıkların takviye edilmesiyle elde edilmiştir (Shakoor ve ark., 2013, 2014, 2015; Krishnaveni ve ark. 2005).

Korozyon açısından en iyi açık devre potansiyeli elde edilen 10 g/l hBN konsantrasyonlu banyodan elde edilen Ni-B/hBN kompozit filmin hem surfaktantlı hemde ultrasonik karıştırılmış olduğunu daha önce belirtmiştik. Korozyon dayanımı üzerinde surfaktantın ve ultrasonik karıştırmanın etkilerini araştırmak için 10 g/l hBN içerikli filmlerin surfaktantsız ve surfaktantlı banyolardan elde edilenlerinde açık devre potansiyelleri ölçülmüştür. Şekil 4.71 incelendiğinde en iyi performansı hem surfaktant hemde ultrasonik karıştırılmış banyodan elde edilen kompozit film sergilemiştir. Ondan sonra sırayı surfaktant ilave edilmiş ama ultrasonik olarak karıştırılmamış banyodan elde edilen kompozit film almaktadır. En düşük yani en negatif tarafta ise sadece 10 g/l hBN ilave edilen, yani surfaktant eklenmeyip ultrasonik karıştırılmayan banyodan elde edilen kompozit film bulunmaktadır. Bu sonuçlara bakıldığında surfaktantın ve ultrasonik karıştırmanın korozyon performansı açısından olumlu etkileri olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.71. 10 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin açık devre potansiyellerinin karşılaştırılması

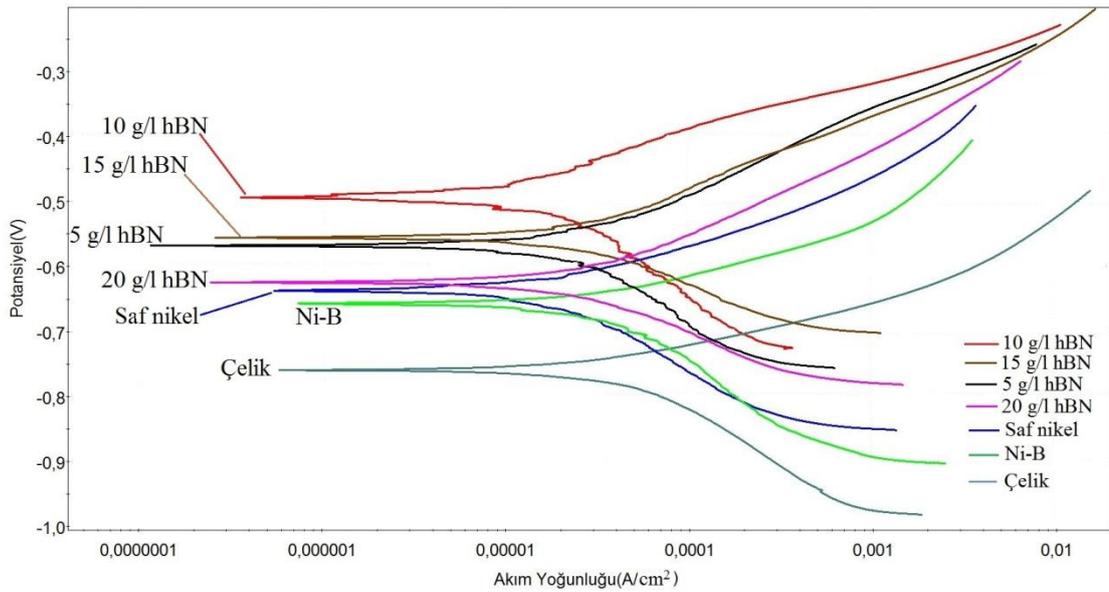
Şekil 4.70'teki eğrileri daha dikkatli incelediğimizde, çelik için korozyon potansiyeli yaklaşık ilk 300 saniyede bir miktar negatif tarafa kaymış ama daha sonra biraz pozitif tarafa kayarak, yatay bir seyir halinde devam etmiştir. Saf nikelde ise başlangıçta, yani ilk 100 saniyede korozyon potansiyeli biraz negatife kaymış ama daha sonra yatay bir seyir izleyerek devam etmiştir. Ama Ni-B alaşımında korozyon potansiyeli sürekli negatif tarafa kaymaya devam etmiştir. -0,56V civarında başlayan potansiyel, 3600 s sonunda -0,6V olarak ölçülmüştür. Üstelik Ni metaline bor atomlarının birlikte depolanması korozyon açısından olumsuz bir etki yapmıştır, çünkü saf nikelde 3600. saniyede ölçülen potansiyel -0,58V'tur ve daha pozitif taraftadır. hBN ile takviye edilmiş kompozit filmlerin eğrilerinde ise ilk göze çarpan yaklaşık ilk 700 saniyedeki ani potansiyel değişimleri ile oluşan zikzak hareketleridir. Potansiyel farklılıklarında hBN içerik artış veya azalmasıyla ilgili olarak belirli düzen görülmemektedir. Fakat 20 g/l hBN konsantrasyonlu numune hariç diğerlerinde başlangıç potansiyelinden daha pozitif değerlerde nispeten denge durumuna ulaşırken, 20 g/l hBN'li olan numunede başlangıç potansiyeli hep daha negatif değerlere kaymış ve 3600 saniye sonunda bile tam olarak denge durumuna ulaşmamıştır.

Şekil 4.71'teki potansiyel eğrilerini daha yakından incelediğimizde ise, sadece surfaktant ilaveli banyo ile buna ilave olarak ultrasonik karıştırılmış banyo

potansiyelleri birbirine çok yakındır. Hatta 650. saniye civarlarında iki eğride kesişmektedirler, fakat daha sonra ultrasonik işlem uygulanmamış banyo negatif tarafa doğru kaymaya devam ederken, diğer banyo yatay bir seyir izleyerek bir nevi denge durumunda ilerlemektedir. Sadece hBN ilaveli banyodaki numune ise ilk 300 saniyedeki potansiyel değişimlerinden sonra nispeten daha stabil duruma gelmiş ama 3600 saniye sonunda bile negatif tarafa doğru kayması dengelenmemiştir.

4.6.2. Ni-B/hBN Kompozit Filmlerin Potansiyodinamik Polarizasyon Testleri

Potansiyodinamik polarizasyon testleri % 3,5'lik NaCl içeren çözelti içerisinde, açık devre potansiyelinin 250 mV altından, 250 mV üstüne kadar olan potansiyel aralığında 0,166 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Numunelerin korozyon potansiyelleri (E_{kor}), korozyon akımları (I_{kor}) ve korozyon hızları Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

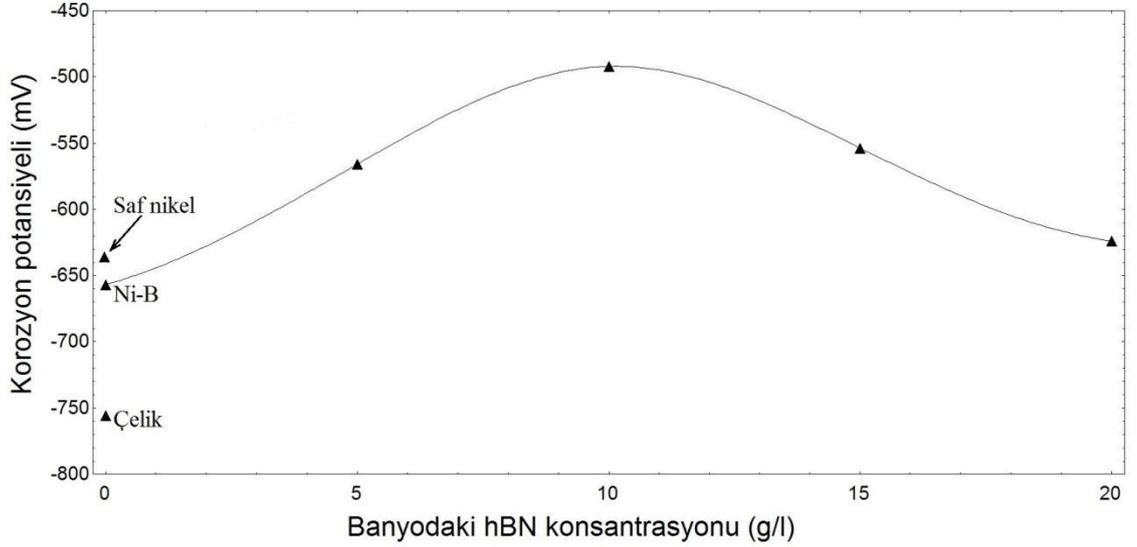


Şekil 4.72. Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin Tafel eğrileri

hBN parçacık banyo konsantrasyonlarına göre Ni-B/hBN kompozit filmler ile karşılaştırma amacıyla saf nikel, Ni-B ve çelik numunelerin Tafel eğrileri şekil 4.72'de verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen verilerle korozyon performansları üç farklı kategoride (E_{kor} , I_{kor} ve korozyon hızı) incelenmiştir.

Çizelge 4.27. Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle belirlenmiş korozyon verileri

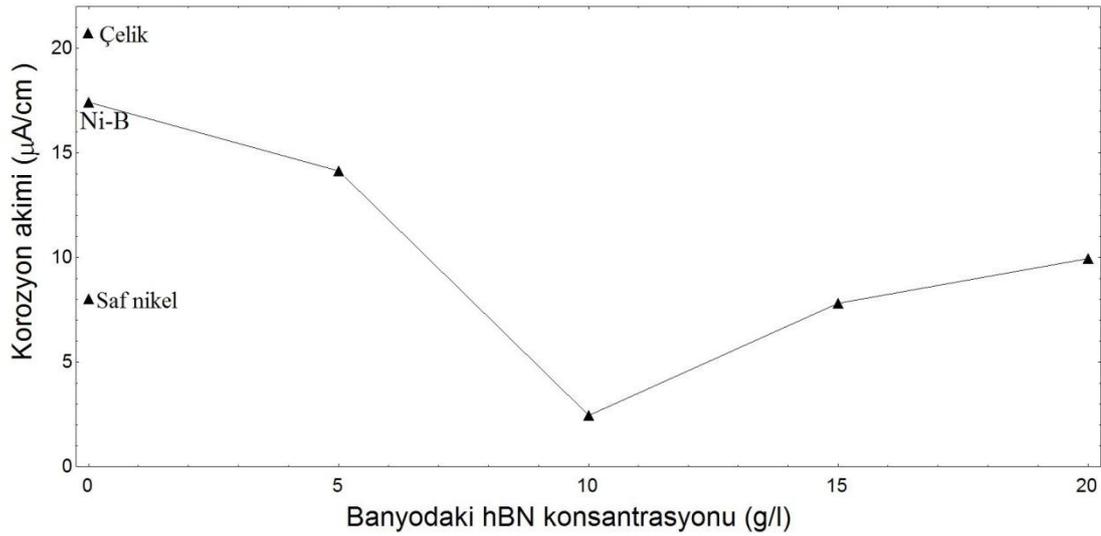
Numune	E_{kor} (mV)	I_{kor} (μ A/cm ²)	Korozyon hızı(mm/yıl)
Çelik	-759	19,52	0,03632
Saf nikel	-637	7,956	0,01480
Ni-B	-657	17,41	0,03239
5 g/l hBN	-566	14,14	0,02630
10 g/l hBN	-492	2,446	0,004551
15 g/l hBN	-554	7,794	0,01450
20 g/l hBN	-624	9,960	0,01853



Şekil 4.73. Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin korozyon potansiyelleri

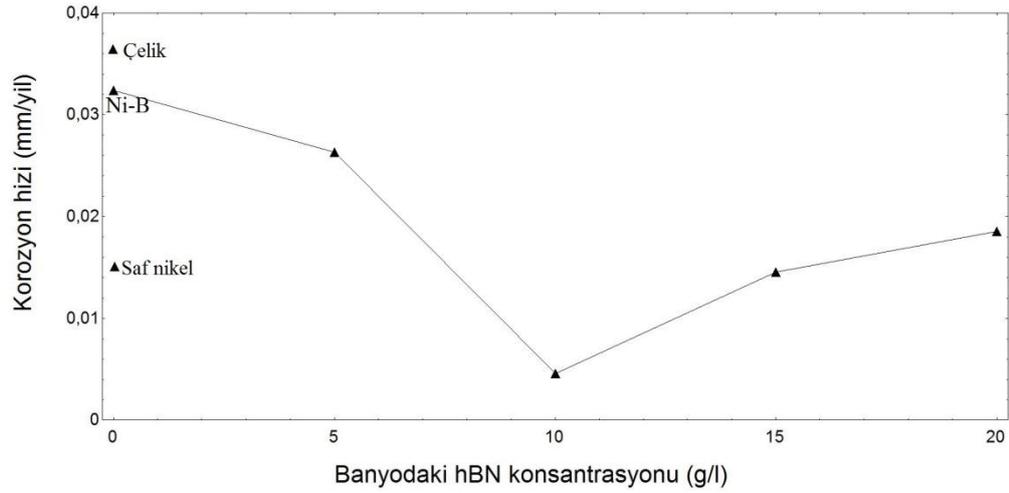
Çizelge 4.27'de korozyon verileri toplu olarak verilmiştir. Şekil 4.73'de ise korozyon potansiyel değişimi grafik olarak sunulmuştur. Korozyon potansiyelinin daha pozitif tarafta olması malzemenin korozyona daha dirençli olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 4.72 ve 4.73 birlikte incelendiğinde en iyi korozyon direncine 10 g/l hBN konsantrasyonlu banyodan elde edilen Ni-B/hBN filmin sahip olduğunu söyleyebiliriz. 5 ve 15 g/l hBN içerikli olan filmlerin korozyon potansiyelleri birbirine yakındır ama 10 g/l'ye göre daha negatif taraftadır. 20 g/l hBN içerikli film ise kompozit filmler arasında en kötü durumda yani en negatif taraftadır. Buna rağmen saf nikel, Ni-B ve çelik numunelerin korozyon potansiyelleri tüm kompozit numunelerden daha

negatif taraftadır. Yani en kötü performansı sergileyen kompozit numune bile korozyon potansiyeli açısından saf nikel, Ni-B ve çeliğe göre daha iyi durumdadır. Ancak saf nikel Ni-B alaşımından daha pozitif korozyon potansiyeli sergilemektedir, yani Ni-B alaşımına göre korozyona daha dayanıklıdır. Ni-B ise çelik numuneye göre daha yüksek korozyon dayanımına sahiptir.



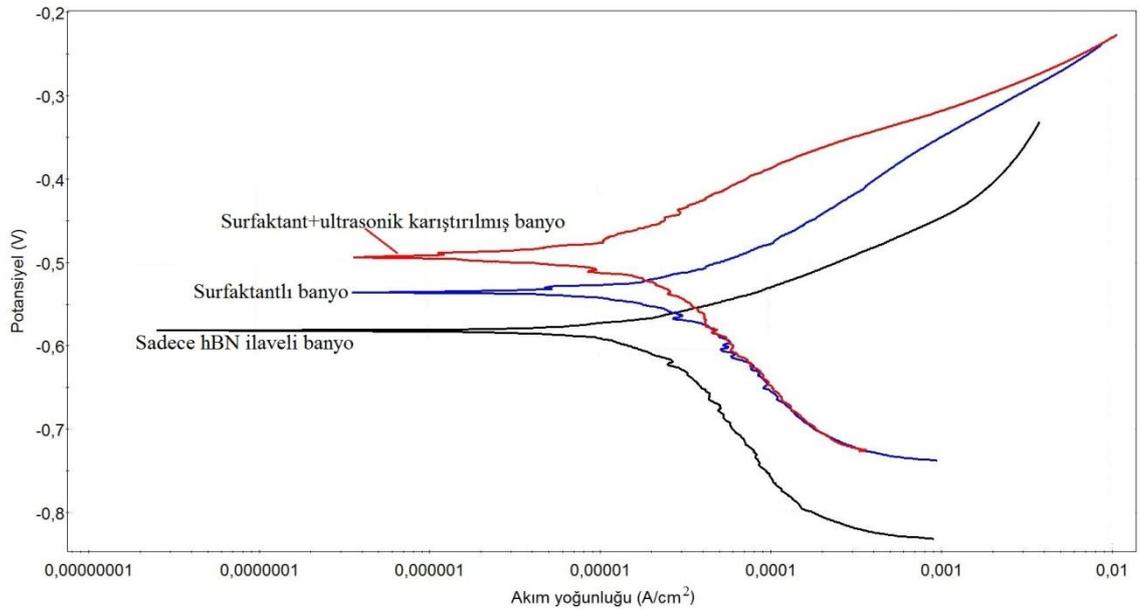
Şekil 4.74. Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin korozyon akım değerleri

Şekil 4.74'de verilen korozyon akım yoğunluklarını incelediğimizde ise yine en iyi korozyon dayanımı, en düşük korozyon akımına sahip olan 10 g/l hBN içerikli banyoda üretilen Ni-B/hBN kompozit kaplamada elde edilmiştir. Daha sonra sırasıyla 15, 20 ve 5 g/l içerikli banyolar gelmektedir. Ayrıca çelik ve Ni-B'a göre tüm kompozit kaplamaların korozyon akım yoğunlukları daha düşüktür, yani korozyon dirençleri daha fazladır. Ama saf nikelle karşılaştırdığımızda ise sadece 10 ve 15 g/l hBN içerikli kompozit numunelerin korozyon dayanımı daha yüksektir, 5 ve 20 g/l hBN içerikli banyonunkilerin korozyon akımları saf nikelden daha yüksektir. Bunun yanında korozyon akımı verilerinden, çeliğe göre saf nikelin Ni-B alaşımından daha iyi korozyon performansı gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.75'de ise hesaplanan korozyon hızları ile banyo hBN parçacık konsantrasyonu arasındaki değişimin grafiği verilmiştir. Korozyon hızlarına göre numunelerin korozyon direnci sıralaması, korozyon akımına göre olanla aynıdır.



Şekil 4.75. Farklı hBN konsantrasyonlarında depolanmış Ni-B/hBN kompozit filmlerin korozyon hızları

Potansiyodinamik polarizasyon testlerinde en iyi korozyon dayanımını sergileyen 10 g/l hBN içerikli banyonun, surfaktant katkı ve depolama öncesi 30 dk ultrasonik olarak karıştırıldığını daha önce belirtmiştik. Surfaktant katkısının ve ultrasonik karıştırmanın korozyon dayanımına etkisini irdelemek amacıyla ultrasonik olarak karıştırılmamış surfaktantsız ve surfaktantlı banyoda üretilen 10 g/l hBN içerikli Ni-B/hBN kompozit numunelerin korozyon performansları değerlendirilmiştir. Elde edilen Tafel eğrileri şekil 4.76'da verilmiştir.



Şekil 4.76. 10 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin Tafel eğrilerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.28. 10 g/l hBN konsantrasyonlu banyolarda üretilen Ni-B/hBN kompozit filmlerin Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle belirlenmiş korozyon verileri

Numune	$E_{kor}(mV)$	$I_{kor}(\mu A/cm^2)$	Korozyon hızı(mm/yıl)
Surfaktant katkılı + ultrasonik karıştırılmış banyo	-492	2,446	0,004551
Surfaktant katkılı banyo	-535	10,53	0,01958
Sadece hBN ilaveli banyo	-582	11,36	0,02113

Şekil 4.76 ve çizelge 4.28 incelendiğinde banyoya ilave edilen surfaktantın ve ultrasonik karıştırma işleminin korozyon dayanımını artırmada çok ciddi etkilerinin olduğunu söyleyebiliriz. Sadece banyoya surfaktant eklenmesi korozyon potansiyelini yaklaşık 47 mV pozitif tarafa kaydırırken, korozyon akımını ise 0,83 μA azaltmaktadır. Ultrasonik karıştırma işlemide yapılıncaya kadar korozyon potansiyeli 43 mV daha pozitif tarafa kayarken, korozyon akımı ise 8,084 μA daha azalarak 2,446 $\mu A/cm^2$ değerine kadar düşmektedir. Bu gelişim surfaktant ve ultrasonik karıştırmanın etkisiyle artan hBN parçacık eş-depolanma oranında kaynaklanabilir. hBN parçacıklarının eklenmesi elektrot yüzeyinde hidrojen oluşum reaksiyonlarının meydana gelmesi açısından blokaja neden olmaktadır ve parçacıkların elektrot yüzeyine adsorblanması aktif yüzey alanını azaltmaktadır. Ni-B matrisi içindeki hBN parçacıklarının varlığı hem anodik hemde katodik elektrokimyasal reaksiyonların kinetiklerini etkilemektedir, yani anodik ve katodik prosesleri baskılamaktadır. Bu durum katodik hidrojen oluşum reaksiyonlarının yanısıra anodik çözülme reaksiyonlarında değişime uğradığını göstermektedir. Korozyon dayanımındaki bu gelişme, kompozit kaplamanın yüzeyi üzerindeki çatlakların, boşlukların ve mikron boyutunda deliklerin doldurularak korozyon prosesi için hBN parçacıkları tarafından fiziksel bariyer üretilmesinden kaynaklanabilir (Kasturibai ve Kalaignan, 2014). Korozyon dayanımının artmasıyla ilgili diğer bir görüş ise elektrokaplama işlemi esnasında tanecik sınırlarında iyi bir şekilde dağılım gösteren takviye parçacıklar kaplamadaki kusurları azaltmaktadır ve kaplamayı daha kompakt ve daha az geçirgen hale getirmektedirler. Bu durum ise korozyon dayanımında artışa sebep olmaktadır (Wang ve ark., 2014).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Ni-B/hBN kompozit filmler elektrokimyasal depolama metoduyla Watts tipi nikel banyosunda St-37 çelik altlık üzerine kaplanmıştır. Bildiğimiz kadarıyla literatürde bu metodla Ni-B/hBN kompozit film üretimine dair bir çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca bu kompozitin diğer metotlarla üretimiyle ilgili çalışma sayısı da yok denecek kadar azdır. Ni-B alaşımı matrisi, ortalama 1 µm toz boyutundaki üstün özellikli hBN parçacıkları ile takviye edilerek yüksek performanslı kompozit bir kaplama üretilmeye çalışılmıştır. Kaplama banyolarında bor kaynağı olarak trimetilamin boran(TMAB) kullanılmıştır. Kompozit filmlerin üretiminde farklı hBN parçacık banyo konsantrasyonları (5-10-15-20 g/l) kullanılmış ve kaplama özelliklerine etkisi irdelenmiştir. Ayrıca banyoya eklenen surfaktantların katkısının etkileriyle, depolama öncesi yapılan ultrasonik karıştırma işleminin etkisinde incelenmiştir. Bütün bunların yanında özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla saf nikel ve Ni-B alaşım kaplamalarda üretilmiştir. Üretilen bütün kompozit kaplamalarda banyo TMAB konsantrasyonu sabit tutulmuş ve 3 g/l olarak alınmıştır. Fakat TMAB konsantrasyonunun Ni-B alaşımına etkisini analiz etmek amacıyla ayrı bir seri, kaplama numuneleri üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmalar çerçevesinde elde edilen sonuçlar ekte verilmiştir.

NiSO₄'ın indirgenme potansiyeli NiCl₂'e göre yaklaşık 0,05V daha negatif taraftadır. Her ikisi banyoya eklendiği zaman ise indirgenme potansiyeli yaklaşık 0,1V pozitif tarafa kaymaktadır. Banyoya TMAB eklendiği zaman ise indirgenme potansiyeli tekrar NiSO₄ ile aynı değere dönmektedir. NiSO₄'ın depolanma akım yoğunluğu NiCl₂'e göre daha yüksektir. NiSO₄+NiCl₂+TMAB üçü birden banyoya eklendiği zaman ise akım yoğunluğu daha da yükselmektedir. NiSO₄'lı banyoda bir adet çözünme piki görülürken NiCl₂'lü banyoda iki adet çözünme piki görülmektedir. NiSO₄+NiCl₂ banyoda ise hemen hemen birbirine eşit iki adet çözünme pikleri görülmektedir. Banyoya TMAB eklenmesiyle çözünme pikleri pozitif tarafa kaymakta ve yükselmektedir.

Elektrolitteki TMAB içeriğinin artmasıyla indirgenme potansiyelinin pozitif tarafa doğru kaydığı görülmektedir. İndirgenme akım yoğunluğu ise TMAB konsantrasyon artışıyla önce artmış sonra tekrar azalış seyri izlemiştir. Çözünme pikleri TMAB içerik artışıyla yükselmiştir. 15 g/l TMAB'lı banyoda ise yüksekliği azalarak

pozitif tarafa kaymıştır. 3 g/l konsantrasyonlu hariç TMAB eklenmiş bütün banyolarda tek çözünme piki görülmektedir.

Banyodaki hBN içerik artışıyla depolanma potansiyeli değişiminde belirli bir düzen görülmezken, depolanma akım yoğunluğu hBN artışıyla birlikte düzenli olarak azalmıştır. Ayrıca 20 g/l hBN içerikli banyoda tek, diğerlerinde ise üç farklı anodik çözünme piki görülmektedir. Elektrolitteki hBN içeriği arttıkça, çözünme pikleri yüksekliklerinin azaldığı görülmektedir.

Elektrolite surfaktant eklenmesiyle indirgenme potansiyelinin negatif tarafa kayarak arttığı gözlemlenmektedir. Ayrıca surfaktantsız banyoda görülen üç çözünme piki, surfaktant eklenince tek bir pike dönüşmektedir, ama bu pik daha yüksek ve geniş bir görünümde. Ultrasonik karıştırma ise indirgenme potansiyelinde çok fazla bir değişime sebep olmazken, 20 g/l hBN'li banyoda katodik akım yoğunluğunu biraz azaltmıştır. Bunun birlikte anodik çözünme piklerinde ise çok fazla bir değişime neden olmadığı görülmektedir.

Kronopotansiyometri grafiklerini incelediğimizde Ni-B alaşım kaplamalar için banyodaki TMAB içeriğinin artması önce depolama potansiyelini artırmış, daha sonra ise azalmasına sebep olmuştur. Ayrıca diğer göze çarpan husus ise saf nikel depolamaya göre potansiyel değişimlerindeki kararsız hareketlerdir. Depolama zamanı ilerledikçe potansiyelin ani zikzak hareketleri ile düştüğü görülmektedir.

Depolama esnasında potansiyelin zamanla değişim grafiklerinde banyoya hBN parçacıkları eklenmesiyle birlikte, hBN konsantrasyonu arttıkça düzenli olarak depolanma potansiyelinin de artış gösterdiği görülmektedir. 5 g/l hBN'li banyoda depolanma voltajı -1,4V civarlarında iken, 20 g/l hBN içerikli banyoda bu değer neredeyse -2.4V değerine ulaşmıştır. Ayrıca banyoya surfaktant eklenmesi düşük hBN içeriklerinde depolanma potansiyelini artırırken, yüksek hBN içeriklerinde ise azaltmaktadır. Daha sonra ilaveten uygulanan ultrasonik karıştırma işlemi, sadece surfaktant eklenmiş banyoya göre depolanma potansiyelinin yükselmesine sebep olmaktadır.

XRD analizlerinde takviye olarak kullanılan hBN tozlarının (002) piki, saf nikel kaplamanın ise (200) piki en şiddetli pik olarak görülmektedir. Ni-B alaşım kaplamalar

açısından banyoya TMAB eklenmesiyle elde edilen alaşım filmlerde nikel ait (200) piki yerine yine nikel ait (111) piki baskın pik konumuna gelmiştir. Ni-B alaşım filmlerde tane büyüklüğü saf nikel göre büyük oranda azalarak, 47,6 nm'den 8,6 nm'ye kadar düşmüştür. Banyoya hBN parçacıkları eklenmesiyle kristal yapıda etkilenmiştir, ama hBN banyo içerik artış veya azalmasıyla ilgili belirli bir düzen görülmemektedir, bunun sebebi hBN parçacıklarının topaklanması ve çözelti içinde tam olarak süspansiyon edilememesi olarak gösterilebilir. Banyoya surfaktant eklenmesiyle topaklanma ve parçacıkların çözelti içinde tutulması problemleri giderilmiş ve surfaktantlı banyodan elde edilen numunelerin XRD analizleri incelenmiştir. Bütün numunelerde en şiddetli pik (111) nikel pikidir. Nikel ait (200) pikide baskın ve geniş bir şekilde görülmektedir. Ayrıca hBN(002) pikide XRD desenlerinde görülmekte ve hBN artışıyla daha belirgin hale gelmektedir. Ortalama tanecik boyutu ise 8,1 nm'ye kadar düşmüştür. Surfaktantın en belirgin etkisi piklerin şiddetlerinin azalması ve genişlemesidir. Surfaktanta ilaveten yapılan ultrasonik karıştırma ise XRD desenlerindeki piklerin sivrileşerek şiddetlenmesini sağlamıştır. Bunun sonucunda ortalama kristal tane boyutu bir miktar yükselmiştir. Ayrıca 20 g/l hBN banyo içerikli numunede hBN (002) piki diğer banyolara göre oldukça belirgin şekilde görülmektedir.

Kompozit numunelerin SEM görüntülerinden elde edilen veriler ışığında, kaplamaların düzgün yüzeyli ve kompakt yapıda olduğu görülmektedir. EDS içerik ve haritalama analizlerine bakıldığında hBN parçacıklarının Ni-B alaşımı ile başarılı bir şekilde depolandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca haritalama sonuçlarında ultrasonik karıştırma işleminin hBN parçacıklarının kompozit film içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağladığı ve topaklanmalarını giderdiği net bir şekilde görülmektedir.

Saf nikelin sertlik değeri 200 Hv civarlarında ölçülürken, yapıya bor elementinin alaşımlanması ve hBN takviyesiyle birlikte sertlikte artış olmuş ve elde edilen kompozit kaplamaların sertliği 650 Hv (20 g/l hBN banyo içerikli numunede) civarlarına kadar yükselmiştir. Ni-B alaşımının sertliği ise 730 Hv civarlarında ölçülmüştür. hBN takviyesi Ni-B alaşımının sertliğinin bir miktar düşmesine neden olmuştur ama aynı zamanda daha tok bir malzeme olmasını da sağlamıştır. Ni-B alaşımı içindeki bor miktarı arttıkça malzeme aşırı kırılgan bir hale gelmektedir. hBN takviyesi ise sertliği çok fazla düşürmeden bu kırılganlığı azaltarak olumlu bir etki yapmaktadır.

Yüzey pürüzlülük ölçümleri incelendiğinde hBN takviyesiyle birlikte yüzey pürüzlülüğünün azaldığı ve yüzeyin daha kompakt ve düz hale geldiği görülmektedir. Saf nikelin yüzey pürüzlülük değeri Ra 0,72 μm 'den hBN takviyesiyle 0,29 μm değerine düşmüş ve hBN konsantrasyon artışıyla birlikte bu değer yatay bir seyir izlemiştir.

Elde edilen bütün Ni-B/hBN kompozit numuneler, korozyon dayanımı açısından saf nikel ve Ni-B alaşımına göre daha iyi durumdadır. Kendi aralarında ise en iyi korozyon performansını 10 g/l hBN banyo içerikli numune göstermiştir. Daha sonra sırasıyla 15, 20 ve 5 g/l hBN banyo içerikli numuneler gelmektedir. Saf nikel ise Ni-B alaşımına göre daha iyi korozyon direncine sahiptir. Ayrıca surfaktant katkısı ve ultrasonik karıştırma işleminin korozyon üzerine etkileri incelenmiş ve her ikisinin de korozyon dayanımını daha üst seviyelere taşıdığı anlaşılmıştır.

Ni-B/hBN kompozit kaplamalarıyla ilgili bu çalışma ilerde dahada genişletilebilir ve farklı üretim parametrelerinin kaplama özelliklerine etkisi araştırılabilir. Daha fazla operasyon şartları değiştirilerek daha iyi özelliklere sahip kaplamalar için optimum koşullar elde edilmeye çalışılabilir. Ayrıca endüstriyel uygulamalar açısından bu kaplamaların yüksek sıcaklık aşınma dirençleri araştırılabilir. Daha farklı analiz metotları kullanılarak bu üstün özellikli kompozit kaplamaların yeni özellikleri keşfedilebilir.

KAYNAKLAR

- Addemir, O.**, 2001, İleri Teknoloji Malzemelerinde Bor Türevleri Türkiye Borat Yatakları, Workshop, İTÜ Maden Fakültesi.
- Akdogan G.**, Stolarski T. A., Tobe S., 2002, Wear of metal/PTFE coatings in rolling line contact, *Journal of Materials Science*, 37, 5013.
- Alanyalıoğlu, M.**, 2006, S, Se ve Te'ün Potansiyel Altı Depozisyonu ve Pbs, Pbse ve Pbte'ün Yeni Bir Lektrodepozisyon Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Alexandridou S.**, Kiparissides C., Fransaer J., Celis J. P., 1995, On the Synthesis of Oil-Containing Microcapsules and their Electrolytic Codeposition, *Surface and Coatings Technology*, 71(3), 267.
- Altun, F.**, 2005, "Bor", *BOREN Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü*, Ankara.
- Anonim**, 2016, <http://www.kcjplating.com/nickel-boron-plating/>, Erişim:12.07.2016.
- Arai S.**, Kasai S., Shohji I., 2009, Boron particle composite plating with Ni-B alloy matrix, *Journal of Electrochemical Society*, 157(2), 119-125.
- Aquesse G. H. L.**, 1951, Belçika Patenti, 2571772.
- ASM**, 2001, Introduction to surface engineering for corrosion and wear resistance. ASM [Chapter1:11].
- Aydoğdu, A.**, Sevinç N., 2003, Carbothermic formation of boron nitride, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 3153-3161.
- Banovic S. W.**, Barmak K., Marder A. R., 1999, Characterization of Single and Discretely-Stepped Electro-Composite Coatings of Nickel-Alumina", *Journal of Materials Science*, 34, 3203.
- Bakhit B.**, Akbari A., Nasirpouri F., Hosseini M. G., 2014, Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co-SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique, *Applied Surface Science*, 307, 351-359.

- Bazzard R.**, Boden P. J., 1972, Nickel-Chromium Alloys by Co-deposition: Part 1- Co-deposition of Chromium Particles in a Nickel Matrix", Transactions of the Institute of Metal Finishing, 50, 63.
- Bekish Y. N.**, Poznyak S. K., Tsybulskaya L. S., Gaevskaya T. V., 2009, Electrodeposited Ni-B alloy coatings; Structure, corrosion resistance and mechanical properties, Electrochimica Acta, 55, 2223-2231.
- Bello I.**, Chong Y. M., Leung K. M., Chan C. Y., Ma K. L., Zhang W. J., Lee S. T., Layyous A., 2005, 'Cubic boron nitride films for industrial applications', Diamond Related Materials, 14, 1784-1790.
- Benea L.**, Bonora P. L., Borello A., Martelli S., Wenger F., Pointhiaux P., Galland J., 2001, Composite Electrodeposition to Obtain Nanostructured Coatings, Journal of the Electrochemical Society, 148 (7), C461.
- Berkh O.**, Eskin S., Berner A., Zahavi J., 1995, Electrochemical Cr-Ni- Al_2O_3 Composite Coatings Part I: Some Aspects of the Co-deposition Process, Plating and Surface Finishing, 82(1), 54.
- Bockris J. O'M.**, Reddy A. K. N., "Modern Electrochemistry – An Introduction to an Interdisciplinary Area", Editors, Plenum/Rosetta.
- Bonino J. P.**, Loubiere S., Rousset D A., 1998, Reactivity and Codeposition of Co_3O_4 Powders with Nickel in a Watts Bath", Journal of Applied Electrochemistry, 28, 1277.
- Brandes E. A.**, Goldthorpe D., 1967, Electro-codeposition of Cermets, Metallurgica, 76, 195.
- Buelens C.**, Celis J. P., Roos J. R., 1983, Electrochemical Aspects of the Co-deposition of Gold and Copper with Inert Particles", Journal of Applied Electrochemistry, 13(4), 541.
- Chao-Qun, L.**, Xin-Hai L., 2007, Nickel electrodeposition from novel citrate bath, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 17(6), 1300-1306.
- Cardinal M.F.**, Castro P.A., Liang H., Williams F.J., 2009, Characterization and frictional behavior of nanostructured Ni-W-MoS₂ composite coatings, Surface&Coatings Technology, 204, 85-90.

- Celis J. P.,** Roos J. R., 1977, Kinetics of the Deposition of Alumina Particles from Copper Sulfate Plating Baths", Journal of the Electrochemical Society, 124(10), 1508.
- Celis J. P.,** Roos J. R., 1982, "Electrolytic and Electroless Composite Coatings", Reviews in Coatings and Corosion, 5(1-4).
- Celis J. P.,** Roos J. R., Buelens C., Fransaer J., 1991, Mechanism of electrolytic Composite Plating: Survey and Trends, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 69 (4), 133.
- Chang Y. S.,** Lee J. Y., 1998, Wear Resistant Nickel Composite Coating from Bright Nickel Baths with Suspended Very Low Concentration Alumina, Materials Chemistry and Physics, 20, 309.
- Chen E. S.,** Lakshminarayanan G. R., Sautter F. K., 1971, The Codeposition of Alumina and Titania with Copper, Metallurgical Transactions, 2, 937.
- Cullity B. D.,** Stock, S. R., 2001, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Ed., Prentice-Hall Inc., 514.
- Dasarathy H.,** Riley C., Coble H. D., Lacefield W. R., Maybee G., 1996, Hydroxyapatite/Metal Composite Coatings Formed by Electrodeposition, Journal of Biomedical Materials Research, 31, 81.
- Davies C. W.,** "Electrochemistry", Newnes International Monographs On Corrosion Science And Technology, General Editor, L. L. Shreir, Ph. D. (Lond.), F. R. I. C., F. I. M.
- Devlet Planlama Teşkilatı,** 2001, "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt II (Bor Tuzları – Trona - Kaya Tuzu - Sodyum Sülfat - Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu", **DPT: 2608 - ÖİK: 619**, Ankara.
- Dini J. W.,** 1993, "Electrodeposition-The Materials Science of Coatings and Substrates", Editor, Noyes Publications, New Jersey.
- Donakowski W. A.,** Morgan J. R., 1928, Zinc/Graphite -A Potential Substitute for Anti-Galling Cadmium, Plating and Surface Finishing, 315.
- Ehrhardt J.,** 1985, Composite Electroplating Using the Brush Technique, Industrial and Engineering Chemistry - Product Research and Development, 24(4), pge. 575.

- Eraslan S.**, 2016, <http://www.ippcm.com/Haber/Akimsiz-Nikel-Kaplamalar.html>, Erişim Tarihi:12.07.2016.
- Erbil M.**, 2012, Korozyon : İlkeler-Önlemler, Korozyon derneği yayını, Ankara.
- Erler F.**, Jakob C., Romanus H., Spiess L., Wielage B., Lampke T., Steinhäuser S., 2003, Interface Behaviour in Nickel Composite Coatings with Nano-Particles of Oxidic Ceramic, *Electrochimica Acta*, 48, 3063.
- Ertuğ B.**, 2013, Powder Preparation, Properties and Industrial Applications of Hexagonal Boron Nitride, Intech, chapter 2, 33-55.
- Ettel V. A.**, Warren I. H., 1984, "Fundamentals, Practice and Control in Electrodeposition - An `Overview", Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition, Editor, Elsevier, Amsterdam.
- Faure C.**, Ravaine S., Argoul F., 2000, "Electrochemical Co-deposition of Multi lamellar Vesicles in an Inorganic Matrix", *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2), pge. 575.
- Fink C. G.**, Prince J. D., 1928, "The Co-deposition of Copper and Graphite", *Transactions of The American Electrochemical Society*, 54, pge. 315.
- Fontenay F.**, Moller P., Andersen L. B., 2000, Corrosion Resistance and Microstructure of Electrolytic Zinc Composite Coatings, *Proceedings of American Electroplaters and Surface Finishers Conference*, Chicago, USA.
- Foster J.**, Cameron B., 1976, The Effect of Current Density and Agitation on the Formation of Electrodeposited Composite Coatings", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 54, 178.
- Funahashi, T.**, Koitabashi, T., Uchimura, R., Koshida, T., Yoshida, A. Ogasawara, T., 1992, Development and Application of High-Purity Hexagonal BoronNitride (h-BN) Powder, *Kawasaki Steel Giho*, 24, 135-141.
- Hayashi H.**, Izumi S., Tari D I., 1993, Co-deposition of a-Alumina Particles from Acid Copper Sulfate Bath", *Journal of the Electrochemical Society*, 140(2), 362.
- Helle K.**, 1978, Electroplating with Inclusions, *Proceedings 4th International Conference in Organic Coating Science and Technology*, Athens, 241.
- Helle K.**, Opshoor A., 1980, Electroplating with Fluoropolymer Inclusions, *Proceeding of Interfinish'80 - 10th International Congress on Metal Finishing*, 234.
- Helle K.**, Walsh F.C., 1997, *Transaction of the IMF*, 75, 53-58.

- Hiramatsu M.**, Kawasaki H., Nakayama Y., Omi T., 1987, Surface Morphology and Polymer Adhesion of an Electroplated Zinc/Silica Composite, *Plating and Surface Finishing*, 74(7), 48.
- Hirato T.**, Fransaer J., Celis J. P., 2001, Electrolytic Co-deposition of Silica Particles with Alumina from $AlCl_3$ -Dimethylsulfone Electrolytes", *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (4), C280.
- Hoffmann J. E.**, Ernst R. C., 1964, Incra-project No 31.
- Hou K.E.**, Chen Y.C., 2011, Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/ Al_2O_3 composite coatings, *Applied Surface Science*, 257, 6340-6346.
- Hovestad A.**, Janssen L. J. J., 1995, Electrochemical Co-deposition of Inert Particles in a Metallic Matrix", *Journal of Applied Electrochemistry - Reviews in Applied Electrochemistry* 40,25(6), 519.
- Hovestad A.**, Heesen R. J. C. H. L., Janssen L. J. J., 1999, Electrochemical Deposition of Zinc-Polystyrene Composites in the Presence of Surfactants, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29(3), 331.
- Hwang B. J.**, Hwang C. S., 1993, Mechanism of Co-deposition of Silicon Carbide with Electrolytic Cobalt, *Journal of the Electrochemical Society*, 140(4), 979.
- Garcia I.**, Fransaer F., J. P. Celis J. P., 2001, Electrodeposition and Sliding Wear Resistance of Nickel Composite Coatings Containing Micron and Submicron SiC Particles, *Surface and Coating Technology*, 148, 171.
- Garcia-Lecina E.**, Garcia-Urrutia I., Diez J.A., Morgiel J., Indyka P., 2011, A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni- Al_2O_3 nanocomposite coatings, *Surface&Coatings Technology*, 206, 2998-3005.
- Glatter O.**, Klatky O., 1982, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, Inc., 515 s., London.
- Greco V. P.**, Baldauf W., 1968, Electrodeposition of Ni- Al_2O_3 , Ni- TiO_2 and Cr- TiO_2 Dispersion Hardened Alloys, *Plating*, 55, 250.
- Greco V. P.**, 1989, A Review of Fabrication and Properties of Electrocomposites, *Plating and Surface Finishing*, 76(10), 68.
- Guo Z.**, Zhu X., 2003, Studies on Properties and Structure of Electrodeposited RE-Ni-W-B-SiC Composite Coatings, *Materials Science and Engineering*, A363, 325.

- Gyawali G.**, Kim H. S., Tripathi K., Kim T.H., 2014, Fabrication and Characterization of Electrodeposited Ni–SiC–hBN Composite Coatings, *J. Mater. Sci. Technol.*, 30(8), 796-802.
- Gyawali G.**, Lee S.W., 2015, Effect of SiC and hBN codeposition on microstructural and tribological properties of Ni-SiC-hBN composite coatings, *Ceramic Processing Research*, Vol 16, No 2, 213-217.
- Gyftou P.**, Pavlatou E. A., Spyrellis N., Hatzilyberis K. S., 2000, Nickel Matrix Composite Coatings: Application in Textile Machinery and Evaluation of Cotton Products Quality, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 78(6), 223.
- Gyftou P.**, Stroumbouli M., Pavlatou E. A., Spyrellis N., 2002, Electrodeposition of Ni/SiC Composites by Pulse Electrolysis, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 80(3), 88.
- Johnson, D.W.**, 1980, Non-conventional Powder Preparation Techniques, *ACERS Bulletin*, 60, 221-224.
- Kahraman, S.** 2010, ZnO Yarıiletken Yapıların Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay.
- Kanani N.**, 2004, *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier Advanced Technology, Oxford, U.K.
- Kariapper A. M. J.**, Foster J., 1974, Further Studies on the Mechanism of Formation of Electrodeposited Composite Coatings", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 52, 87.
- Kasturibai S.**, Kalaigan G.P., 2014, Characterizations of electrodeposited Ni–CeO₂ nanocomposite coatings, *Materials Chemistry and Physics*, 147, 1042-1048.
- Kedward E. C.**, 1988, Engineering Applications of Electrodeposited Composite Coatings, *Metallurgica*, 55(8), 393.
- Kerr C.**, Barker D., Walsh F., Archer J., 2000, The Electrodeposition of Composite Coatings Based on Metal Matrix-Included Particle Deposits", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 78(5), 171.
- Keunecke M.**, 2006, 'Thick c-BN coating', *Thin Solid Films*, 515, 967–972.
- Koch C.C.**, 2007, Structural nanocrystalline materials: an overview, *J. Mater. Sci.* 42, 1403.

- Kostic, Z.G.**, Stefanovic, P.L., Pavlovic, P.B., Cvetinovic, D.B., Sikmanovic, S.D., 2000, Optimal plasma process routes for boron nitride (BN) powder production from boric acid (H_3BO_3), *Ceramics International*, 26, 165-170.
- Köytepe S.**, Aksoy B., Seçkin T., 2010, Yüksek Isıl Dayanıma Sahip Bor Nitrür Esaslı Poliimid Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, 24. Ulusal Kimya Kong.
- Krishnaveni K.**, Narayanan T.S.N.S., Seshadri S.K., 2005, Electrodeposited Ni-B coatings; Formation and evaluation of hardness and wear resistance, *Materials Chemistry and Physics*, 99, 300-308.
- Krishnaveni K.**, Narayanan T.S.N.S., Seshadri S.K., 2008, Electrodeposited Ni-B- Si_3N_4 composite coating: Preparation and evaluation of its characteristic properties, *J. of Alloys and Compounds*, 466, 412-420.
- Kumashiro Y.**, 2000, *Electric refractory materials*, MarcelDekkerInc. Newyork.
- Landau U.**, Yeager E., Kortan D., 1982, "Plating-New Prospect for an Old Art", *Electrochemistry in Industry, New Directions*, Editors, Plenum Press, New York.
- Landolt D.**, 2002, "Electrodeposition Science and Technology in the Last Quarter of the Twentieth Century", *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (3), 9-20.
- Lee K.H.**, Chang D., Kwon S.C., 2005, Properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-B alloy films, *Electrochimica Acta*, 50, 4538-4543.
- Leon O.A.**, Staia M.H., Hintermann H.E., 2005, Wear mechanism of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings, *Surface&Coatings Technology*, 200, 1825-1829.
- Lindsay J. H.**, Snyder D. D., 1987, "Electrodeposition Technology, Theory and Practice", 87-17, pge. 43, The Electrochemical Society Pennington, NJ.
- Lipp A.**, Schwetz K.A. Hunold K., 1989, Hexagonal boron nitride: fabrication, properties and applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 5, 3-9.
- Low C.T.J.**, Wills R.G.A., Walsh F.C., 2006, Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, *Sur. and Coatings Tech.*, 201, 371-383.
- Lowenheim F. A.**, 1978, "Electroplating", Editor, Mc Graw-Hill, Inc.

- Mathis F.**, Pierragi B., Lavelle B., Criqui B., 1991, Deposition Processes and Characterisation of Ni-SiC Composite Coatings", Automotive Technology and Automation - Proceedings of the 24th ISATA, Florence, Italy, 171.
- Meguro K.**, Ushida T., Hiraoka T., Esumi K., 1987, Effect of Surfactants and Surface Treatment on Aqueous Dispersions of Silicon Carbide, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 89.
- Metzger W.**, 1972, Galvanotechnik, 63 (8), pge. 722.
- Morona R.**, 2006, The Influence of Particle Type and Process Conditions on Electrodeposited Composite Coatings, Dokt. Tezi, Loughborough Üniversitesi.
- Motoyama M.**, Fukunaka Y., Sakka T., Ogota Y.H., 2006, Effect of Surface pH on Electrodeposited Ni Films, Journal of the Electrochemical Society, 153, C502.
- Narayan R.**, Narayan B. H., 1981a, Electrodeposited Composite Coatings, Reviews in Coatings and Corrosion, 4(2), 113.
- Narayan R.**, Narayana B. H., 1981b, Electrodeposited Chromium-Graphite Composite Coatings", Journal of the Electrochemical Society, 128(8), 1704.
- Narayan R.**, Chattopadhy S., 1982, Electrodeposited Cr-Al₂O₃ Composite Coatings, Surface Technology, 16(3), 227.
- Nowak P.**, Socha R. P., Kaisheva M., Celis J. P., Stoinov Z., 2000, Electrochemical Investigation of the Co-deposition of SiC and SiO₂ Particles with Nickel, Journal of Applied Electrochemistry, 30, 429.
- Ogihara H.**, Udagawa K., Saji T., 2011, Effect of boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni-B alloy films, Surface&Coatings Technology, 206, 2933-2940.
- Ogihara H.**, Safuan M., Saji T., 2012, Effect of electrodeposition conditions on hardness of Ni-B/diamond composite films, Surface&Coatings Technology, 212, 180-184.
- Ogihara H.**, Wang H., Saji T., 2014, Electrodeposition of Ni-B/SiC composite films with high hardness and wear resistance, Applied Surface Science, 296, 108-113.
- Özkan S.**, 2011, Elektrokimyasal yöntemle Ni-SiC kompozit kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu, İstanbul üni. FBE YL tezi, İstanbul.

- Öztekin K.**, 2014, Çinko kaplanmış karbon çeliğinin Na-okzalat ve Na-tartarat ortamlarında polianilin ve poli-o-anisidin ile kaplanarak korozyon direncinin geliştirilmesi, MKÜ FBE YL tezi, Hatay.
- Paydar S., Jafari A., Bahrololoom M.E., Mozafari V.**, 2012, Enhancing Ni electroplated matrix through mixed boron nitride-carbide reinforcement, *Vacuum*, 92, 52-57.
- Pekin, Ş.**, 1992, Hegzagonal Bor Nitrür Sentezinde Reaksiyon Hızını Kontrol Eden Aşamalar ve Turbostatik-Hegzagonal Yapı Geçişi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pompei E., Magagnin L., Lecis N., Cavallotti P.L.**, 2008, Electrodeposition of nikel-BN composite coatings, *Electrochimica Acta*, 54, 2571-2574.
- Ramesh Babu G. N. K., Mohammed Yasuf M.**, 1993, Electrodeposition of Nickel-Vanadium Pentoxide Composite and its Corrosion Behaviour, *Materials Chemistry and Physics*, 36, 134.
- Romankiv L. T.**, 1997, "A path: from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS", *Electrochimica Acta*, 42, pge. 2985.
- Roos J. R., Celis J. P., Jelsen J. S.**, 1977, Co-deposition of Alpha- and Gamma-Alumina with Copper from Copper Sulphate Baths, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 55, 113.
- Roos J. R., Celis J.P., Fransaer J., Buelens J.**, 1990, The development of composite plating for advanced materials, *J. Minerals Metals Soc.*, 42, 60-63.
- Sachian A., Blidariu M., Roman E., Raducanu C.**, 1997, Functional Composite Zinc Electrodeposition, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 75(6), 213.
- Safranek W. H.**, 1986, "The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys", 2. ed., page. 1, AESF, Orlando, FL.
- Saksin E. V., Shevyrev A. A., Shkurankov A. V., Bobrovskii L. K., Romanyuk A. V.**, 1995, Properties and Structure of Metal-Fluoroplastic Composite Coatings, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 68(11), 1596.

- Sangeetha S.**, Kalaighan G. P., 2015, Tribological and electrochemical corrosion behavior of Ni–W/BN (hexagonal) nano-composite coatings, *Ceramics International*, volume 41, issue 9, part A, 10415-10424.
- Sautter F. K.**, 1963, Electrodeposition of Dispersion-Hardened Nickel- Al_2O_3 Alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 110(6), 557.
- Shahri Z.**, Allahkaram S.R., 2012, Effect of particles concentration and current density on Co-hBN nanocomposite coatings properties, *Iranian Journal of Materials Science&Engineering*, vol 9, number 4.
- Shahri Z.**, Allahkaram S.R., Zarebidaki A., 2013a, Electrodeposition and characterization of Co–BN(h) nanocomposite coatings, *Applied Surface Science*, 279, 174-181.
- Shahri Z.**, Allahkaram S.R., 2013b, Effect of plating parameters on microstructure and tribological properties of Co–BN(hexagonal) nano composite coatings, *Trans. Of Nonferrous Metals Society of China*, 23, 2929-2938.
- Shakoor R.A.**, Kahraman R., Waware U. S., Wang Y., Gao W., 2014a, Synthesis and properties of electrodeposited Ni–B– CeO_2 composite coatings. *Mater.Des.*, 59:421–9.
- Shakoor R.A.**,Kahraman R.,Waware U.S., Wang Y., Gao W., 2014b, Synthesis and Properties of Electrodeposited Ni-B-Zn Ternary Alloy Coatings, *Int. J. Electrochem. Sci.*,9, 5520.
- Shakoor R.A.**,Kahraman R.,Waware U.S., Wang Y., Gao W., 2014c, Properties of electrodeposited Ni-B- Al_2O_3 composite coatings, *Materials and Design*, 64, 127-135.
- Shakoor R.A.**,Kahraman R.,Waware U.S., Wang Y., Gao W., 2015, Properties of Electrodeposited Ni-B- ZrO_2 Composite Coatings, *Int. J. of Electrochemical Science*, 10, 2110-2119.
- Shrestha N. K.**, Miwa I., Saji T., 2001, Composite Plating of Ni/SiC Using a Cationic Surfactant with Azobenzene Group, *Journal of the Electrochemical Society*, 148(2), C106.

- Simmons M.**, 2002, Doktora Tezi, Loughborough Universitesi, Loughborough.
- Singh V.B.** ve Singh D.K., 2014, An Overview on the Preparation, Characterization and Properties of Electrodeposited-Metal Matrix Nanocomposites. *NanosciTechnol* 1(3): 1-20.
- Sombatsompop N.**, Sukeemith K., Markpin T., Tareelap N., 2004, A New Experimental Apparatus of Electro-Co-deposited System for Ni-WC Composite Coatings", *Materials Science and Engineering A*, 381(1-2), 175.
- Soya V.**, 1987, Electrodeposited Composite Coatings for Protection from High Temperature Corrosion", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 65, 21.
- Stankovic V. D.**, Gojo M., 1996, Electrodeposited Composite Coatings of Copper with Inert, Semiconductive and Conductive Particles", *Surface and Coatings Technology*, 81(2-3), 225.
- Stojak J. L.**, Talbot J. B., 1999, Investigation of Electroco-deposition Using a Rotating Cylinder Electrode", *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (12), 4504.
- Stojack J. L.**, Talbot B., 2001, Effect of Particles on Polarization During Electroco-deposition Using a Rotating Cylinder Electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 559.
- Surviliene S.**, Orlovskaja L., Bikulcius G., Biallozor S., 2001, Effect of MoO₂ and TiO₂ on Electrodeposition and Properties of Chromium Coating, *Surface and Coating Technology*, 137, 230.
- Suzuki Y.**, Wajima M., Asai O., 1986, Cathodic Polarisation Behaviour of Ag-Al₂O₃ Particles, *Journal of the Electrochemical Society*, 133(2), 259.
- Suzuki Y.**, Asai O., 1987, Adsorption Co-deposition Process of Al₂O₃ Particles onto Ag-Al₂O₃ Dispersion Films, *Journal of the Electrochemical Society*, 134(8), 1905.
- Terzieva V.**, Fransaer J., Celis J. P., 2000, Co-deposition of Hydrophilic and Hydrophobic Silica with Copper from Acid Copper Sulphate Baths", *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (1), 198.

- TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası**, 2003, “Bor Raporu”, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, Ankara.
- Tomaszewski T. W.**, Tomaszewski L. C., Brown H., 1963, SatinNickel by Co-deposition of Finely Dispersed Solids, Proceeding of the American Electroplaters Society, 50, 169.
- Tomaszewski T. W.**, Tomaszewski L. C., Brown H., 1991, Codeposition of Finely Dispersed Particles with Metals, Plating, 56, 51.
- Tozar A.**, 2012, Düşük karbonlu çeliğin çevreci ZnNi/Polianilin iletken polimer ile kaplanması ve kaplanan çeliğin korozyon davranışının incelenmesi, YL Lisans Tezi, MKÜ FBE.
- Tripathi M.K.**, Singh D.K., Singh V.B., 2013, Electrodeposition of Ni-Fe/BN nano-composite coatings from a non-aqueous bath and their characterization, Int. J. of Electrochemical Science, 8, 3454-3471.
- Xia F.**, Liu C., Ma C., Chu D., Miao L., 2012, Preparation and corrosion behavior of electrodeposited Ni-TiN composite coatings, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 35, 295-299.
- Xiaozhen L.**, Yifan L., Lingling S., Xiaowen S., 2010, Preparation and performance of electrodeposited Ni-TiB₂-Sm₂O₃ composite coatings, Journal of Rare Earths, Vol 28, p.97.
- Verelest M.**, Bonino J. P., Rousset A., 1991, Electroforming of Metal Matrix Composite: Dispersoid Grain Size Dependence of Thermostructural and Mechanical Properties", Materials Science and Engineering, A135, 51.
- Walsh F.C.**, Leon C.P., 2014, A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology, Transactions of the IMF, 92(2), 83-98.
- Wang Y. Z.**, Wang J. L., Tao H. M., Cheng G. X., Dong Z. H., 1999, Preparation and Characterisation of Cu-MoSi₂ Composite Coatings, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 77(1), 52.

- Wang Y.,** Wang S., Shu X., Gao W. Lu W., Yan B., 2014, Preparation and property of sol-enhanced Ni-B-TiO₂ nano-composite coatings, J. of Alloys and Compounds, 617, 472-478.
- Weimer, A.W.,** 1997, Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Chapman and Hall, London.
- West J. M.,** 1965, "Electrodeposition and Corrosion Processes", Editor, Van Nostrand Reinhold Company, London.
- Williams R. V.,** Martin P. W., 1964, Electrodeposited Composite Coatings, Proceeding Of The 6th International Conference on Electrodeposition and Metal Finishing - Transactions of the Institute of Metal Finishing, 42, 182.
- Yeh S. H.,** Wan C. C., 1994, Co-deposition of SiC Powders with Nickel in a Watts Bath", Journal of Applied Electrochemistry, 24(10), 993.
- Zahavi J.,** Kerbel H., 1982, Properties of Electrodeposited Composite Coatings, Plating and Surface Finishing, 69(1), 76.
- Zahavi J.,** Hazan J.,1983, Electrodeposited Nickel Composite Containing Diamond Particles, Plating and Surface Finishing, 57.
- Zimmeman A. F.,** Palumbo G., Aust K. T., Erb U., 2002, Mechanical Properties of Nickel Silicon Carbide Nanocomposites, Materials Science and Engineering, A328, 137.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Ankara'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Hatay'ın Dörtyol ilçesinde tamamladı. Lise öğrenimini Payas Teknik Lisesi, Makine Bölümü'nde tamamladı. Lisans öğrenimini 1996 yılında başladığı Gazi Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitimi Bölümü, Talaşlı Üretim Öğretmenliği Anabilimdalı'ndan 2000 yılında mezun oldu. 8 yıl Adana Temsa firmasından Arge Uzmanı olarak görev yaptıktan sonra, 2012 yılında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü'nde Öğretim Görevlisi olarak akademik hayatına başladı ve halen bu görevini sürdürmektedir.