

## Ni/TiC NANOKOMPOZİTLERİN BİR KATYONİK DİSPERSANT EŞLİĞİNDE ELEKTRODEPOZİSYON MODELİ

*Damla EROGLU PALA* \*

Alınma: 25.06.2018 ; düzeltme:26.03.2019 ; kabul: 03.04.2019

**Öz:** Ni/TiC nanokompozitlerin elektrodepozisyonu dönen disk elektrot sisteminde, bir katyonik dispersant eşliğinde modellenmiştir. Önerilen mekanizmada, bir TiC nanoparçacık difüzyon tabakası boyunca taşınır, elektrot yüzeyine adsorplanır ve yüzeydeki rezidans süresi büyüyen nikel depozite gömülme süresini geçtiğinde filme inkorpore olur. Dolayısıyla TiC inkorporasyon hızı, parçacığın yüzeydeki rezidans süresi ve yüzeydeki parçacık miktarıyla doğru, parçacığın gömülme süresiyle ise ters orantılı olarak tanımlanmıştır. Modelde rezidans ve gömülme süreleri ise akım yoğunluğu, hidrodinamik koşullar, parçacık boyutu ve dispersant konsantrasyonuna bağlı olarak ifade edilmiştir. Buna istinaden, TiC inkorporasyon hızı ve depozitteki TiC hacim%, dispersant ve TiC elektrolit konsantrasyonları, akım yoğunluğu ve elektrot dönme hızına bağlı olarak öngörülmüştür. Elektrolite eklenen katyonik dispersantın depozitteki TiC miktarını arttırması ise dispersantın TiC nanoparçacıkların yüzeydeki rezidans sürelerini arttırması ile açıklanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Ni/TiC Nanokompozit, Ni/TiC Kodepozisyon Mekanizması, Elektrodepozisyon, Katyonik Dispersant, Elektrokimyasal Modelleme

### Modeling the Electrodeposition of Ni/TiC Nanocomposites in the Presence of a Cationic Dispersant

**Abstract:** The electrodeposition of Ni/TiC nanocomposites on a rotating disk electrode in the presence of a cationic dispersant is modeled. In the proposed mechanism, TiC nanoparticles are transported through the diffusion layer, adsorbed on the electrode surface and incorporated into the growing nickel film if the residence time a particle on the surface exceeds the burial time. Therefore, TiC incorporation rate is proportional to the residence time and the total number of particles on the surface, whereas it is inversely proportional to the burial time. In the model, residence and burial times of a particle are defined as a function of the current density, hydrodynamics, particle size and dispersant concentration. And so, TiC incorporation rate and TiC vol% in the deposit are predicted as a function of TiC and dispersant electrolyte concentrations, current density, and electrode rotation speed. The model proposes that the addition of the dispersant increases the TiC amount in the deposit through increasing the residence time of a particle.

**Keywords:** Ni/TiC Nanocomposites, Ni/TiC Co-deposition Mechanism, Electrodeposition, Cationic Dispersant, Electrochemical Modeling

## 1. GİRİŞ

Metal/seramik parçacık kompozitler, sert seramik parçacıkların ( $Al_2O_3$ , SiC, TiC vb.) metal bir matris (Ni, Co) içinde dağılmasından meydana gelmektedir. Bu kompozitler, aşınma ve sürtünme dayanıklılıkları ve yüksek sertlikleri sebebiyle otomotiv ve hava-uzay sektörlerinde sürtünme-dayanıklı kaplamalarda kullanılmak üzere büyük önem kazanmıştır (Eroglu ve diğ.,

\* Boğaziçi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye 34342  
İletişim Yazarı: Damla Eroglu (eroglud@boun.edu.tr)

2013a). Metal/seramik parçacık elektrodepozisyonu, düşük maliyet ve işletim sıcaklığına sahip olması sebebiyle bu kompozitlerin üretimi için en uygun yöntemlerden biridir (Eroğlu ve diğ., 2013a). Kompozitin mekanik ve tribolojik özelliklerinin geliştirilmesi, depozitteki seramik parçacık miktarı ve eş dağılımına önemli ölçüde bağlıdır (Acet ve Eroğlu, 2018; Eroğlu ve diğ., 2013a; Eroğlu ve diğ., 2013b). Seramik malzemelerin kaplamada eş dağılımı ise ancak parçacıkların elektrolitteki dispersiyonunun iyileştirilmesiyle mümkündür (Acet ve Eroğlu, 2018; Eroğlu ve diğ., 2013a; Eroğlu ve diğ., 2013b). Bu sebeple, seramik parçacıkların elektrolitteki kararlılığının geliştirilmesi ve metalle birlikte kaplanan seramik malzeme miktarının artırılması, iyileştirilmiş kompozit özellikleri için gereken en önemli faktörlerdir (Acet ve Eroğlu, 2018; Eroğlu ve diğ., 2013a; Eroğlu ve diğ., 2013b).

Elektrodepozisyon prosesi ve dolayısıyla depozitteki seramik parçacık miktarı, seramik parçacık özelliklerine (tip, boyut vb.), işletim parametrelerine (akım yoğunluğu, hidrodinamik koşullar vb.) ve elektrolit özelliklerine (parçacık ve dispersant konsantrasyonu vb.) önemli ölçüde bağlıdır (Acet ve Eroğlu, 2018; Eroğlu ve diğ., 2013a; Eroğlu ve diğ., 2013b). Seramik parçacıkların elektrolit konsantrasyonu literatürde en çok çalışılan parametrelerden biridir. Bu çalışmalar, depozitteki seramik parçacık miktarının artan parçacık elektrolit konsantrasyonu ile belli bir noktaya kadar arttığını göstermiştir (Acet ve Eroğlu, 2018; Benea ve Celis, 2016; Eroğlu ve diğ., 2013a; Raja ve diğ., 2014; Singh ve Singh, 2012). Literatürde sıkça çalışılan bir başka parametre de akım yoğunluğudur (Acet ve Eroğlu, 2018; Benea ve Celis, 2016; Benea ve diğ., 2016; Danaila ve diğ., 2016; Eroğlu ve diğ., 2013a; Karbasi ve diğ., 2012; Kartal ve diğ., 2017; Raja ve diğ., 2014; Singh ve Singh, 2012; Singh ve diğ., 2012); fakat akım yoğunluğunun depozitteki parçacık miktarına etkisi parçacık tipi ve boyutu gibi başka parametrelere bağlı olduğundan genel bir sonuca varmak mümkün değildir. Hidrodinamik koşulların da depozitteki seramik miktarına etkisi büyüktür (Acet ve Eroğlu, 2018; Eroğlu ve diğ., 2013a). Literatürdeki çalışmalardan görüldüğü üzere depozitteki parçacık miktarı artan karıştırma hızıyla optimum bir değere kadar artmakta, bu noktadan sonra ise artan karıştırma hızı parçacıkların inkorporasyonunu düşürmektedir. Depozite inkorpore edilen seramik parçacığın boyutu da kompozit özellikleri açısından önemlidir (Acet ve Eroğlu, 2018; Asadi ve diğ., 2010; Yang ve diğ., 2016). Nanoparçacık kompozitlerin mikroparçacık kompozitlere göre üstün mekanik ve tribolojik özellikler gösterdiği belirtilmiştir (Acet ve Eroğlu, 2018; Eroğlu ve diğ., 2013b; Karbasi ve diğ., 2012).

Elektrolite seramik parçacıkların kararlılığının artırılması amacıyla eklenen dispersantın tipi ve konsantrasyonu bu kompozitlerin elektrodepozisyonunda kritik bir rol oynamaktadır (Acet ve Eroğlu, 2018; Eroğlu ve diğ., 2013a; Eroğlu ve diğ., 2013b). Daha önce de belirtildiği gibi, parçacıkların elektrolitteki kararlılığının artırılması, seramik parçacıkların depozite daha fazla miktarda ve eş dağılımlı inkorporasyonunu sağlamaktadır. Vilinska ve diğ. (2014), bir katyonik polimer olan polietilenimin'in (PEI) mikro- ve nano-SiC parçacıklarının elektrolitteki kararlılığının artırılmasında oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Eroğlu ve diğ. (2013a, 2013b) de PEI'nin Ni/SiC elektrodepozisyonuna etkisini araştırmış, bu polimeri kullanarak depozitteki SiC miktarını hem mikro- hem de nanokompozitler için önemli ölçüde arttırmışlardır. Son olarak, Acet ve Eroğlu (2018) PEI'nin Ni/TiC nanokompozitlerin elektrodepozisyonunda da etkili bir dispersant olduğunu göstermiştir.

Metal/seramik parçacık kompozitler arasında en yaygın çalışılan sistem Ni/SiC ve Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'dur. Fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleriyle öne çıkan Ni/TiC kompozitler ise son yıllarda dikkat çekmeye başlamıştır (Acet ve Eroğlu, 2018; Asadi ve diğ., 2010; Benea ve Celis, 2016; Benea ve diğ., 2016; Danaila ve diğ., 2016; Karbasi ve diğ., 2012; Kartal ve diğ., 2017; Raja ve diğ., 2014; Singh ve Singh, 2012; Singh ve diğ., 2012; Yang ve diğ., 2016). Ni/SiC ve Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozitlerinin aksine literatürde Ni/TiC elektrodepozisyonu ile ilgili çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Özellikle de Ni/TiC nanokompozitlerin elektrodepozisyonunu araştıran çalışmalara literatürde az sayıda örnek bulunmaktadır (Acet ve Eroğlu, 2018; Benea ve Celis, 2016; Benea ve diğ., 2016; Danaila ve diğ., 2016; Karbasi ve diğ., 2012; Kartal ve diğ.,

2017; Raja ve diğ., 2014). Asadi ve diğ. (2010), Ni/TiC kompozitlerin Watts banyosunda elektrodepozisyonunu çalışmış ve parçacık boyutunun TiC inkorporasyonuna etkisini incelemiştir. Singh ve Singh (2012) ve Singh ve diğ. (2012), bir organik çözücü olan N-metilformamid kaplama banyosu kullanarak Ni/TiC mikrokompozitleri elde etmiş ve bu kompozitlerin mikrosertlik özelliklerinde iyileşme gözlemlemiştir. Fakat su bazlı olmayan kaplama banyolarının endüstride kullanılması çevresel problemlere yol açabileceğinden su bazlı bir elektrolit olan Watts banyosu tercih edilmektedir. Karbasi ve diğ. (2012), Watts banyosu kullanarak Ni/TiC nanokompozitleri üretmiş ve akım yoğunluğunun parçacık inkorporasyonuna ve depozitin mikrosertliğine etkisini araştırmıştır. Raja ve diğ. (2014) de, Ni/TiC nanokompozitlerin sodyum dodesil sülfat (SDS) dispersantı eşliğinde Watts banyosundan elektrodepozisyonunu çalışmış ve bu nanokompozitlerin nikel kaplamalara göre üstün aşınma dayanımı ve mikrosertlik gösterdiğini bildirmiştir. SDS kullanılması sonucu TiC parçacık aglomerasyonu azalmış ve depozitte eşdağılım sağlanmıştır. Yang ve diğ. (2016) de, SDS dispersantı eşliğinde TiC inkorporasyonunun depozitin aşınma dayanımına etkisini incelemiştir. Danaila ve diğ. (2016), Benea ve diğ. (2016) ve Benea ve Celis (2016) ise Ni/TiC nanokompozitlerin mekanik ve tribolojik özelliklerini detaylı olarak araştırmış ve TiC nanoparçacık inkorporasyonunun depozit özelliklerini iyileştirdiğini bildirmişlerdir. Kartal ve diğ. (2017) puls akımın Ni/TiC nanokompozit elektrodepozisyonu üzerindeki etkisini SDS eşliğinde incelemiştir. Son olarak, Acet ve Eroglu (2018) Ni/TiC nanokompozitlerin elektrodepozisyonunu katyonik bir dispersant olan PEI eşliğinde nanoparçacık ve dispersant elektrolit konsantrasyonları, akım yoğunluğu ve dönen disk elektrot dönme hızına bağlı olarak karakterize etmiş ve elektrolite 125 ppm PEI eklenmesinin nanoparçacıkların çözeltideki dispersiyonunu elektrodepozisyon kinetiğini etkilemeden iyileştirdiğini, depozitteki TiC miktarı ve eşdağılımını önemli ölçüde arttırdığını dolayısıyla da mekanik ve morfolojik özellikleri geliştirdiğini göstermiştir.

Metal/seramik parçacık elektrodepozisyonuyla ilgili birçok deneysel çalışma bulunmasına rağmen, mekanistik çalışmalar oldukça kısıtlıdır (Eroglu ve West, 2013). Literatürde önerilen modeller parçacık inkorporasyonunu (1) elektroforez, (2) mekanik hapsolme, (3) adsorpsiyon veya (4) kütle transferi prensipleriyle açıklamaktadır (Eroglu ve West, 2013). İlk olarak Guglielmi (1972), 2 basamaklı adsorpsiyondan oluşan bir mekanizma önermiştir. İlk basamakta, parçacıklar elektrot yüzeyine tamamen fiziksel bağlarla tersinir olarak adsorplanırlar. Adsorplanan bu parçacıklar süspansiyon ile denge halindedir; bu sebeple denge yüzey kapsama oranı Langmuir izotermiyle ifade edilebilir. İkinci adsorpsiyon basamağında ise elektroforez sonucu parçacıklar depozite tersinmez olarak inkorpore edilir. Guglielmi (1972)'nin modeli seramik parçacık elektrolit konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun parçacık inkorporasyonuna etkisini öngörmekle birlikte hidrodinamik etkileri ve parçacık karakteristiklerini hesaba katmamaktadır. Celis ve Roos (1977), Hwang ve Hwang (1993) ve Bercot ve diğ. (2002) de Guglielmi mekanizmasını baz alan modeller geliştirmişlerdir. Celis ve diğ. (1987) tarafından geliştirilen model ise istatistiksel yaklaşımı kullanmaktadır. Bu model parçacık inkorporasyonunu parçacıkların yüzeylerine adsorplanan iyonların katotta indirgenmesi sonucu tersinmez olarak filme dahil olmaları ile açıklamaktadır. Fransaer ve diğ. (1992) ise dönen disk elektrot sisteminde Brownian olmayan parçacıkların gezinge analizlerini kullanan bir model geliştirmiştir. Bu modelde inkorporasyon hızı elektrot yüzeyindeki bir parçacığa uygulanan kuvvet balansı ile tanımlanmaktadır. Maurin ve Lavanant (1995) da elektrot dönme hızının inkorporasyon hızına etkisini Fransaer ve diğ. (1992) modelini adapte ederek açıklamıştır. Vereecken ve diğ. (2000) ise parçacık inkorporasyonunun konvektif-difüzyon mekanizmasına bağlı olduğu bir model önermiştir. Shao ve diğ. (2002) de Vereecken ve diğ. (2000) mekanizmasını yer çekimi etkisini de katarak modifiye etmiştir.

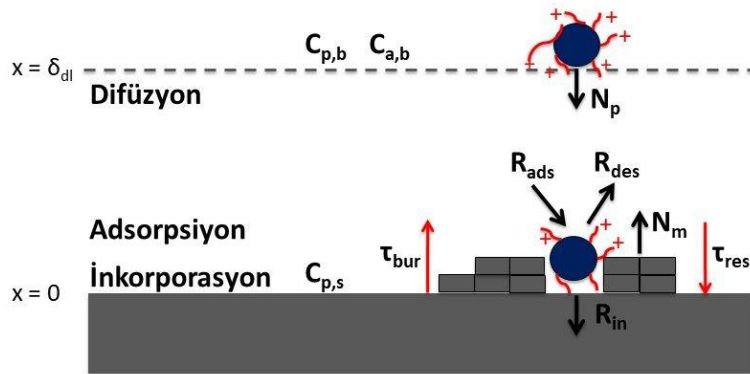
Son olarak, Eroglu ve West (2013) literatürde ilk kez dispersantın inkorporasyon hızına etkisini açıklayan bir model önermiştir. Bahsedilen çalışmada, Ni/SiC elektrodepozisyon mekanizması dönen disk elektrot sisteminde katyonik dispersant PEI eşliğinde modellenmiştir.

Önerilen mekanizma parçacık inkorporasyonunu 3 basamakta açıklamaktadır: (1) parçacıkların elektrot yüzeyine kütle transferi, (2) parçacıkların elektrot yüzeyine adsorplanması ve (3) parçacıkların depozite inkorporasyonu. Ni/SiC elektrodepozisyonu için geliştirdikleri bu modelde SiC parçacıklarının inkorporasyon hızının parçacıkların elektrot yüzeyindeki rezidans süresi ve yüzeydeki parçacık sayısı ile doğru, yükselen Ni filmin içine gömülme süresiyle ise ters orantılı olduğunu önermişlerdir. Modelde rezidans ve gömülme süreleri hidrodinamik koşullar, parçacık boyutu, akım yoğunluğu ve dispersant konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Katyonik dispersant kullanıldığında depozitteki SiC miktarının artmasının, parçacıkların elektrot yüzeyindeki rezidans sürelerinin artmasından kaynaklandığı da bu modelde önerilmiştir.

Literatürde Ni/TiC elektrodepozisyonunu inceleyen mekanistik bir çalışma bulunmamaktadır. Bu sebeple, dispersant konsantrasyonu ve diğer kritik elektrodepozisyon parametrelerinin TiC nanoparçacıkların depozitteki miktarına etkisini kapsayan bir model Ni/TiC elektrodepozisyon literatürü için oldukça önemli olacaktır. Bu araştırmada, Ni/TiC nanokompozitlerin bir katyonik dispersant eşliğinde elektrodepozisyonu modellenerek, parçacık ve dispersant elektrolit konsantrasyonları, akım yoğunluğu ve hidrodinamik koşulların TiC nanoparçacıkların depozite inkorporasyon hızına etkisi açıklanmıştır.

## 2. TEORİK METOT

Bu çalışmada Eroğlu ve West (2013) tarafından Ni/SiC elektrodepozisyonu için geliştirilen model baz alınarak doğru akım (DC) kullanılarak gerçekleştirilen Ni/TiC elektrodepozisyonu, dönen disk elektrot (RDE) sisteminde ve bir katyonik dispersant eşliğinde modellenmiştir. Önerilen mekanizmada TiC nanoparçacıkların depozite inkorporasyonu 3 basamakta açıklanmaktadır: (1) parçacıkların elektrot yüzeyine kütle transferi, (2) parçacıkların elektrot yüzeyine adsorplanması ve (3) parçacıkların depozite inkorporasyonu. Önerilen mekanizma Şekil 1'de Őematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1:

*Ni/TiC elektrodepozisyon mekanizmasının Őematik gösterimi. TiC nanoparçacıklar difüzyon tabakasında gerçekleşen kütle transferi ile elektrot yüzeyine taşınır, yüzeyde adsorplanır ve büyüyen Ni tabakasına gömülerek depozite inkorpore olur. Yüzeydeki nanoparçacığın gömülme ve rezidans süreleri modelde elektrodepozisyon parametrelerine bağlı olarak tanımlanmıştır.*

Önerilen mekanizmanın ilk aşamasında TiC nanoparçacıklar difüzyon tabakası boyunca elektrot yüzeyine taşınır. Parçacıkların yüzeydeki akısı,  $N_p$ , Denklem 1'de gösterilen Ficks kanununa, Nernst difüzyon tabakası (Denklem 2) ve RDE için Levich-difüzyon tabaka kalınlığı (Denklem 3) yerleştirilerek Denklem 4'teki Şekilde ifade edilir.

$$N_p = -D_p \frac{dC_p}{dx} \quad (1)$$

$$N_p = -D_p \frac{(C_{p,b} - C_{p,s})}{\delta_{dl}} \quad (2)$$

$$\delta_{dl} = 1.61 \frac{D_p^{1/3} \nu^{1/6}}{\Omega^{1/2}} \quad (3)$$

$$N_p = -0.621 \nu^{-1/6} D_p^{2/3} \Omega^{1/2} (C_{p,b} - C_{p,s}) \quad (4)$$

Denklemlerde  $N_p$  (mol/cm<sup>2</sup> s) parçacık akısı,  $D_p$  (cm<sup>2</sup>/s) parçacık difüzyon katsayısı,  $C_{p,b}$  ve  $C_{p,s}$  (mol/cm<sup>3</sup>) sırasıyla parçacık yığın ve yüzey konsantrasyonları,  $\delta_{dl}$  (cm) difüzyon tabaka kalınlığı,  $\nu$  (cm<sup>2</sup>/s) kinematik viskozite ve  $\Omega$  (rad/s) RDE elektrot dönme hızıdır.

Brownian oldukları varsayılan parçacıkların elektrolitteki difüzyon katsayıları Stokes-Einstein denklemiyle bulunur (Denklem 5). Tüm denklemlerde parçacık boyutu 25 nm olarak alınmıştır. Muhtemelen, deneysel sistemde aglomerasyondan ötürü parçacık boyutu daha büyük,  $D_p$  ise dolayısıyla daha küçüktür. Modelde elektrolit için ise 50°C'deki suyun fiziksel özellikleri kullanılmıştır. Watts elektrolitinin yüksek iyonik sertliği de parçacıkların gerçekteki  $D_p$ 'sinin daha düşük olmasına sebep olabilir.

$$D_p = \frac{k_b T}{6\pi\mu r_p} \quad (5)$$

Denklemden  $k_b$  (J/K) Boltzmann katsayısı,  $T$  (K) elektrolit sıcaklığı,  $\mu$  (Ns/cm<sup>2</sup>) elektrolit viskozitesi ve  $r_p$  (cm) parçacık yarıçapıdır.

Mekanizmanın ikinci aşamasında, yüzeye ulaşan parçacıklar yüzeye adsorbe edilir. Adsorbe edilen parçacıklar yüzeydeki parçacıklarla denge halindedir. Parçacıkların denge yüzey kapsamı Guglielmi (1972) modelini baz alarak Langmuir izotermiyle Denklem 6'da gösterildiği şekilde parçacık yüzey konsantrasyonuna bağlı olarak ifade edilir.

$$\theta = \frac{K C_{p,s}}{1 + K C_{p,s}} \quad (6)$$

Denklemden  $\theta$  denge yüzey kapsamı,  $K$  (cm<sup>3</sup>/mol) ise Langmuir adsorpsiyon katsayısıdır.

Önerilen mekanizmanın son aşamasında ise yüzeye adsorbe edilen parçacıkların yükselen nikel filmine gömülerek inkorporasyonu gerçekleşir. Bu sebeple, parçacıkların yüzey akısı depozite inkorporasyon hızına eşittir (Denklem 7).

$$R_{inc} = |N_p| \times \frac{par}{mol} \quad (7)$$

Denklemden  $R_{inc}$  (parçacık/cm<sup>2</sup> s) parçacık inkorporasyon hızıdır.  $Par/mol$  (parçacık/mol) ise mol başına düşen TiC nanoparçacık sayısıdır ve TiC moleküler ağırlığını (g/mol) parçacık özkütlesi (g/cm<sup>3</sup>) ve bir parçacığın hacmine (cm<sup>3</sup>/parçacık) bölerek bulunmaktadır.

Modelde elektrot yüzeyine adsorbe edilen bir parçacığın yüzeydeki rezidans süresinin yükselen nikel filmine gömülme süresinden fazla olması durumunda depozite inkorpore olacağı

önerilmiştir. Dolayısıyla modelde parçacık inkorporasyon hızı Denklem 8’de gösterildiği şekilde parçacığın rezidans süresiyle doğru, gömülme süresiyle ise ters orantılı tanımlanmıştır. İnkorporasyon hızı aynı zamanda yüzeydeki parçacık sayısına da bağlı olarak artmaktadır.

$$R_{inc} \propto \tau_{res} \times \frac{1}{\tau_{bur}} \times \theta \times \Gamma \quad (8)$$

Denklemde  $\tau_{res}$  (s) ve  $\tau_{bur}$  (s) sırasıyla parçacık rezidans ve gömülme süreleri,  $\Gamma$  (parçacık/cm<sup>2</sup>) ise yüzey alanı başına düşen toplam parçacık sayısıdır.

Yüzeye adsorbe edilmiş bir nanoparçacığın depozite gömülme süresi  $\tau_{bur}$  parçacığın yarıçapıyla doğru orantılı iken nikel elektrodepozisyon hızıyla ve dolayısıyla akım yoğunluğuyla ters orantılı olmalıdır. Çünkü daha küçük bir parçacığın gömülme süresi daha kısadır. Buna ek olarak, daha yüksek akım yoğunluklarında nikel elektrodepozisyon hızı daha yüksek olduğundan parçacığın yükselen nikel depozite gömülmesi daha az zaman almaktadır. Bu bağlantı Denklem 9’da verilmiştir.

$$\tau_{bur} \propto \frac{r_p}{|i_{Ni}|} \quad (9)$$

Denklemde  $i_{Ni} = i \times CE$ .  $i$  (A/cm<sup>2</sup>) sisteme verilen toplam akım yoğunluğu,  $CE$  ise akım verimliliğidir ve toplam akımın nikel elektrodepozisyonu için kullanılan fraksiyonunu belirtmektedir.

Modelde, nanoparçacığın yüzeydeki rezidans süresi ise deneysel eğilimler baz alınarak tanımlanmıştır. Fransaer ve diğ. (1992) ve Eroğlu ve West (2013) modellerinde detaylı şekilde açıklandığı üzere elektrot yüzeyindeki bir parçacığa kuvvet balansı uygulandığında parçacığın yüzeyde tutunmasını sağlayan hareketsizlik kuvveti elektrot dönme hızına bağlı olarak artmaktadır. Bu sebeple modelde, parçacığın rezidans süresinin elektrot dönme hızıyla lineer olarak arttığı önerilmektedir. Parçacığın rezidans süresinin nikel depozisyon hızına, dolayısıyla akım yoğunluğuna da bağlı olduğu görölmüştür. Bunun sebebi, çok hızlı nikel depozisyonunun adsorbe edilen parçacığı distürbe ederek yüzeydeki rezidans süresini azaltması olarak açıklanabilir. Dolayısıyla,  $\tau_{res}$  Denklem 10’da gösterildiği gibi elektrot dönme hızıyla doğru, akım yoğunluğuyla ise ters orantılı tanımlanmıştır.

$$\tau_{res} \propto (c_1 - |i_{Ni}|)(\Omega + d_1) \quad (10)$$

Denklemde  $c_1$  (A/cm<sup>2</sup>) ve  $d_1$  (rad/s) model katsayılarıdır.

Buna ek olarak, elektrot yüzeyindeki müsait adsorpsiyon mevkileri  $\Gamma$  da parçacık kesit alanına, dolayısıyla parçacık yarıçapına Denklem 11’de gösterildiği şekilde bağlıdır.

$$\Gamma \propto \frac{1}{r_p^2} \quad (11)$$

Sonuç olarak, önerilen modelde nanoparçacıkların depozite inkorporasyon hızı Denklem 12’de gösterilen şekilde parçacık boyutu, akım yoğunluğu, elektrot dönme hızı ve parçacık elektrolit konsantrasyonuna bağlı şekilde tanımlanmıştır.

$$R_{inc} = k_{inc}(c_1 - |i_{Ni}|)(\Omega + d_1) \frac{|i_{Ni}|}{r_p^3} \theta \quad (12)$$

Denklemden  $k_{inc}$  (parçacık  $\text{cm}^5/\text{A}^2$ ) inkorporasyon hız katsayısıdır ve  $\tau_{res}$ ,  $\tau_{bur}$  ve  $I$  denklemlerindeki tüm orantı katsayılarını içermektedir.

Literatürde hidrodinamik koşulların metal/seramik parçacık elektrodepozisyon mekanizmasına etkisini tartışan modellerin çoğunda olduğu gibi önerilen model de RDE sistemi için geliştirilmiştir (Celis ve diğ., 1987; Fransaer ve diğ., 1992; Maurin ve Lavanant, 1995; Vereecken ve diğ., 2000; Shao ve diğ., 2002; Eroglu ve West, 2013). Bunun sebebi, RDE sisteminde hidrodinamik koşulların oldukça iyi tanımlanmış olması ve dolayısıyla karıştırma hızının parçacık yüzey akışı üzerine etkisinin kontrol edilebilmesidir (Denklem 4). RDE'den farklı karıştırma sistemlerinde hidrodinamik koşulların parçacık inkorporasyonuna hızını modellemek oldukça zordur ve genellikle empirik düzeltme faktörleri ile ele alınmaktadır (Berçot ve diğ., 2002). Bu sebeplerden ötürü, geliştirilen model hidrodinamik koşulların parçacık inkorporasyonu üzerindeki etkisini RDE sistemi için öngörmektedir.

Giriş kısmında detaylı olarak açıklandığı üzere literatürde önerilen mekanizmaların önemli bir kısmı elektrolitte parçacık yüzeyine adsorplanan  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının katotta indirgenmesinin inkorporasyon hızına etkisini içermektedir. Burada önerilen model de bu etkiyi dolaylı olarak kapsamaktadır. Guglielmi (1972) modelinde parçacıkların elektrot yüzeyine adsorpsiyonu yüzeylerinde bulunan metal iyonlarına bağlı olarak açıklanmıştır. Dolayısıyla, önerilen modelde parçacık yüzeyindeki  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının parçacık inkorporasyon hızını adsorpsiyon basamağında denge yüzey kapsamı ( $\theta$ ) vasıtasıyla etkileyeceği tartışılabilir (Denklem 6). Bunun yanı sıra, parçacık yüzeyindeki  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının indirgenmesinin parçacığın gömülme süresini kısaltacağı ve buna istinaden inkorporasyon hızını arttıracığı beklenebilir (Denklem 8 ve 9).

Model öngörülerini deneysel verilerle karşılaştırmak için Denklem 13 kullanılarak TiC nanoparçacıkların depozitteki hacim% hesaplanmıştır.

$$\frac{x_v}{100 - x_v} = \frac{|N_p|}{N_m} \left( \frac{MW_p \rho_{Ni}}{MW_{Ni} \rho_p} \right) \quad (13)$$

Denklemden  $x_v$  depozitteki TiC hacim%,  $MW_p$  ve  $MW_{Ni}$  (g/mol) sırasıyla TiC ve nikel moleküler ağırlıkları ve  $\rho_p$  ve  $\rho_{Ni}$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) ise sırasıyla TiC ve nikel özkütledir. Nikel depozisyon hızı  $N_m$  ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$ ) ise Faraday kanunuyla Denklem 14'teki şekilde bulunur.

$$N_m = \frac{|i_{Ni}|}{2F} \quad (14)$$

Modelde kullanılan parametre değerleri Tablo 1'de görülmektedir. Tablo 2'de verilen model katsayıları  $K$ ,  $c_I$ ,  $k_{inc}$  ve  $d_I$  ise bir önceki çalışmamızda elde edilen deneysel verilerin ( $x_v$ 'nin  $\Omega$ 'a bağlı değişimi - Şekil 7, Acet ve Eroglu, 2018) model öngörülerıyla (Denklem 13) karşılaştırılması sonucu belirlenmiştir. Önerilen model, PEI dispersantı içermeyen ( $C_{a,b} = 0$  ppm) ve içeren ( $C_{a,b} = 125$  ppm) iki sistem için karşılaştırılmış ve TiC nanoparçacıkların depozite inkorporasyon hızı ve depozitteki TiC hacim%, akım yoğunluğu, RDE elektrot dönme hızı ve TiC parçacık elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Daha da önemlisi, katyonik dispersantın Ni/TiC elektrodepozisyonu üzerindeki etkisi mekanistik olarak belirlenmiştir.

**Tablo 1. Ni/TiC elektrodepozisyon modelinde kullanılan değerler**

Sıcaklık, $T$ (K)*	323
Viskozite, $\mu$ (Ns/m <sup>2</sup> )	0.000547
Kinematik viskozite, $\nu$ (cm <sup>2</sup> /s)	0.00553
Ni moleküler ağırlığı, $MW_{Ni}$ (g/mol)	58.7
Ni özkütlesi, $\rho_{Ni}$ (g/cm <sup>3</sup> )	8.9
TiC moleküler ağırlığı, $MW_{TiC}$ (g/mol)	59.89
TiC özkütlesi, $\rho_{TiC}$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.93
TiC yarıçapı, $r_p$ (cm)*	$25 \times 10^{-7}$
TiC difüzyon katsayısı, $D_p$ (cm <sup>2</sup> /s)	$1.73 \times 10^{-7}$
Mol başına düşen TiC parçacık sayısı, $par/mol$ (parçacık/mol)	$1.86 \times 10^{17}$
TiC elektrolit konsantrasyonu, $C_{p,b}$ (g/mol)*	5
RDE elektrot dönme hızı, $\Omega$ (rpm)*	100
Akım yoğunluğu, $i$ (mA/cm <sup>2</sup> )*	-50
Akım verimliliği, $CE$	0.95
PEI elektrolit konsantrasyonu, $C_{a,b}$ (ppm)*	0 veya 125

\*Acet ve Eroğlu (2018) çalışmasında Ni/TiC nanokompozitlerin elektrodepozisyonunda kullanılan deneysel parametreler

**Tablo 2. Ni/TiC elektrodepozisyon model katsayıları**

	$C_{a,b} = 0$ ppm	$C_{a,b} = 125$ ppm
$K$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$10^5$	$10^5$
$k_{inc}$ (parçacık cm <sup>5</sup> /A <sup>2</sup> )	$8.7 \times 10^{-9}$	$8.7 \times 10^{-9}$
$c_I$ (A/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2
$d_I$ (rad/s)	45	200

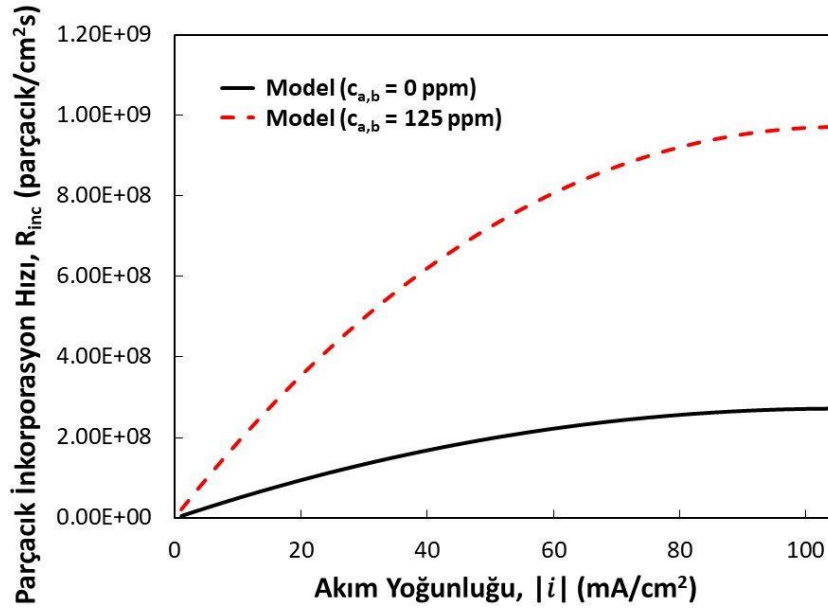
### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

İlk olarak, akım yoğunluğunun TiC nanoparçacıkların inkorporasyon hızı ve depozitteki hacim%'ne etkisi sırasıyla Şekil 2 ve 3'te gösterildiği üzere incelenmiştir.

Şekil 2'de görüldüğü üzere, model parçacık inkorporasyon hızının akım yoğunluğuyla arttığını öngörmektedir. Bu artış düşük akım yoğunluklarında bir hayli belirginken artan akım



yoğunluklarında önemini kaybetmektedir. Akım yoğunluğunun inkorporasyon hızı üzerindeki lineer olmayan bu etkisi, modelde hem gömülme hem de rezidans sürelerini etkilemesiyle açıklanabilir (Denklem 9 ve 10). Ancak,  $c_l = 200 \text{ mA/cm}^2$  model katsayısından da anlaşılacağı üzere, akım yoğunluğunun gömülme süresi üzerindeki etkisi rezidans süresi üzerindeki etkisine kıyasla çok daha belirgindir. Buna ek olarak, sisteme PEI eklenmesiyle inkorporasyon hızının bütün akım yoğunlukları için arttığı sonucuna varılabilir. Tablo 2 incelendiğinde bu artışın modelde  $d_l$  katsayısındaki artıştan ötürü olduğu görülmektedir. Sonuç olarak modelde dispersantın inkorporasyon hızını artırmasının parçacığın yüzeydeki rezidans süresini arttırmasına bağlı olduğu önerilmektedir. Parçacık yüzeyine adsorplanan dispersant, parçacığın elektrot yüzeyine daha sıkıca tutunmasına yol açarak, parçacığın rezidans süresinin artmasına sebep olabilir. Bu etki, modelde  $d_l$  katsayısındaki artış ile ifade edilmektedir.



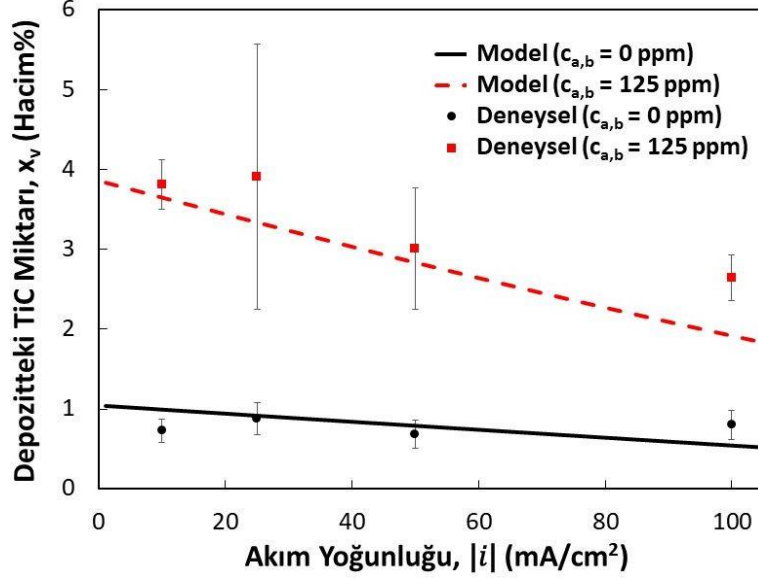
Şekil 2:

TiC nanoparçacıkların depozite inkorporasyon hızının akım yoğunluğuna bağlı değişimi. Tüm sonuçlar 5 g/L TiC elektrolit konsantrasyonu ve 100 rpm RDE dönme hızı için hesaplanmıştır.

TiC nanoparçacıkların depozitteki miktarı ise akım yoğunluğu ile lineer olarak azalmaktadır (Şekil 3). Bu eğilimin sebebi artan akım yoğunluğunun aynı zamanda nikel depozisyon hızını da arttırması olarak açıklanabilir. Yüksek akım yoğunluklarında, nikel depozisyon hızındaki artışın  $R_{inc}$ 'teki artıştan fazla olması sebebiyle depozitteki parçacık fraksiyonu azalmaktadır (Denklem 13). Şekilden görüldüğü üzere, model deneysel sonuçları başarıyla öngörebilmektedir.

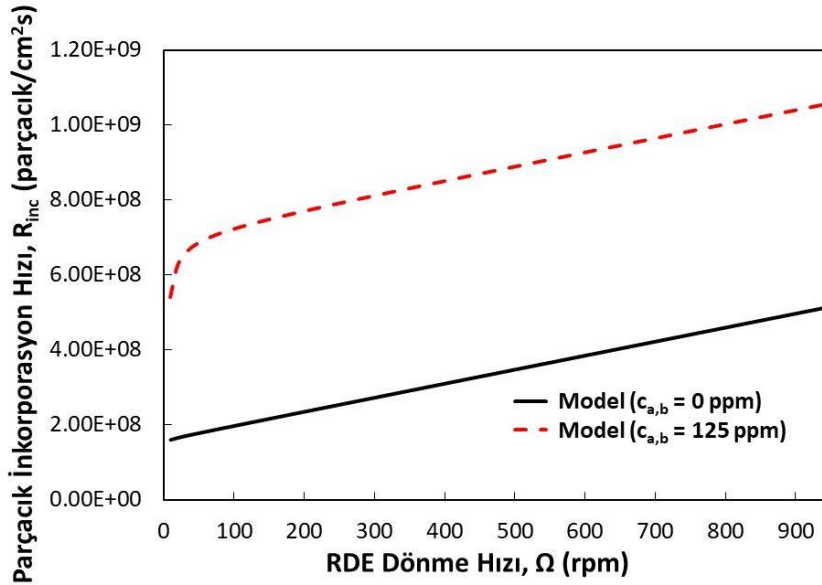
RDE dönme hızının TiC nanoparçacıkların depozite inkorporasyon hızına etkisi Şekil 4'te görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere  $R_{inc}$  RDE dönme hızıyla lineer olarak artmaktadır. Modelde RDE dönme hızı hem parçacıkların rezidans sürelerini (Denklem 10) hem de kütle taşınımından ötürü parçacık yüzey konsantrasyonunu (Denklem 4) arttırmaktadır. Düşük RDE dönme hızlarında şekilde görülen lineer olmayan eğilim, düşük hızlarda iki etkinin birden önemli olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük dönme hızları dışında ise kütle transferi limitasyonları önemini kaybettiğinden  $\Omega$ 'nın rezidans süresi üzerindeki etkisi dominanttır; bu sebeple doğrusal bir artış görülmektedir. PEI'nın  $R_{inc}$  üzerindeki etkisi incelendiğinde, yukarıda tartışıldığı gibi  $d_l$ 'deki, dolayısıyla parçacık rezidans süresindeki artışın inkorporasyondaki bu iyileşmeye sebep olduğu sonucuna varılmaktadır. Dispersant içeren sistemde  $d_l$ 'in yüksek

olması katyonik dispersantın bulunduğu durumda parçacık rezidans süresinin RDE dönme hızına daha az duyarlı olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 3:

TiC nanoparçacıkların depozitteki miktarının akım yoğunluğuna bağlı değişimi. Tüm sonuçlar 5 g/L TiC elektrolit konsantrasyonu ve 100 rpm RDE dönme hızı için hesaplanmıştır.

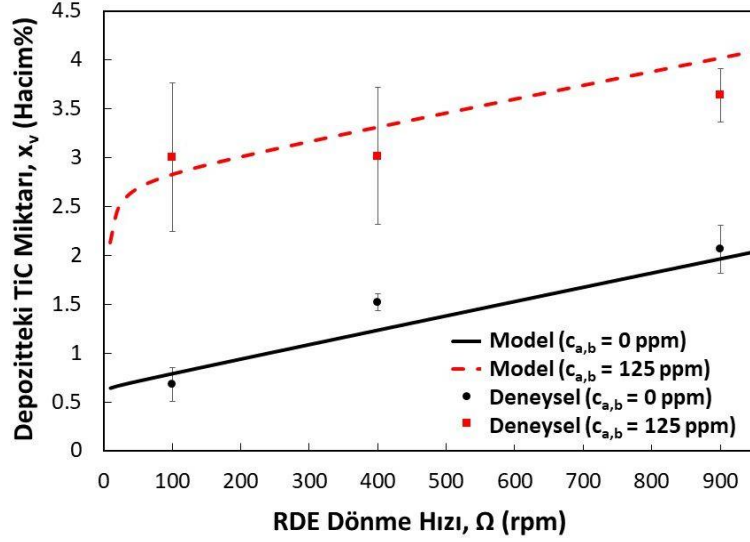


Şekil 4:

RDE dönme hızının TiC nanoparçacıkların depozite inkorporasyon hızına etkisi. Tüm sonuçlar 5 g/L TiC elektrolit konsantrasyonu ve -50 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için hesaplanmıştır.

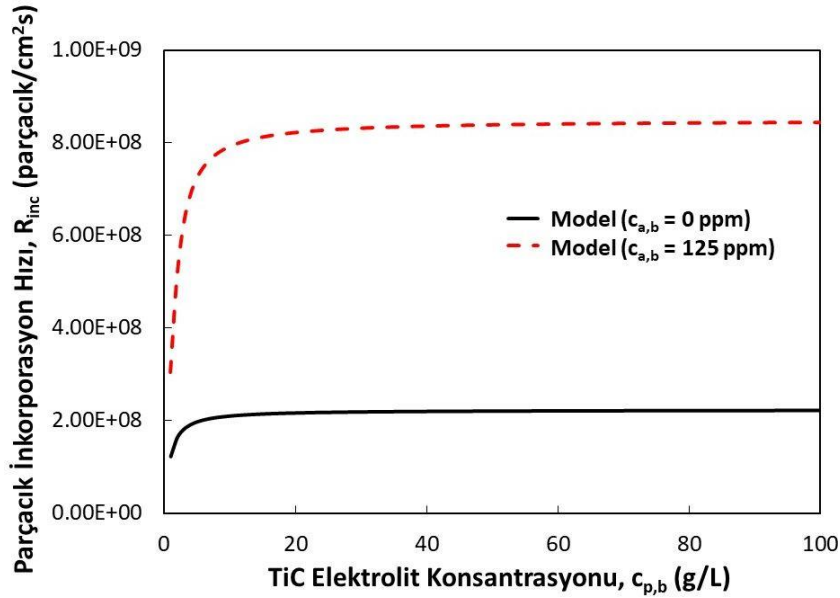
Şekil 5'te görüldüğu üzere, depozitteki TiC miktarı da RDE dönme hızına lineer olarak bağlıdır. Şekil 4 için yapılan tüm tartışmalar bu şekil için de geçerlidir. Model öngörülerıyla deneysel verilerin oldukça uyumlu olduğu görülebilir. Burada belirtilmelidir ki, önerilen model

elektrot yüzeyindeki parçacık üzerindeki normal kuvvetin kayma kuvvetinden yüksek olduğu durumlar için geçerlidir. Çok yüksek RDE dönme hızlarında artan kayma kuvveti yüzeye adsorplanmış parçacıkları savurarak inkorporasyon hızını azaltabilir. Bu etki önerilen modelde dahil edilmemiştir.



Şekil 5:

RDE dönme hızının TiC nanoparçacıkların depozitteki miktarına etkisi. Tüm sonuçlar 5 g/L TiC elektrolit konsantrasyonu ve  $-50 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu için hesaplanmıştır.

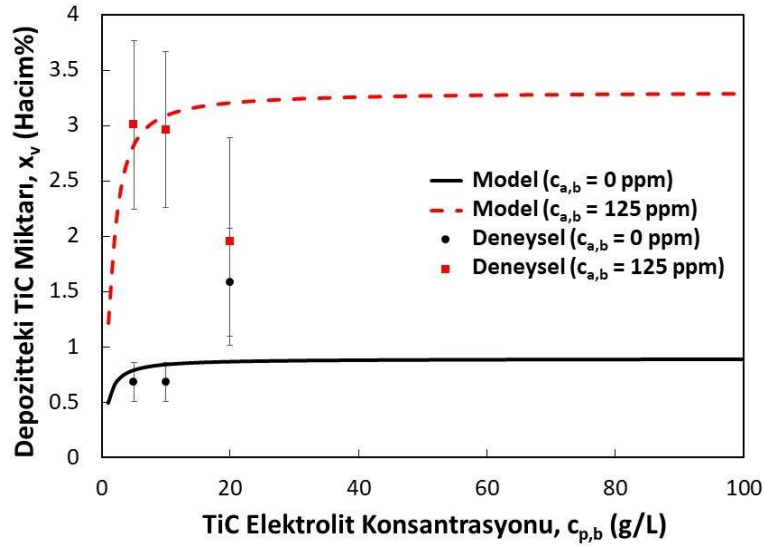


Şekil 6:

TiC elektrolit konsantrasyonunun nanoparçacıkların depozite inkorporasyon hızına etkisi. Tüm sonuçlar  $-50 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu ve 100 rpm RDE dönme hızı için hesaplanmıştır.

Önerilen model kullanılarak Şekil 6 ve 7'de gösterildiği üzere TiC elektrolit konsantrasyonunun inkorporasyon hızı ve depozitteki TiC hacim%'ne etkisi incelenmiştir. Model TiC elektrolit konsantrasyonunun artmasının inkorporasyon hızı ve depozitteki TiC miktarını bir noktaya kadar arttırdığını sonrasında ise çok değiştirmedeğini öngörmektedir. Bu

eğilim modelde parçacık yüzey konsantrasyonun Langmuir izotermiyle tanımlanmasıyla açıklanabilir. Şekil 7’de model öngöröleri deneysel verilerle karşılaştırıldığında modelin saturasyon noktasını doğru olarak tahmin ettiği ancak yüksek TiC parçacık konsantrasyonlarında ciddi farklılıklar gösterdiği görölmektedir. Bunun sebebi, yüksek parçacık konsantrasyonlarında parçacıkların elektrolitteki aglomerasyonunun oldukça artması dolayısıyla deneysel sistemde model tarafından öngörölemeyen değişimlerin yaşanması olabilir. Örneğin parçacık boyutu ve difüzyon katsayısı gibi model parametreleri yüksek parçacık konsantrasyonlarında deneysel sistemden büyük farklılıklar gösterebilir. Buna ek olarak, dispersant içeren sistemde yüksek parçacık konsantrasyonunda dispersant/parçacık oranı ciddi olarak düştüğünden parçacıkların dispersiyonu yeterli derecede sağlanamamış olabilir (Acet ve Eroğlu, 2018); bu da model katsayılarının bu noktalarda farklılık göstermesine yol açabilir.



Şekil 7:

TiC elektrolit konsantrasyonunun nanoparçacıkların depozitteki miktarına etkisi. Tüm sonuçlar  $-50 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu ve  $100 \text{ rpm}$  RDE dönme hızı için hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada katyonik bir dispersant içeren Watts solüsyonunda gerçekleşen Ni/TiC elektrodepozisyonu Eroğlu ve West (2013) tarafından geliştirilen mekanizma baz alınarak modellenmiş ve deneysel verilerle doğrulanmıştır. Görölmektedir ki sisteme dispersant eklenmesi modelde  $d_l$  katsayısını artırarak mekanizmada önerildiği gibi parçacıkların elektrot yüzeyindeki rezidans sürelerini ve dolayısıyla inkorporasyonu ve depozitteki TiC miktarını arttırmaktadır. Dispersant konsantrasyonunun diğer model katsayılarına bir etkisi olmadığı görölmektedir. Bu da dispersantın parçacığın elektrot yüzeyindeki rezidans süresinin hidrodinamik koşullara duyarlılığını etkilediğini, inkorporasyonun akım yoğunluğuna veya gömölme süresine bağlılığına ise bir etkisi olmadığını göstermektedir. Aynı şekilde, adsorpsiyon katsayısı  $K$ 'nın her iki durumda aynı kalması da dispersantın adsorpsiyon dengesini etkilemediğini göstermektedir. Bu sonuçlar Eroğlu ve West (2013)'in Ni/SiC elektrodepozisyonu için elde ettiği sonuçlar ile uyum halindedir; bahsedilen çalışmada da katyonik dispersant, SiC inkorporasyonunu  $d_l$  katsayısındaki artış ile arttırmış,  $K$  veya  $c_l$  katsayılarında bir değişim olmamıştır. Birbirinden farklı iki seramik parçacık için paralel sonuçlara ulaşılmaması önerilen mekanizmanın geçerliliğini vurgulamaktadır.

Son olarak, SiC ve TiC nanoparçacıkların inkorporasyonu arasındaki farklılıklar bu çalışma ile Eroğlu ve West (2013)'in çalışması karşılaştırılarak tartışılabilir. Eroğlu ve West (2013), SiC nanoparçacıkların inkorporasyonu için geliştirdikleri modelde dispersant içermeyen

durumda model katsayılarını  $K = 10^5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $k_{inc} = 4.1 \times 10^{-8} \text{ parçacık cm}^5/\text{A}^2$ ,  $c_I = 0.16 \text{ A/cm}^2$  ve  $d_I = 20 \text{ rad/s}$  olarak belirlemişlerdir. Bu sayılar Tablo 1 ile karşılaştırıldığında görülmektedir ki SiC ve TiC nanoparçacıkların nikel elektroda adsorpsiyon dengeleri benzerdir. İki tür arasındaki en büyük fark ise TiC nanoparçacıkların  $k_{inc}$  katsayısının ve dolayısıyla inkorporasyon hızlarının SiC nanoparçacıklara göre oldukça düşük olmasıdır. Bu literatürdeki deneysel çalışmalar göz önüne alındığında beklenen bir sonuçtur (Acet ve Eroglu, 2018; Eroglu ve diğ., 2013b). Model katsayıları  $c_I$  ve  $d_I$  karşılaştırıldığında ise TiC nanoparçacıkların rezidans sürelerinin akım yoğunluğu ve hidrodinamik koşullara SiC nanoparçacıklara göre daha az duyarlı olduğu sonucuna varılabilir.

#### 4. SONUÇ

Ni/TiC nanokompozitlerin dönen disk elektrot sisteminde, katyonik bir dispersant eşliğinde elektrodepozisyonu 3 basamaklı bir mekanizmayla açıklanmıştır: (1) parçacıkların elektrot yüzeyine kütle transferi, (2) parçacıkların elektrot yüzeyine adsorplanması ve (3) parçacıkların depozite inkorporasyonu. Yüzeydeki nanoparçacığın gömülme ve rezidans süreleri modelde elektrodepozisyon parametrelerine bağlı olarak tanımlanmıştır. Önerilen model nanokompozitteki TiC inkorporasyon hızı ve nanoparçacık miktarını akım yoğunluğu, TiC elektrolit konsantrasyonu ve RDE dönme hızına bağlı olarak başarıyla öngörmüştür. En önemlisi, sisteme eklenen dispersant PEI'nin depozitteki TiC miktarını arttırmasının nanoparçacıkların rezidans sürelerini arttırması sebebiyle olduğu önerilmiş ve Eroglu ve West (2013)'in mekanizması konförmeye edilmiştir. Önerilen model deneysel verilerle doğrulanmıştır.

#### 5. SİMGELER

- $C_{a,b}$  – PEI elektrolit konsantrasyonu (ppm)  
 $C_{p,b}$  – TiC parçacık elektrolit konsantrasyonu ( $\text{mol/cm}^3$ )  
 $C_{p,s}$  – TiC parçacık yüzey konsantrasyonu ( $\text{mol/cm}^3$ )  
 $CE$  – Akım verimliliği (%)  
 $c_I$  – Model katsayısı ( $\text{A/cm}^2$ )  
 $d_I$  – Model katsayısı (rad/s)  
 $D_p$  – TiC parçacık difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  
 $F$  – Faraday katsayısı (C/mol)  
 $i$  – Akım yoğunluğu ( $\text{A/cm}^2$ )  
 $i_{Ni}$  – Ni depozisyon akım yoğunluğu ( $\text{A/cm}^2$ )  
 $K$  – Langmuir adsorpsiyon katsayısı ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )  
 $k_{inc}$  – İnkorporasyon hız katsayısı ( $\text{parçacık cm}^5/\text{A}^2$ )  
 $k_b$  – Boltzmann katsayısı (J/K)  
 $MW_p$  – TiC moleküler ağırlığı (g/mol)  
 $MW_{Ni}$  – Ni moleküler ağırlığı (g/mol)  
 $N_m$  – Ni depozisyon hızı ( $\text{mol/cm}^2 \text{ s}$ )  
 $N_p$  – TiC parçacık akısı ( $\text{mol/cm}^2 \text{ s}$ )  
 $r_p$  – TiC parçacık yarıçapı (cm)  
 $R_{inc}$  – TiC parçacık inkorporasyon hızı ( $\text{parçacık/cm}^2 \text{ s}$ )  
 $R_{ads}$  – Adsorpsiyon hızı ( $\text{parçacık/cm}^2 \text{ s}$ )  
 $R_{des}$  – Desorpsiyon hızı ( $\text{parçacık/cm}^2 \text{ s}$ )  
 $T$  – Elektrolit sıcaklığı (K)  
 $x_v$  – Depozitteki TiC hacim yüzdesi (%)

#### Yunan Harfleri

- $\Gamma$  - Yüzey alanı başına düşen toplam parçacık sayısı ( $\text{parçacık/cm}^2$ )

$\delta_{dl}$  - Difüzyon tabaka kalınlığı (cm)

$\theta$  - Denge yüzey kapsaması

$\mu$  - Elektrolit viskozitesi (N s/cm<sup>2</sup>)

$\nu$  - Elektrolit kinematik viskozitesi (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

$\rho_p$  - TiC özkütlesi (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_{Ni}$  - Ni özkütlesi (g/cm<sup>3</sup>)

$\tau_{res}$  - Rezidans süresi (s)

$\tau_{bur}$  - Gömülme süresi (s)

$\Omega$  - RDE elektrot dönme hızı (rad/s)

## 6. TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK (Proje No: 116C005) tarafından desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

1. Acet, N. ve Eroğlu, D. (2018) Electrodeposition of Ni/TiC Nanocomposites in the Presence of a Cationic Dispersant, *Journal of the Electrochemical Society*, 165(2), D31-D36. doi: 10.1149/2.0451802jes
2. Asadi, A., Zandrahimi, M., Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Saidi, A. ve Seyedalangi, S.M. (2010) New procedure for electrochemical production of Ni-TiC composite powder, *Powder Metallurgy*, 53(1), 47-50. doi: 10.1179/003258909X12502872942570
3. Benea, L. ve Celis, J.P. (2016) Effect of Nano-TiC Dispersed Particles and Electro-Codeposition Parameters on Morphology and Structure of Hybrid Ni/TiC Nanocomposite Layers, *Materials*, 9(4), 269-286. doi:10.3390/ma9040269
4. Benea, L., Ege Caron ve N., Raquet, O. (2016) Tribological behavior of a Ni matrix hybrid nanocomposite reinforced by titanium carbide nanoparticles during electro-codeposition, *RCS Advances*, 6, 59775-59776. doi: 10.1039/C6RA03605H
5. Bercot, P., Pena-Munoz, E. ve Pagetti J. (2002) Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation, *Surface and Coatings Technology*, 157, 282-289. doi: 10.1016/S0257-8972(02)00180-9
6. Celis, J.P. ve Roos, J.R. (1977) Kinetics of the deposition of alumina particles from copper sulfate plating baths, *Journal of the Electrochemical Society*, 124(10), 1508-1511. doi: 10.1149/1.2133102
7. Celis, J.P., Roos, J.R. ve Buelens, C. (1987) A mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix, *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (6), 1402-1408. doi: 10.1149/1.2100680
8. DănaİLă, E., Benea, L., Caron, N. ve Raquet, O. (2016) Titanium Carbide Nanoparticles Reinforcing Nickel Matrix for Improving Nanohardness and Fretting Wear Properties in Wet Conditions, *Metals and Materials International*, 22 (5), 924-934. doi: 10.1007/s12540-016-6090-x
9. Eroğlu, D. ve West, A.C. (2013) Mathematical modeling of Ni/SiC co-deposition in the presence of a cationic dispersant, *Journal of the Electrochemical Society*, 160(9), D354-D360. doi: 10.1149/2.052309jes
10. Eroğlu, D., Vilinska, A., Somasundaran, P. ve West, A.C. (2013a) Effect of a cationic polymer, polyethyleneimine, on Ni/SiC co-deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, 160 (2), D35-D40. doi: 10.1149/2.041302jes

11. Eroglu, D., Vilinska, A., Somasundaran, P. ve West, A.C. (2013b) Use of dispersants to enhance incorporation rate of nano-particles into electrodeposited films, *Electrochimica Acta*, 113, 628-634. doi: 10.1016/j.electacta.2013.09.113
12. Fransaer, J., Celis, J.P. ve Roos, J.R. (1992) Analysis of the electrolytic codeposition of non-Brownian particles with metals, *Journal of the Electrochemical Society*, 139(2), 413-425. doi: 10.1149/1.2069233
13. Guglielmi, N. (1972) Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths, *Journal of the Electrochemical Society*, 119 (8), 1009-1012. doi: 10.1149/1.2404383
14. Hwang, B.J. ve Hwang, C.S. (1993) Mechanism of codeposition of silicon carbide with electrolytic cobalt, *Journal of the Electrochemical Society*, 140(4), 979-984. doi: 10.1149/1.2056239
15. Karbasi, M., Yazdian, N. ve Vahidian, A. (2012) Development of electro-co-deposited Ni-TiC nano-particle reinforced nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, 207, 587-593. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.083
16. Kartal, M., Buyukbayram, I., Alp, A. ve Akbulut, H. (2017) Production of pulse electrodeposited Ni-TiC nanocomposite coatings, *Materials Today: Proceedings*, 4, 6982-6989. doi: 10.1016/j.matpr.2017.07.028
17. Maurin, G. ve Lavanant, A. (1995) Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 1113-1121. doi: 10.1007/BF00242538
18. Raja, M., Ramesh Babu, G.N.K., Maharaja, J. ve Sekar, R. (2014) Electrodeposition and characterisation of Ni-TiC nanocomposite using Watts bath, *Surface Engineering*, 30(10), 697-701. doi: 10.1179/1743294414Y.0000000265
19. Shao, I., Vereecken, P.M., Cammarata, R.C. ve Searson, P.C. (2002) Kinetics of particle codeposition of nanocomposites, *Journal of the Electrochemical Society*, 149(11), C610-C614. doi: 10.1149/1.1514672
20. Singh, D.K. ve Singh, V.B. (2012) Electrodeposition and characterization of Ni-TiC composite using N-methylformamide bath, *Materials Science and Engineering A*, 532, 493-499. doi: 10.1016/j.msea.2011.10.115
21. Singh, D.K., Tripathi, M.K. ve Singh, V.B. (2012) Preparation of Ni-TiC Nanocomposites by Electrolytic Codeposition from a Non Aqueous Bath and Their Characterization, *Journal of the Electrochemical Society*, 159(8), 469-472. doi: 10.1149/2.038208jes
22. Vereecken, P.M., Shao, I. ve Searson, P.C. (2000) Particle codeposition in nanocomposite films, *Journal of the Electrochemical Society*, 147(7), 2572-2575. doi: 10.1149/1.1393570
23. Vilinska, A., Ponnurangam, S., Chernyshova, I. ve Somasundaran, P., Eroglu, D., Martinez, J. ve West, A.C. (2014) Stabilization of Silicon Carbide (SiC) micro- and nanoparticle dispersions in the presence of concentrated electrolyte, *Journal of Colloid Interface Science*, 423, 48-53. doi: 10.1016/j.jcis.2014.02.007
24. Yang, Z., Lu, H., Liu, Z., Yan, X. ve Li, D. (2016) Effect of particle size on the surface activity of TiC-Ni composite coating via the interfacial valence electron localization, *RSC Advances*, 6, 18793-18799. doi: 10.1039/C5RA24371H

