

## Ni-B/TiC Nanokompozit Kaplamaların Korozyon Dayanımlarının Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Yöntemi ile Analizi

Ersin ÜNAL<sup>1</sup> ORCID 0000-0002-3183-9592

Abdulkadir YAŞAR<sup>\*2</sup> ORCID 0000-0002-1548-2386

İsmail Hakkı KARAHAN<sup>3</sup> ORCID 0000-0002-8297-3521

<sup>1</sup>Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Osmaniye

<sup>2</sup>Çukurova Üniversitesi, Ceyhan Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Adana

<sup>3</sup>Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Hatay

Geliş tarihi: 06.02.2023

Kabul tarihi: 28.03.2023

Atıf şekli/ How to cite: ÜNAL, E., YAŞAR, A., KARAHAN, İ.H., (2023). Ni-B/TiC Nanokompozit Kaplamaların Korozyon Dayanımlarının Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Yöntemi ile Analizi. Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Dergisi, 38(1), 115-129.

### Öz

Makine parçaları korozyon ve aşınma gibi malzeme yüzeylerinde hasara neden olan çeşitli etkilere maruz kalmaktadır. Malzeme yüzeylerinin bu zararlı etkilerden korunması için çeşitli ve etkili yöntemler bulunmaktadır. Elektrokimyasal kaplama bu yöntemlerden en çok tercih edilenlerden bir tanesidir. Bu çalışmada, Ni-B alaşımı ana yapısı titanyum karbür (TiC) takviye parçacıkları ile desteklenerek, sanayide kullanımı çok tercih edilen AISI 304 kalite paslanmaz çelik üzerine elektrokimyasal depolama metodu ile kaplanmıştır. Elde edilen bu kaplamaların korozyon dayanımları elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) yöntemi ile analiz edilmiştir. Mukayese yapmak amacıyla paslanmaz çelik altlığın korozyon direncinin yanı sıra, saf nikel ve Ni-B alaşım kaplamalarda üretilmiş ve korozyon direnci incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Ni-B/TiC nanokompozit kaplamaların Nyquist eğrilerinin, paslanmaz çelik, saf nikel ve Ni-B alaşımına göre çok daha kapsayıcı ve geniş görünümlü olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda Bode grafiğindeki nanokompozit kaplamalara ait faz açısı değerleri de yine çok daha yüksek elde edilmiştir. Nyquist eğrilerinin eş değer devre uydurma işlemiyle hesaplanan korozyon direnç değerlerine göre, en iyi korozyon dayanımını 12 g/l TiC banyo parçacık içerikli nano kompozit numune sergilemiştir. Bu numunenin direnç değeri paslanmaz çeliğe göre ~%280, saf nikelde göre ~%235, Ni-B alaşımına göre ise ~%307 civarlarında daha yüksek elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre, Ni-B alaşımını TiC ile takviye etmenin korozyondan korunma açısından son derece etkili olduğu anlaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Ni-B/TiC, Nanokompozit kaplama, Elektrodepolama, EES, Korozyon

\*Sorumlu (Corresponding author) yazar: Abdulkadir YAŞAR, [ayasar@cu.edu.tr](mailto:ayasar@cu.edu.tr)

## **Analysis of Corrosion Resistance of Ni-B/TiC Nanocomposite Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Method**

### **Abstract**

Machine parts are exposed to various effects that cause damage to material surfaces such as corrosion and wear. There are various and effective methods to protect material surfaces from these harmful effects. Electrochemical coating is one of the most preferred methods. In this study, the main structure of the Ni-B alloy was supported by titanium carbide (TiC) reinforcement particles and coated with electrochemical deposition method on AISI 304 quality stainless steel, which is highly preferred in the industry. The corrosion resistance of these obtained coatings was analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. In addition to the corrosion resistance of the stainless steel substrate, pure nickel and Ni-B alloy coatings were produced and the corrosion resistance was investigated for comparison purposes. According to the results obtained, it has been determined that the Nyquist curves of Ni-B/TiC nanocomposite coatings are much more inclusive and broader than stainless steel, pure nickel and Ni-B alloys. At the same time, the phase angle values of the nanocomposite coatings in the Bode plot were also obtained much higher. According to the corrosion resistance values calculated by the equivalent circuit fitting process of the Nyquist curves, the nano-composite sample with 12 g/l TiC bath particle content exhibited the best corrosion resistance. The resistance value of this sample was ~280%, ~235% and ~307% higher than stainless steel, pure nickel, and Ni-B alloy, respectively. According to these results, it was understood that reinforcing the Ni-B alloy with TiC is extremely effective in terms of corrosion protection.

**Keywords:** Ni-B/TiC, Nanocomposite coating, Electrodeposition, EIS, Corrosion

### **1. GİRİŞ**

Endüstriyel alanda kullanılan metal makine parçaları, farklı çalışma koşullarından dolayı sıklıkla zarar görmekte ve dolayısıyla kullanım ömürleri kısalmaktadır. Metalik malzemelerle ilgili temel sorunlardan olan aşınma ve korozyonun sebep olduğu sıkıntılar ciddi ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Örneğin toz metalurjisi vb. yöntemlerle tüm malzemenin özelliklerinin iyileştirilmesi yerine, çoğu problem yüzeyde veya yüzey yakın bölgelerde meydana geldiğinden, metal malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirerek bu sorunu çözmek hem daha ekonomik, hem de daha pratik bir yaklaşımdır. Metalik malzeme yüzeylerinin mukavemetini arttırmak, korozyon ve aşınmaya karşı korumak için elektrikli veya elektriksiz kaplama, fiziksel veya kimyasal buhar biriktirme, yüzey sertleştirme, karbürleme,

nitürleme gibi farklı yüzey iyileştirme işlemleri uygulanabilmektedir. Bu yöntemler arasında kolay işletilmesi, geniş uygulama alanı, düşük maliyeti gibi özelliklerinden dolayı metal parçaların yüzeyinin kaplanması ve hasarlı parçaların tamirinde elektro kaplama tercih edilmektedir [1-4].

Elektrodepolama ile hazırlanan spesifik yapı ve özelliklere sahip nanokompozit kaplamalar son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Bunun nedeni, elektrodepolama yönteminin basitlik, esneklik, kolay kontrol edilebilirlik ve yüksek verimlilik gibi birçok benzersiz avantaja sahip olmasıdır. Ayrıca, elektrodepolama tekniğinin pürüzsüz bir yüzey ve üniform yapı elde edilmesi, nanoyapılı yüzey kaplama ile altlık arasında daha iyi bağ oluşması hususları açısından dikkate değer bir üstünlüğü bulunmaktadır [5-7].

Son yıllarda nikel bazlı kaplamalar endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında Ni-B alaşım kaplama yaklaşık 900 HV gibi yüksek bir sertliğe sahip olduğundan sıklıkla tercih edilmektedir [8]. Ni-B kaplamalar kâğıt, gıda, otomotiv, uzay, petrokimya, nükleer, bilgisayar, elektronik, plastik, tekstil gibi birçok endüstride mekanik bileşenlerin kaplanmasında kullanılmaktadır [9,10]. Ni-B alaşımlı kaplamaları hazırlamak için kullanılan elektrikli ve elektriksiz her iki yöntemde de bor kaynağı olarak dimetilamin boran (DMAB) veya trimetilamin boran (TMAB) kullanılabilir, fakat dimetilamin boran daha yüksek sıcaklıkta ayrışmakta ( $>75^{\circ}\text{C}$ ) ve bu sıcaklıkta elektrikli kaplama çözeltisinin kontrol edilmesi kolay olamamaktadır. TMAB içeren elektrokaplama çözeltisi ise nispeten daha stabil olup elektrikli kaplama yöntemi açısından daha kullanışlı bir bor kaynağıdır [8]. Bununla birlikte, Ni-B alaşım kaplama, elektrikli kaplama işlemi sırasında aşırı iç stres biriktirecek şekilde kaplamada çatlaklara neden olmakta ve bu durum korozyon direncini azaltmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için Ni-B alaşım kaplamalar takviye parçacıklarla desteklenerek kompozit kaplama elde edilebilmekte ve bu çözüm alaşım kaplamaların iç gerilimini etkili bir şekilde azaltabilmekte ve aynı zamanda kaplamanın mekanik özelliklerini iyileştirebilmekte, korozyon ve aşınma direncini artırabilmektedir. Aynı zamanda teknolojiye yeni gelişmelere paralel olarak daha zorlu gereksinimler için parçalardan daha üst düzey başarımlar beklenmektedir [11]. Metal veya alaşımların başarımları sınırlı bir düzeyde kalabilmektedir ve bu özellikler ikinci faz parçacıklarda takviye edilerek daha ileri seviyelere taşınabilmektedir [12,13].

Üstün özellikleri ile tercih edilen bir seramik malzeme olarak TiC, yüksek erime sıcaklığı ( $3150^{\circ}\text{C}$ ), yüksek sertlik ( $3000\text{ kg/mm}^2$ ), üstün ısı ve kimyasal kararlılık, iyi korozyon ve aşınma direnci gibi mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Daha çok yapısal uygulamalarda,

otomobil endüstrilerinde, havacılıkta ve özel kesme aletlerinde vb. kullanılan ikinci faz takviye parçacık malzemesidir. Siyah renkli ve kübik kristal fazlı olup,  $4,93\text{ g/cm}^3$  yoğunluğa sahiptir. Son yıllarda, birçok alanda korozyon ve aşınma direncini geliştirmek için kompozit kaplamalarda takviye parçacık olarak TiC kullanımı tercih edilmektedir [14-17]. Raja ve arkadaşları [18], Ni-TiC nanokompozit kaplamaları Watts tipi nikel banyosunda yumuşak çelik altlık üzerine elektrokimyasal olarak depolamışlar ve elektrokimyasal üretim parametrelerinin etkileri açısından nanokompozit kaplamaların özelliklerini incelemişlerdir. Yazarlar artan TiC içeriği ile birlikte korozyon dayanımının da geliştiğini raporlamışlardır. Choi ve arkadaşları [14], Ni-W/TiC kompozit kaplamalarını elektrodolama metodu ile üretmişler ve banyodaki farklı miktarlardaki TiC parçacık içeriğinin kaplamalar üzerindeki etkilerini analiz etmişlerdir. Yazarlar TiC içerik artışının mikrosertlikte artışa neden olduğunu, bunun yanında aşınma dayanımında da iyileşmeye sebep olduğunu raporlamışlardır. Parçacık takviyesinin yüzey yapısını daha kaba hale getirdiği ve kristal tane boyutunda artışa neden olduğu yazarlar tarafından bildirilmiştir. Li ve Zhang [19], Ni-B alaşımını TiC parçacıkları ile güçlendirdikleri çalışmalarında ultrasonik destekli depolama yapmışlar ve bakır altlık kullanmışlardır. Akım yoğunluğu ve biriktirme süresinin etkilerini araştırmışlar ve takviye ile birlikte ultrasonik destekli depolamanın da katkısıyla korozyon direncinde önemli gelişme olduğunu raporlamışlardır. Dilek ve arkadaşları [20], TiC parçacıkları ile takviye ettikleri Ni-W alaşım anayapılı nanokompozit kaplamaları yumuşak çelik altlık üzerine darbeli elektrodolama yöntemi ile üretmişlerdir. Ni-W/TiC kompozit kaplamaların yüzey yapısı, yapısal, mekanik, tribolojik ve korozyon özelliklerine parçacık miktarının etkilerini irdelemişlerdir. TiC takviyesinin korozyon dayanımında gelişme sağladığını ve bu duruma parçacıkların engelleme etkisinin sebep olduğunu raporlamışlardır.

Bu çalışmada, Ni-B alaşımı nano boyutlu TiC parçacıkları ile takviye edilerek paslanmaz çelik üzerine elektrokimyasal depolama yöntemi ile kaplanmıştır. Elde edilen kaplamaların korozyon direnci farklı TiC banyo parçacık miktarı etkisi üzerinden elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) yöntemi ile incelenmiştir. Bu üstün özelliklere sahip yeni tür nanokompozit kaplamaların zorlu çalışma koşullarında kullanılmak amacıyla hem literatüre hem de ilgili sektörlere önemli katkılar getireceği öngörülmektedir.

## **2. MATERYAL VE METOT**

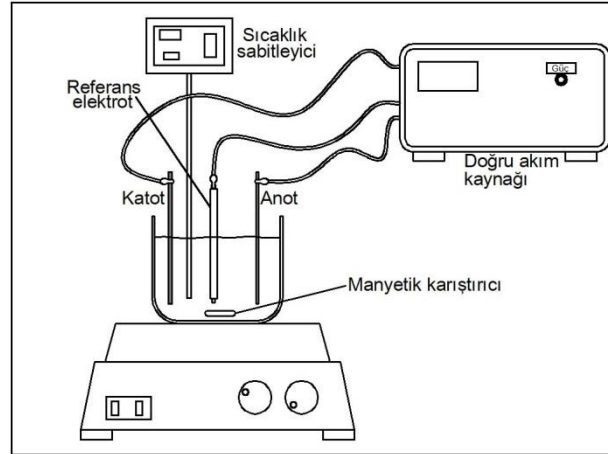
AISI 304 kalite paslanmaz çelik altlık üzerine Ni-B alaşım matrisli ve TiC parçacık takviyeli nanokompozit kaplamalar geleneksel elektrodepolama yöntemiyle biriktirilmiştir. Temel olarak Watts tipi nikel elektroliti kullanılmıştır. Nanokompozit ve alaşım kaplamalar elde edebilmek amacıyla Watts tipi nikel banyosuna gerekli kimyasallar eklenmiştir. Alaşım ana yapı elde edebilmek maksadıyla banyoya bor kaynağı olarak trimetilamin boran kompleksi (TMAB) ilave edilmiştir. Numunelerin hazırlanması esnasında belirli işlemler titiz bir şekilde uygulanmıştır. Önce 0,5 mm kalınlığındaki levha paslanmaz çelik altlıkların depolama yapılacak yüzeyi kalından inceye doğru zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra altlık üzerinde 4 cm<sup>2</sup> alan açıkta kalacak şekilde geriye kalan alan izole edilerek boyanmıştır. Bu işlemden sonra altlık malzemesi önce aseton ile yıkayıp saf su ile durulanmış ve sonra %20 hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde 1-2 dk dağlama işlemine maruz bırakılmıştır. Dağlama işleminden sonra saf su ile durulanıp kurumaya bırakılmıştır. Depolama esnasında elektrolit ortam havasına açıktır ve depolanmaya hazır durumdaki nanokompozit numunelerin üretildiği banyonun rengi tamamiyle siyah görünümündedir. Banyo içerik bilgileri ve depolama işlemi değişkenleri Çizelge 1'de verilmiştir. Bütün depolama işlemlerinde CH Instruments 608E marka ve model elektrokimyasal

analiz cihazı kullanılmıştır. Yüzey aktifleyici madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmış ve depolama esnasında banyo manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılmıştır. Ayrıca depolama işleminden önce hazır durumdaki elektrolit 30 dk süreyle ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılmış, bu sayede olası TiC parçacık topaklanmaları engellenmiştir. Ultrasonik karıştırma işlemi elektrolit sıcaklığında yükselmeye neden olduğundan dolayı, depolama sıcaklığı olan 43 °C civarlarına soğuması için kısa bir süre dinlendirilmiştir. Ultrasonik karıştırma cihazı olarak Hielscher marka UP 200S model cihaz kullanılmıştır. Bu işlem esnasında çevrim değeri 1, genlik değeri ise %70 olarak ayarlanmıştır (~22 kHz) Takviye olarak kullanılan TiC parçacıklarının toz boyutu 500 nm'den daha düşük ölçülerdedir ve farklı miktarlarda elektrolite eklenmiştir. Elektrodepolama işleminde geleneksel üç elektrodlu sistem kullanılmıştır. Katot olarak paslanmaz çelik altlık, anot olarak ise platin tel çubuk kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Depolama işlemi esnasında elektrotlar arasında yaklaşık üçer cm boşluk bırakılmış ve banyoda dikey olarak konumlandırılmışlardır. Elektrodepolama sisteminin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir. Tüm depolama işlemlerinde 50 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu değeri kullanılmış ve pH değeri 4 olarak ayarlanmıştır. Banyonun pH değeri ayarlanırken ihtiyaca göre HCl asit veya sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Depolama süresi 60 dk ile sınırlandırılmıştır.

Kaplamaların korozyon dayanımları elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları 10 mV genlikli AC akımla 100 kHz-10 mHz (10<sup>5</sup>-10<sup>-2</sup> Hz) aralığında gerçekleştirilmiştir. Bütün korozyon deneyleri %3,5 sodyum klorür (NaCl) sulu çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Korozyon analizleri için CH Instruments 608E elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. Nyquist eğrilerinin eşdeğer devre uydurma işlemi Zview (versiyon 2.9c) programı ile gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 1.** Depolama değişkenleri ve banyo içerikleri [21].

Depolama değişkenleri / banyo içerikleri	
Akım yoğunluğu	50 mA/cm <sup>2</sup>
pH değeri	4±0,1
Sıcaklık değeri	43±1 °C
Süre	60 dk
Depolama sırasında manyetik olarak banyo karıştırma hızı	200-300 dev/dk
Depolama öncesi ultrasonik karıştırma	30 dk
Nikel kaynağı: NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O (Nikel sülfat)	240 g/l
Nikel kaynağı: NiCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O (Nikel klorit)	45 g/l
pH düzenleyici: H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (Borik asit)	30 g/l
Bor kaynağı: Trimetilamin boran bileşiği (TMAB)	3 g/l
Takviye parçacık: Titantum karbür tozu (TiC)	0-12 g/l (nano boyutta)
Yüzey aktifleyici: Sodyum dodesil sülfat (SDS)	0,5 g/l (kompozit kaplama için)
Tane küçültücü: Sakarin	2 g/l (kompozit kaplama için)

**Şekil 1.** Elektrokimyasal kaplama sisteminin şematik gösterimi

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

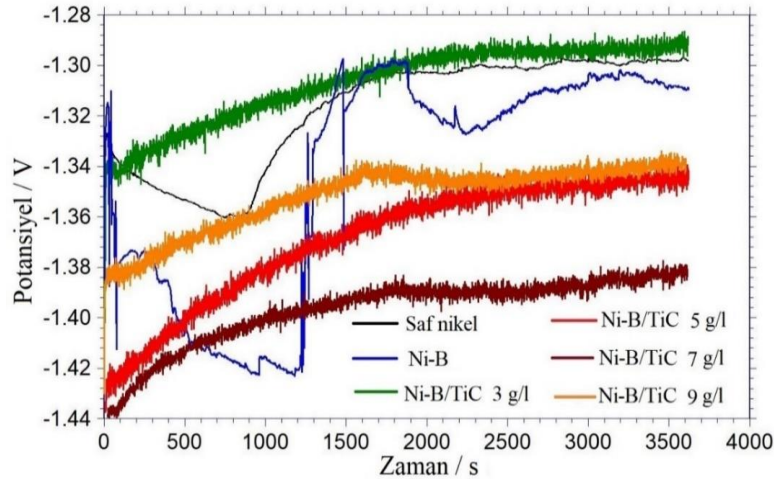
#### 3.1. Kronopotansiyometri Analizi

Kronopotansiyometri tekniği temel olarak elektroda sabit bir akım tatbik edilmesiyle birlikte potansiyel değişiminin zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilebildiği bir yöntemdir. Kaydedilen potansiyel-zaman eğrilerinden, elektrokimyasal sistemin incelenmesi ve yorumlanması mümkün olabilmektedir. Örneğin potansiyel değişiminin zamanla sabit kalması ya da çok fazla salınım yapmaması elde edilen birikimin kararlı olduğunu gösterebilmektedir [22]. Elde ettiğimiz kaplamalarda sabit akım uygulandığından dolayı,

depolama esnasında potansiyel sürekli değişmektedir. Depolama yapmamıza imkân veren elektrokimyasal cihaz, sabit akımı hassas bir şekilde sağlayabilmek için anlık olarak potansiyel değerini düzenlemektedir. Kaplamanın yapıldığı elektrolitin cinsine ve içerdiği bileşenlere göre bu eğriler farklı seyirler izleyebilmektedirler. Depolama zamanı 3600 saniyedir. Şekil 2’de 50 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda farklı TiC banyo miktarlarına sahip banyoların kronopotansiyometri eğrileri verilmiştir. Şekilde karşılaştırma amacıyla saf nikel ve Ni-B alaşımı banyolarının da kronopotansiyometri eğrileri bulunmaktadır. Şekilden görüleceği üzere nanokompozit kaplamaların depolanma potansiyeli saf nikel ve

Ni-B alaşım kaplamalarınınkine göre daha yüksek potansiyel değerlerinde seyretmektedir. Ayrıca saf nikel ve özellikle de Ni-B alaşım banyosunda potansiyel değerlerinde daha yüksek salınım şeklinde voltaj değişimleri görülürken, nanokompozit kaplama banyolarının nispeten daha kararlı ve yatay bir seyir izlediği anlaşılmaktadır. TiC parçacık banyo miktarı artışıyla birlikte, depolanma potansiyelinin artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Nanokompozit kaplamaların üretildiği banyolara ikinci faz parçacıkların eklenmesi neticesinde elektrolitin iletkenliğinin ve elektrik akımına gösterdiği direncin değişmesi muhtemeldir. Bu değişim depolanma potansiyelinin değişmesine neden olmaktadır.

Ayrıca nanokompozit kaplamalarda elektrolit manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırıldığı için, karıştırma işleminin yapılmadığı saf nikel ve Ni-B alaşım kaplamaların üretildiği elektrolitlerin kronopotansiyometri eğrilerinden oldukça farklı bir seyir izlediği, genliği küçük fakat sık salınım hareketleri yaparak ilerlediği görülmektedir. Şekil 2 daha yakından incelendiğinde depolanma potansiyelinin yaklaşık -1,29 V ile -1,39 V arasında değiştiği görülmektedir. Şekilde zamanın ilerlemesi ile birlikte potansiyelin azalmasının sebebinin ise nikel iyonlarının indirgenerek altlık üzerine depolanması neticesinde, elektrolit içinde zamanla azalması sonucu olduğu söylenebilir.



Şekil 2. 50 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda depolanma potansiyeli farklı TiC banyo içeriklerine sahip elektrolitlerin kronopotansiyometri eğrileri

### 3.2. EES Yöntemi ile Korozyon Analizi

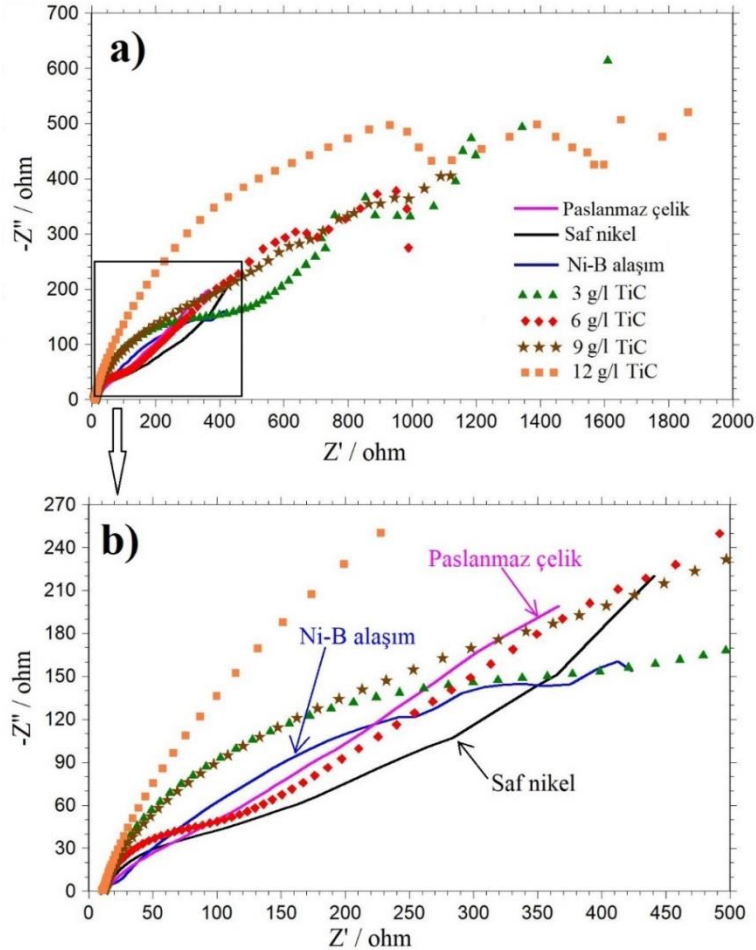
Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES), korozyon davranışlarının analiz edilmesinin yanı sıra, biyoalgılayıcılar, pil ve yakıt hücresi uygulamaları, boya karakterizasyon çalışmaları, algılayıcı imalatı ve fiziksel elektrokimya uygulamaları gibi çok geniş bir yelpazede etkin bir şekilde kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir [22]. EES tekniğini diğer korozyon analizi yöntemlerine göre öne çıkan üstünlüğü geniş frekans aralığında çalışması sayesinde elektrotta meydana gelen tepkimeleri analiz edebilmemizi ve bu tepkimeler hakkında daha fazla ve sağlıklı veri

elde edebilmemize olanak vermesidir. EES tekniğinde elde edilen verilerin yorumlanmasında henüz standart bir model geliştirilememiştir [22, 23]. Bu yöntemde alternatif potansiyel uygulanarak alternatif akım geçişi sağlanmakta ve sürekli yön değiştiren akım sayesinde yüzeyde belirli bir yönde kutuplaşmanın olması engellenmektedir. Doğru akımın geçtiği bir devrede direnç “ohmik direnç (R)” olarak adlandırılmakta, bunun yanında alternatif akımın geçtiği bir devrede ise direnç “empedans (Z)” olarak isimlendirilmektedir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için kaplama/çözelti arayüzeyini

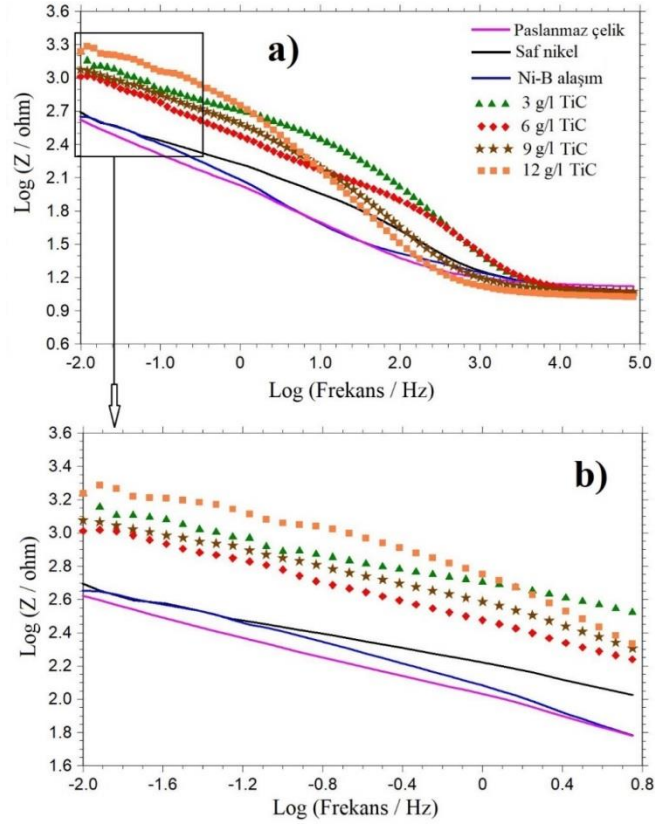
temsilen elektronik bir eşdeğer devrenin tasarlanması gerekmektedir [24].

Şekil 3'de EES yöntemi ile elde edilen Ni-B/TiC nanokompozit kaplamalara ait Nyquist eğrileri TiC parçacık banyo miktarı değişimine göre verilmiştir. Ayrıca, mukayese amacıyla aynı şekile saf nikel, Ni-B alaşım kaplamalar ile paslanmaz çelik altlığa ait eğrilerde birlikte sunulmuştur. Şekil 3'de verilen Nyquist eğrilerinde görüleceği üzere bütün Ni-B/TiC nanokompozit kaplamalar saf nikel ve Ni-B kaplamalar ile paslanmaz çelik altlığa göre oldukça geniş ve daha kapsayıcı bir eğriye sahip olmakla birlikte, sanal eksene daha yakın görünmektedir, yani kapasitif döngünün

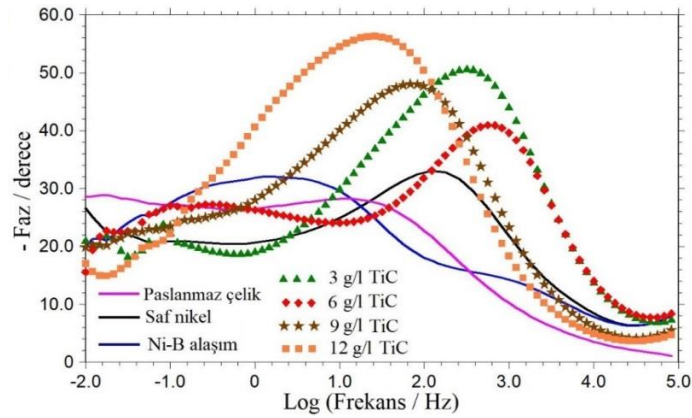
(capacitive loop) daha geniş olduğunu söylemek mümkündür. Bu durumda nanokompozit kaplamaların korozyon dayanımlarının saf nikel ve Ni-B kaplamalar ile paslanmaz çelik altlığa göre çok daha iyi olduklarını ifade edebiliriz. Genel olarak kaplamaların korozyondan koruma mekanizmasının bariyerleme (kapasitif) olduğu ifade edilebilir, yani kaplama sayesinde korozyona neden olan iyonlar altlığa ulaşmamaktadır. Kapasitans karakter, kaplama boyunca korozyona neden olan maddelerin taşınmasını engel olarak kaplamanın koruyucu kabiliyetini geliştirebileceği bilinmektedir. Kapasitif özellik koruyucu kaplamaların kimyasal kararlılığını arttırmaktadır [10, 25].



Şekil 3. Ni-B/TiC nanokompozit, Ni-B alaşım, saf nikel kaplamaların ve paslanmaz çelik altlığın Nyquist eğrileri a) genel, b) yakınlaştırılmış görüntü



Şekil 4. Ni-B/TiC nanokompozit, Ni-B alaşım, saf nikel kaplamaların ve paslanmaz çelik altlığın empedans modülü eğrileri a) genel, b) yakınlaştırılmış görüntü



Şekil 5. Ni-B/TiC nanokompozit, Ni-B alaşım, saf nikel kaplamaların ve paslanmaz çelik altlığın Bode eğrileri

Ni-B/TiC nanokompozit kaplamaların EES işlemlerinde mukayese ettiğimizde bütün çizgelerde sonuçlarına göre korozyon dayanımlarını kendi 12 g/l TiC parçacık banyo miktarına sahip



numunenin en iyi korozyon dayanımına sahip olduğu görülmektedir. 12 g/l TiC parçacık banyo miktarına sahip numune Nyquist eğrilerinde diğer numunelere göre çok daha geniş ve diğerlerini kapsayıcı olarak görünmektedir. Şekil 4'deki empedans modülü eğrileri incelendiğinde düşük frekans bölgesinde en yüksek empedans modülüne sahip 12 g/l TiC parçacık banyo miktarlı numuneyi sırasıyla 3, 9 ve 6 g/l TiC parçacık içerikli numuneler takip etmiştir. Yine şekil 4'de düşük frekans bölgelerinde bütün kompozit kaplamaların saf nikel ve Ni-B kaplamalar ile paslanmaz çelik altlıktan daha yüksek empedans modülü değeriyle korozyon dayanımı açısından çok daha iyi oldukları net bir şekilde görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde nanokompozit kaplamaların artan empedans modülü değerleri, kaplamanın iyi bariyerleme (kapasitif) özellikleri sergilediğinin bir göstergesidir. Korozyon aktivitesi açısından daha dirençli karakterin baskın olduğu yüksek frekans bölgelerinde tüm empedans modülü eğrilerinin birbirlerine çok yaklaştıkları görülmektedir [26]. Şekil 5'deki Bode eğrileri incelendiğinde yine en yüksek faz açısı değerinin 12 g/l TiC parçacık banyo miktarlı numuneye ait olduğu görülmektedir. Bütün nanokompozit numuneler saf nikel ve Ni-B kaplamalar ile paslanmaz çelik altığa göre çok daha yüksek faz açısı değerleri sergilemişlerdir.

Şekil 3 b'de verilen yakınlaştırılmış grafikte saf nikel, Ni-B alaşım ve paslanmaz çelik numunelerin Nyquist eğrileri birbirleri ile mukayese edildiğinde net bir çıkarımda bulunmak pek mümkün görünmemektedir. Fakat şekil 4 b'de verilen yakınlaştırılmış empedans modülü grafiğine paslanmaz çelik numunenin biraz daha düşük direnç değerine sahip olduğu ve benzer durumun şekil 5'deki Bode grafiklerinde de görüldüğünü ifade edebiliriz. Her iki şekilde de Ni-B ve saf nikel kaplamaların korozyon dayanımları benzer görünmektedir.

Çizelge 2'de, Şekil 3'de verilen Nyquist eğrilerinin eşdeğer elektrik devresi uydurma eğrilerinden elde

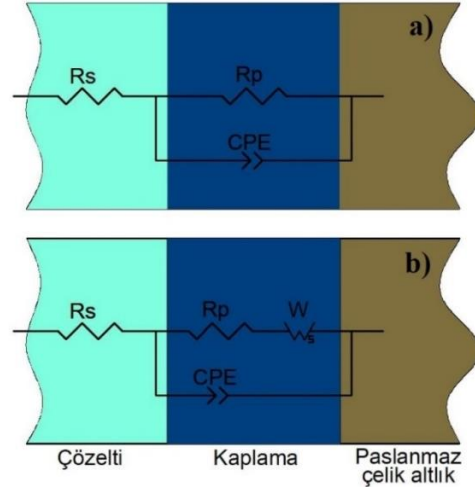
edilmiş veriler sunulmuştur. Nyquist eğrilerinin eşdeğer devre uydurma işlemi Zview (versiyon 2.9c) programı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6'da eğri uydurma işleminde kullanılan elektrik eşdeğer devreler sunulmuştur. Orijinal eğriler ve uydurulmuş eğriler ise şekil 8'de bir arada verilmiştir. Ni-B alaşım hariç diğer eğrilerde b ile gösterilen Warburg empedanslı devre kullanılmıştır, benzer bir eğriye ulaşabilmek için elektrik devresine Warburg empedansı ekleme ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Warburg empedans elemanı, kaplamanın çözelti ile ara yüzeyindeki elektrokimyasal süreçlerin kinetik kontrollü olmasının yanı sıra yayılım kontrolü altında da olduğunu göstermektedir [27]. Warburg elementi, bir elektrokimyasal tepkimede çözeltideki iyonların yayılımını temsil etmektedir. Örneğin, yüksek frekanslarda Warburg empedansı gözlemlenmez, çünkü göç, çalışma frekansından çok daha uzun zaman aralıklarında gerçekleşir ve bu nedenle çözeltideki moleküllerin nispeten yavaş hareketi empedans katkılarında zaman farkına neden olur. Bu nedenle, Warburg katkıları genellikle düşük frekans bölgesinde görülür [28]. Elektrik eşdeğer devresinde "Rs" çözelti direncini, "Rp" ve "W" kaplamanın toplam direncini, CPE ise kaplamaya ait sabit faz elemanını temsil etmektedir. CPE korozyonun meydana geldiği arayüzey veya elektrot geometrisindeki pürüzlülük, gözeneklilik, tepkinirlik, potansiyel ve akım dağılımı gibi etmenlerden dolayı sistemlerin düzgün olmama durumunu telafi etmek için kullanılmaktadır [29]. Çizelge 2'de "Yo" ve "n" CPE kapasitansının büyüklüğünü ve faz üssünü temsil etmektedir ve faz üssü 1 olan kapasitör ideal bir CPE'dir. W-P ise Warburg kısmının eğimini temsil etmektedir. Çizelge 2'deki veriler analiz edildiğinde Rs ile gösterilen çözeltiye ait direncin bütün kaplama numunelerinde benzer değerlerde olduğu göze çarpmaktadır, bu durum korozyon deneylerinin yapıldığı çözeltilerin benzer standartlarda olduğunu göstermektedir [30]. Şekil 7'de aynı zamanda Çizelge 2'de de verilen paslanmaz çelik altlık, saf nikel, Ni-B alaşım ve nanokompozit kaplamaların EES yöntemiyle elde

edilen korozyon dirençleri daha kolay mukayese edebilmek amacıyla çubuk grafik şeklinde de sunulmuştur. Çizelge 2 ve Şekil 7 incelendiğinde  $R_p$  ve  $W$  ile gösterilen kaplamaya ait toplam direnç değerlerinde en yüksek değer 12 g/l TiC banyo miktarlı nanokompozit numunede elde edildiği görülmektedir. Daha sonra direnç değerleri bakımında sıralama 3 g/l TiC, 9 g/l TiC ve 6 g/l TiC banyo miktarlı numunelerle devam etmektedir. 3 g/l TiC banyo içerikli nanokompozit numuneyi gözardı edersek, TiC banyo içeriği artışıyla birlikte korozyon dayanımında artış eğiliminde olduğunu ifade etmek mümkün görünmektedir. Ayrıca saf nikel ve Ni-B kaplama ile paslanmaz çelik altlıkla mukayese edildiğinde, tüm nanokompozit kaplamaların çok daha yüksek direnç değerleri ile korozyon dayanımı açısından daha iyi korozyon dayanımı gösterdiği görülmektedir. En iyi korozyon direnci sergileyen nanokompozit kaplama saf nikel, Ni-B alaşım ve paslanmaz çelik altlık ile karşılaştırıldığında, saf nikel göre % 235, Ni-B alaşıma göre %307, paslanmaz çelik altlığa göre ise %280 oranında daha iyi olduğu görülmektedir. Çizelge 2'deki değerlerin, Şekil 3'de verilen Nyquit eğrileriyle birebir uyumlu olduğu görülmektedir. Saf nikel, Ni-B alaşım ve paslanmaz çelik numunelerin korozyon dayanımlarını kendi içlerinde mukayese ettiğimizde, Ni-B alaşımın Çizelge 2'de en düşük direnç değerleri elde edilmesine karşın Şekil 4 ve 5'de gösterilen çizgelerde paslanmaz çeliğin en düşük faz açısı ve empedans modülü değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Aslında üç numunenin de korozyon dayanım değerleri birbirine yakın olmakla birlikte saf nikelin

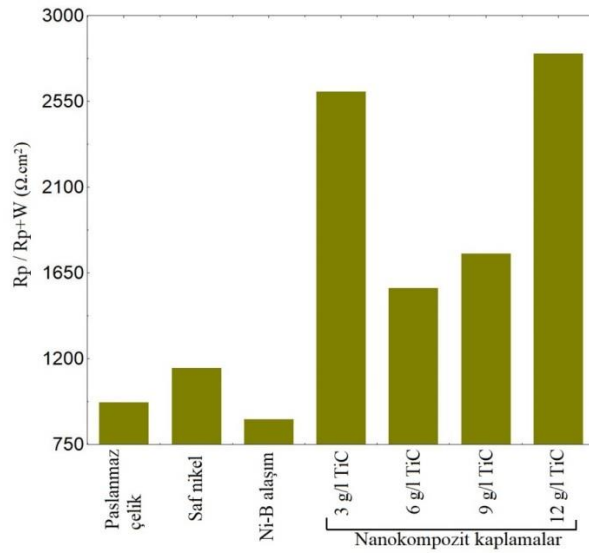
korozyon dayanımının diğer iki numuneden daha yüksek olduğu söylenebilir. Ayrıca Ni-B alaşımın normalde korozyon dayanımının daha yüksek olması beklenmekle birlikte, bu duruma Ni-B alaşımının iç gerilimlerden dolayı kırık ve çatlaklardan oluşan yüzey yapısı nedeniyle korozyon aktivitelerinin sürekli artış göstermesinin sebep olduğu söylenebilir. Bekish ve arkadaşları [31], Ni-B alaşım kaplamalarda bor içeriği artışıyla birlikte korozyon direncinin azaldığını ve bu tür heterojen kaplamalarda kristal ve amorf fazlar arasında çok küçük galvanik çiftlerin oluşumu nedeniyle korozyon süreçlerinde hızlanma olabileceğini bildirmişlerdir. Yazarlar ayrıca bor içeriğindeki artışla birlikte kusurların ve gevşekliliğin artması nedeniyle korozyona karşı koruyuculuğun azaldığını bildirmişlerdir [31]. Shahzad ve arkadaşları [32], Ni-P alaşım anayapısını TiC nanoparçacıkları ile takviye ederek çelik altlık üzerine elektrokimyasal nanokompozit kaplama depolamışlardır. Elde ettikleri kaplamaların özelliklerine TiC parçacık banyo miktarının etkilerini incelemişlerdir. Yazarlar, TiC ile takviyenin korozyon direncini geliştirdiğini ve banyodaki TiC içeriği artışının ise korozyon dayanımında artışa neden olduğunu ifade etmişlerdir. Doğan ve arkadaşları [12], Ni-B alaşımını TiN parçacıkları ile takviye ederek korozyon dayanımlarını akım yoğunluğu değişimi üzerinden incelemişlerdir. Yazarların EES analiz sonuçlarına göre TiN takviyesinin Ni-B alaşım anayapısını ve çelik altlığı korozyona karşı daha dirençli hale getirdiğini ve en yüksek korozyon direncinin 45 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu değerinde elde edildiğini bildirmişlerdir.

**Çizelge 2.** Ni-B/TiC nanokompozit, Ni-B, saf nikel kaplamalar ile paslanmaz çelik altlığa ait empedans eşdeğer devre analizi verileri

Numune	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$W$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Y_o$ ( $\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2}$ )	$n$	$W-P$
Paslanmaz çelik	13	70	900	0,0054	0,59	0,36
Saf nikel	11	150	1000	0,0027	0,53	0,36
Ni-B alaşım	11	880	-	0,011279	0,43	-
3 g/l TiC	11	400	2200	0,00028	0,67	0,34
6 g/l TiC	11	70	1500	0,00024	0,75	0,33
9 g/l TiC	11	600	1150	0,0022	0,57	0,39
12 g/l TiC	11	1700	1100	0,0018	0,62	0,47



Şekil 6. Empedans eşdeğer elektrik devreleri



Şekil 7. Paslanmaz çelik altlık, saf nikel, Ni-B alaşım ve nanokompozit kaplamaların EES yöntemiyle elde edilen korozyon dirençleri (Rp veya Rp+W)

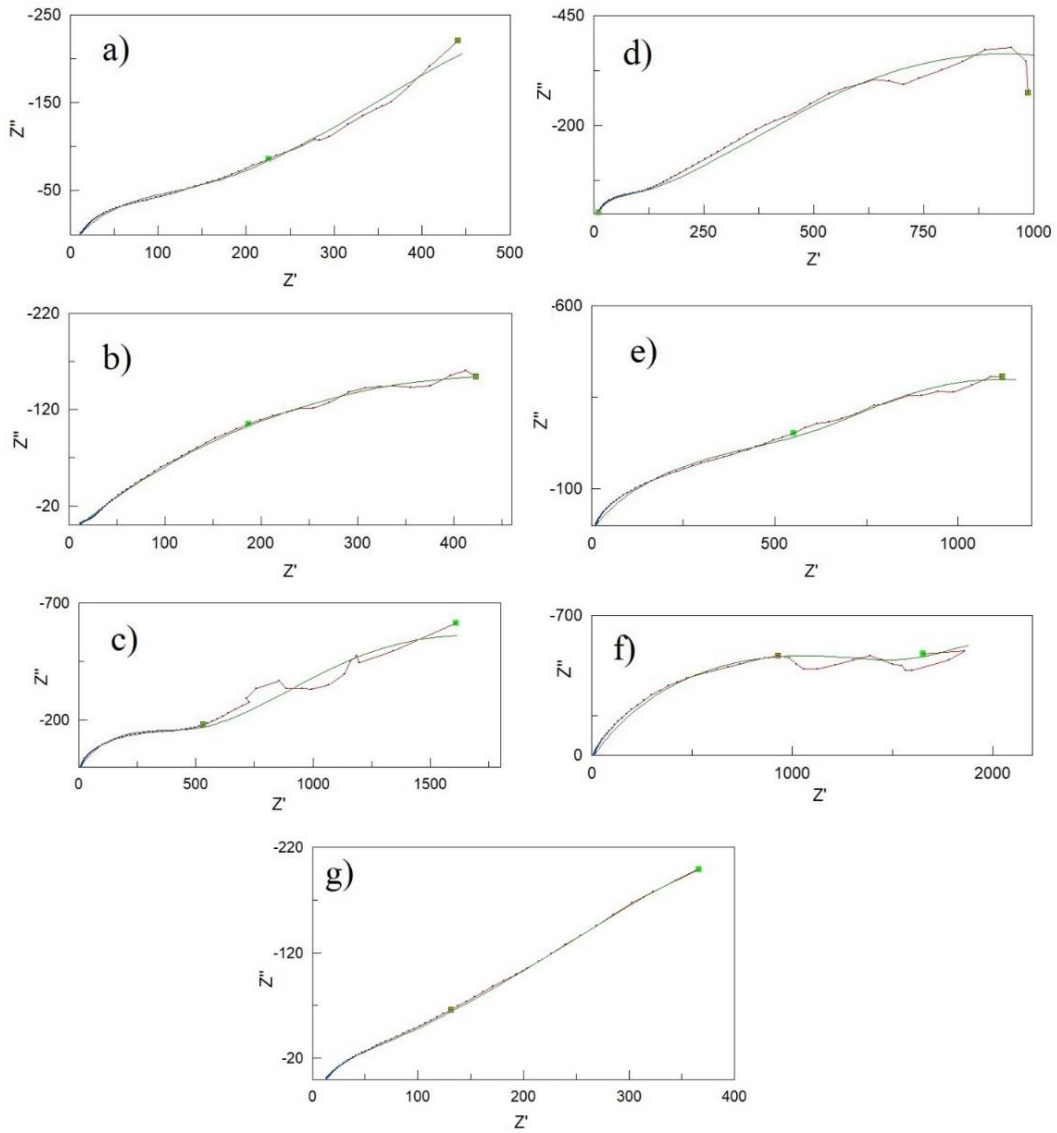
Korozyon genel olarak yüzeyden başlamakta ve yüzeydeki çeşitli gözenek, çukur veya çatlaklar gibi kusurlardan kaplamanın iç kısımlarına doğru ilerlemektedir. Metal veya alaşım şeklindeki ana yapıya ilave edilen mikro veya nano boyuttaki takviye parçacıklar, düzgün, ince taneli, yoğun ve sıkı bir yapı oluşmasını sağlamaktadırlar. Genelde seramik olan bu takviye ikinci faz parçacıklar, kimyasal olarak kararlı ve elektriksel olarak yalıtkan olduklarından dolayı korunması gereken

altlık malzeme ile korozif ortamlar arasında engel görevi görmektedirler [19].

TiC parçacık takviyesiyle meydana gelen korozyon dayanımındaki gelişme literatürde çeşitli şekillerde ifade edilmektedir. Kompozit kaplamanın yüzeyi üzerindeki çatlakların, boşlukların ve mikron boyutunda deliklerin TiC parçacıkları tarafından doldurularak fiziksel bir engel görevi görmesinden dolayı korozyon

dayanımında gelişme olmaktadır. Takviye TiC parçacıkların Ni-B anayapı içindeki varlığı hem katodik hem de anodik elektrokimyasal tepkimelerin kinetiklerini etkilemektedir, yani katodik ve anodik tepkime süreçlerini baskılamaktadır. Bu durumdan katodik hidrojen oluşum tepkimeleriyle birlikte anodik çözünme tepkimeleri de ciddi miktarda etkilenmektedir [33].

Korozyon direnci gelişimini açıklayan diğer bir açıklama ise elektrokimyasal kaplama işlemi esnasında tanecik sınırlarında iyi bir şekilde dağılım gösteren takviye parçacıklar kaplamadaki kusurları azaltmaktadırlar ve kaplamayı daha sıkı ve daha az geçirgen hale getirmektedirler. Bu durum ise korozyon direncinde artışa sebep olmaktadır [34].



**Şekil 8.** Nyquist eğrilerinin eşdeğer devre uydurma eğrileri a) saf nikel, b) Ni-B alaşım, c) 3 g/l TiC, d) 6 g/l TiC, e) 9 g/l TiC, f) 12 g/l TiC banyo miktarlı Ni-B/TiC nano kompozit kaplamalar, g) paslanmaz çelik

#### 4. SONUÇLAR

Paslanmaz çelik altlık malzeme elektrodopolama yoluyla Ni-B alaşımı anayapılı ve TiC nano parçacık takviyeli kompozit kaplama ile kaplanmıştır. Üretilen Ni-B/TiC nanokompozit kaplamaların korozyon davranışları elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) yöntemi ile analiz edilmiştir. Ayrıca daha etkili yorumlar yapabilmek amacıyla saf nikel, Ni-B alaşım ve paslanmaz çelik altlık malzemelerinde korozyon dayanımları analiz edilerek, nano kompozit kaplamalar ile mukayese edilmiştir. Kronopotansiyometri analizlerine göre elektrolite TiC ilavesinin depolanma potansiyelini artırdığı gözlenmiştir. EES korozyon analizi sonuçlarına göre Ni-B alaşımının TiC ile takviye edilmesinin korozyondan korumada son derece faydalı olduğu anlaşılmıştır. Nanokompozit kaplamaların saf nikel, Ni-B alaşım ve paslanmaz çeliğe göre çok daha üst düzeyde korozyona karşı daha dirençli olduğu yapılan analizlerle belirlenmiştir. Ni-B/TiC nanokompozit kaplamaların içinde ise en iyi korozyon dayanımını 12 g/l TiC parçacık banyo miktarlı numune sergilemiştir. Korozyon direnci değerleri üzerinden karşılaştırıldığında, en iyi nanokompozit kaplamanın Ni-B alaşıma göre %307, paslanmaz çelik altlığa göre ise %280 oranında başarı sergilediği tespit edilmiştir.

#### 5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenmiştir (Proje ID: 12868).

#### 6. KAYNAKLAR

- Doğan, F., Duru, E., Uysal, M., Akbulut, H., Aslan, S., 2022. Tribology Study of Pulse Electrodeposited Ni-B-SWCNT Composite Coating. JOM, 74, 574-583.
- Desen, C., Lan Zhang, L., Zhu, Y., Xia, H., Li, N., Song, W., Bai, H., Ma, H., 2022. Preparation and Properties of Electrodeposited Ni-B-Graphene Oxide Composite Coatings. Materials, 15(6), 2287.
- Qiu, C., Liu, D., Jin, K., Fang, L., Sha, T., 2017. Corrosion Resistance and Micro-Tribological Properties of Nickel Hydroxide-Graphene Oxide Composite Coating. Diamond and Related Materials, 76, 150-156.
- Zhang, D., Cui, X., Jin, G., Cai, Z., Lu, B., 2018. Microstructure and Mechanical Properties of Electro-Brush Plated Fe/MWCNTs Composite Coatings. Surface and Coatings Technology, 348, 97-103.
- Li, B., Mei, T., Li, D., Du, S., 2019. Ultrasonic-assisted Electrodeposition of Ni-Cu/TiN Composite Coating from Sulphate-citrate Bath: Structural and Electrochemical Properties. Ultrasonics Sonochemistry, 58, 104680.
- Kumaraguru, S., Kumar, G.G., Raghu, S., Gnanamuthu, R.M., 2018. Fabrication of Ternary Ni-TiO<sub>2</sub>-TiC Composite Coatings and Their Enhanced Microhardness for Metal Finishing Application. Applied Surface Science, 447, 463-470.
- Li, H., He, Y., He, T., Fan, Y., Yang, Q., Zhan, Y., 2016. The Influence of Pulse Plating Parameters on Microstructure and Properties of Ni-W-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposite Coatings. Ceramics International, 42, 18380-18392.
- Sheu, H.H., Tzeng, Y.C., Syu, J.H., 2019. Study of the Strengthening Mechanism of Electrodeposited Ni-B Thin Films with Ultra-Low Boron Content. Materials Letters, 238, 275-277.
- Shakoor, R.A., Kahraman, R., Waware, U.S., Wang, Y., Gao, W., 2014. Synthesis and Properties of Electrodeposited Ni-B-Zn Ternary Alloy Coatings. International Journal of Electrochemical Science, 9, 5520.
- Tozar, A., 2020. Investigating The Hexadecylamine as A New Nonionic Surfactant Candidate for Electrodeposition of Wear-Resistant Metal-matrix Composites. Surface Engineering, 36(9), 990-999.
- Shakoor, R.A., Kahraman, R., Waware, U.S., Wang, Y., Gao, W., 2014. Synthesis and Properties of Electrodeposited Ni-B-CeO<sub>2</sub> Composite Coatings. Materials and Design, 59, 421-429.
- Doğan, F., Uysal, M., Duru, E., Akbulut, H., Aslan, S., 2020. Pulsed Electrodeposition of

- Ni-B/TiN Composites: Effect of Current Density on The Structure, Mechanical, Tribological, and Corrosion Properties. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8(4), 1271-1284.
13. Sheu, H.H., Wang, Q.Y., Huang, P.C., Cheng, A.Y., Liu, Y.M., Hou, K.H., Ger, M.D., 2021. Effect of Trimethylamine Borane (TMAB) on the Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Nickel-Based Composite Coatings. *International Journal of Electrochemical Science*, 16, 21049.
  14. Choi, J.H., Gyawali, G., Dhakal, D. R., Joshi, B., Lee, S. W., 2020. Electrodeposited Ni-W-TiC Composite Coatings: Effect of TiC Reinforcement on Microstructural and Tribological Properties. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 33, 573-582.
  15. Karbasi, M., Yazdian, N., Vahidian, A., 2012. Development of Electro-Co-Deposited Ni-TiC Nano-Particle Reinforced Nanocomposite Coatings. *Surface & Coatings Technology*, 207, 587-593.
  16. Pandey, U., Purohit, R., Agarwal, P., Dhakad, S.K., Rana, R.S., 2017. Effect of TiC Particles on the Mechanical Properties of Aluminium Alloy Metal Matrix Composites (MMCs). *Materials Today: Proceedings*, 4, 5452-5460.
  17. Zhang, D., Li, J., Zheng, J., 2013. Synthesis and Electrochemical Properties of PANI-TiC Nanocomposite and its Electrocatalytic Behavior. *Materials Letters*, 93, 99-102.
  18. Raja, M., Bapu, G.N.K.R., Maharaja, J., Sekar, R., 2014. Electrodeposition and Characterisation of Ni-TiC Nanocomposite Using Watts Bath. *Surface Engineering*, 30(10), 697-701.
  19. Li, B., Zhang, W., 2020. Facile Synthesis and Electrochemical Properties of a Novel Ni-B/TiC Composite Coating via Ultrasonic-Assisted Electrodeposition. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 61, 104837.
  20. Dilek, S., Algül, H., Akyol, A., Alp, A., Akbulut, H., Uysal, M., 2021. Pulse Electro Co-deposition of Submicron-Sized TiC Reinforced Ni-W Coatings: Tribological and Corrosion Properties. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 9(2), 673-685.
  21. Ünal, E., Yaşar, A., Karahan, İ.H., 2019. A Review of Electrodeposited Composite Coatings with Ni-B Alloy Matrix. *Materials Research Express*, 6, 092004.
  22. Tozar, A., 2012. Düşük Karbonlu Çeliğin Çevreci ZnNi/Polianilin İletken Polimer ile Kaplanması ve Kaplanan Çeliğin Korozyon Davranışının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 151.
  23. Dobbelaar, J.A.L., Dewit, J.H.W., 1990. Impedance Measurements and Analysis of the Corrosion of Chromium. *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (7): 2038-2046.
  24. Erbil, M., 2012. Korozyon: İlkeler-Önlemler. Korozyon derneği yayını, Ankara, 373.
  25. Li, B., Zhang, W., Huan, Y., Dong, J., 2018. Synthesis and Characterization of Ni-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Coating by Electrodeposition Using Trimethylamine Borane as Boron Precursor. *Surface & Coatings Technology*, 337, 186-197.
  26. Tozar, A., Karahan, İ.H., 2019. Effect of Octylphenyl Ether Group Nonionic Surfactant on the Electrodeposition of the Hexagonal Boron Nitride Reinforced Ni-B Matrix Composite Coatings. *Surface & Coatings Technology*, 381, 125131.
  27. Nezhad, A.H.N., Zahrani, E.M., Alfantazi, A.M., 2022. Erosion-corrosion of Electrodeposited Superhydrophobic Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Coatings Under Jet Saline-Sand Slurry Impingement. *Corrosion Science*, 197, 110095.
  28. Randviir, E.P., Banks, C.E., 2013. Electrochemical Impedance Spectroscopy - an Overview of Bioanalytical Applications. *Analytical Methods*, 5(5), 1098-1115.
  29. Mousavi, S.M.A., Pitchumani, R., 2021. A Study of Corrosion on Electrodeposited Superhydrophobic Copper Surfaces. *Corrosion Science*, 186, 109420.
  30. Güney, F., Kam, M., Gerengi, H., Kaya, E., Yıldız M., 2022. Farklı Bekletme Süreli Derin Kriyojenik İşlemin Sementasyon Çeliğinin Korozyon Davranışına Etkisinin Araştırılması. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9 (2), 703-712.
  31. Bekish, Y.N., Poznyak, S.K., Tsybulskaya, L.S., Gaevskaya, T.V., 2010. Electrodeposited Ni-B Alloy Coatings; Structure, Corrosion

- Resistance and Mechanical Properties. *Electrochimica Acta*, 55, 2223-2231.
32. Shahzad, K., Radwan, A.B., Fayyaz, O., Shakoor, R.A., Uzma, M., Umer, M.A., Baig, M.N., Raza, A., 2021. Effect of Concentration of TiC on the Properties of Pulse Electrodeposited Ni-P-TiC Nanocomposite Coatings. *Ceramics International*, 47(13), 19123-19133.
  33. Kasturibai, S., Kalaignan, G.P., 2014. Characterizations of Electrodeposited Ni-CeO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 147, 1042-1048.
  34. Wang, Y., Wang, S., Shu, X., Gao, W., Lu, W., Yan, B., 2014. Preparation and Property of Sol-enhanced Ni-B-TiO<sub>2</sub> Nano-Composite Coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 617, 472-478.

