

Demir grubu alaşımların anormal kaplama davranışına genel bir bakış

Behiye YÜKSEL*, Ali Fuat ÇAKIR

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Demir grubu metal (Fe, Ni ve Co) alaşımlarının sahip oldukları manyetik ve termofiziksel özelliklerden dolayı elektrokaplanmış demir grubu metal alaşımlarının endüstride önemli kullanım alanları mevcuttur. Söz konusu alaşımların endüstriyel öneme sahip olmaları yanısıra anormal kaplama olarak tanımlanan olayın, demir grubu alaşımların elektrokaplamasında görülmesi de bu sistem üzerinde yoğunlaşan çalışmaların bir başka nedenidir. Demir grubu elementleri olan Ni, Fe ve Co arasında termodinamik olarak en soy olanı Ni, en az soy olanı ise Fe elementidir. Bu üç metal arasında ikili ya da üçlü olarak gerçekleşecek alaşım kaplama reaksiyonları kinetik olarak karşılaştırıldığında Ni'in hem Co hem de Fe'e göre öncelikli olarak kaplanması beklenebilir. Ancak anormal kaplama davranışı gereği Ni kaplama, Co ve/veya Fe kaplama tarafından yasaklanmaktadır ki benzer durum Co ile Fe arasında da mevcuttur. Normal alaşım kaplamaya göre ilginç olan bu kaplama davranışı sonucunda endüstriyel anlamda istenilen manyetik özelliklere sahip ikili ve üçlü demir grubu alaşımlar üretilebilmektedir. Anormal kaplama olarak ifade edilen bu sıradışı kaplama olayının mekanizmasına açıklık getirebilmek adına günümüze kadar süregelen çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda araştırmacıların hemfikir olduğu nokta termodinamik olarak soy olan metalin kaplanmasının daha az soy olan metal tarafından engellendiğidir. Bu çalışmada alaşım kaplama yöntemlerinden biri olan elektrokaplama yöntemi kısaca tanıtılmıştır. Bunu takiben literatürde yer alan ikili ve üçlü demir grubu alaşımların elektrokaplamasına özgü anormal kaplama davranışını açıklamaya yönelik çalışmalar özetlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokaplama, anormal kaplama, manyetik alaşımlar, ince film.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Behiye YÜKSEL. yukselbehi@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 68 54.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Malzeme Programı'nda tamamlanmış olan "Ni-Fe-B ve Co-Ni-Fe-B üçlü ve dördü alaşımların elektrolitik olarak kaplanması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 28.12.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 03.07.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.07.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

The general aspect of anomalous coating behaviour of iron group alloys

Extended abstract

Electrodeposition, also known as electroplating, refers to the process where a thin film of metal is deposited onto a conductive substrate under an applied current. The electrodeposition of alloys on a substrate requires the simultaneous deposition of two or more metals. Electrodeposition is both a cost-effective and simple method to produce thin film materials (such as NiFe, CoNi, CoFe and NiCoFe).

Nickel, cobalt and iron, (iron-group metals), and their alloys are important engineering materials in many applications because of their unique magnetic, corrosion and wear-resistance, thermophysical and electrocatalytic properties. For example, NiFe and NiCoFe alloys are strong candidates for application in high density magnetic recording heads due to their high saturation flux density and low coercivity. These functional materials are usually prepared by electroplating because this technique is often much cheaper and simpler than other methods. In addition, advantages of electrodeposition include low deposition temperature and the simplicity of the required apparatus. The magnetic properties of these materials are seriously affected by their composition and structure thus, reliable control of these properties for the iron-group alloys is important for their wide applications.

The standard equilibrium potentials of Ni, Co, and Fe are -0.25 , -0.27 , and -0.44 V vs. the normal hydrogen electrode (NHE), respectively. Therefore from a thermodynamic consideration Ni is the most noble of the three metals. On the basis of these values, in normal codeposition, nickel is expected to electroplate preferentially to cobalt and cobalt preferentially to iron. When these metals are plated individually, the kinetics of the electrodeposition of individual metals follows the trend expected from the standard equilibrium potential. However, when Fe is present in the same solution with either Ni, Co or both ions, there is often potential range where the rate of Fe deposition exceeds the rate of Ni and Co deposition occurs.

The called anomalous codeposition of iron group metals is characterized by the less noble metal deposition preferentially to the nobler one. In other words, the reduction of nickel is inhibited while the

deposition of iron and/or cobalt are enhanced when compared with their individual deposition rates.

The study on the anomalous deposition of the iron-group alloys can be traced back to 1927. The mechanism of anomalous codeposition of iron group metals has been studied by many researchers and several hypotheses have been presented in the literature. Although many models have been proposed in the literature, the exact mechanism of the anomalous codeposition process is still not well understood. Anomalous codeposition is a term first introduced by Brenner for binary alloy system, such as NiCo, NiFe and ZnNi. Among these, the NiFe system is most studied. One of the earlier explanations of anomalous codeposition in NiFe binary system was put forth by Dahms and Croll. Their model based upon the inhibition of nickel reduction due to the formation of the hydroxide of the less noble metal, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. The hydroxide is considered stable because of the high pH calculated at the electrode surface.

Andricacos and coworkers were the first to systematically examine the role of hydrodynamics in the deposition process of NiFe binary alloy. In their study, iron came under mass transport limitations at high enough currents. The nickel deposition inhibition was seen to increase with increasing rotation rate. Recent studies of NiFe have utilized this theory; both Hessami and Tobias and Grande and Talbot have focused on the discharging of the monohydroxyl ion on the electrode surface. The most widely accepted explanation for the anomalous codeposition is that precipitation of ferrous hydroxides on the cathode, caused by an increase in the pH due to hydrogen evolution, inhibits Ni and/or Co reductions.

The anomalous codeposition of iron group metal is still not completely understood. Therefore, it would be of academic interest to conduct research of the anomalous codeposition of the iron group metal in order to obtain understanding of the factors that control the anomaly of Fe and Co deposition in the codeposition process. This could allow researcher to control the rates of deposition of the individual metal component in the NiCoFe alloys. As a result, it would lead to better control of the physical, mechanical and magnetic properties of electrodeposited iron group alloys.

Keywords: *Electroplating, anomalous coating, magnetic alloys, thin film.*

Giriş

Alaşım üretimi için en önemli tekniklerden biri elektrokimyasal kaplama metodudur. Elektrokimyasal olarak metallerin ve alaşımların kaplanması; sulu, organik ve ergimiş tuz elektrolitlerinden metal iyonlarının redüksiyonu ile gerçekleşmektedir (Paunovic ve Schlesinger, 1998). Sulu çözeltilerden elektrokaplama yöntemi, çözelti içinde bulunan metal iyonunun (M^{n+}) redüklenmesi esasına dayanmaktadır.



Elektrokaplama, harici bir kaynaktan elektrik akımı uygulayarak elektrolit içinde bulunan metal iyonlarının (katyonların) katot yüzeyi üzerinde redüklenmesi ile gerçekleşen elektrokimyasal bir reaksiyondur. Bir elektrokaplama sistemi temel olarak; anot (pozitif yüklü elektrot), katot (kaplanacak taban malzeme olan negatif yüklü elektrot), kaplanacak metallerin tuzlarının (MA) iyon halinde bulunduğu ve kaplama banyosu olarak da tanımlanan elektrolit ve harici bir güç kaynağından oluşmaktadır (Şekil 1).

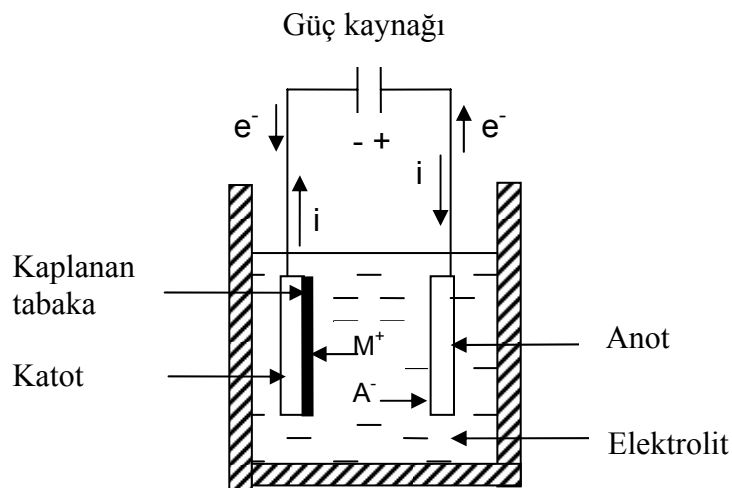
Genel olarak, tek metal veya alaşımların elektrolitik olarak kaplanması prosesi üç ana adımdan meydana gelmektedir ki bu üç ana adım şematik olarak Şekil 2’de gösterilmiştir. Söz konusu adımlarda gerçekleşen olaylar kısaca şöyle ifade edilebilir:

I. Adım (iyon adsorpsiyonu); elektrolit içerisinde bulunan katyonların (metal hidrat iyonları, kompleks iyonlar vs), uygulanan potansiyelin etkisi altında; migrasyon, yayınma ve/veya mekanik karıştırma vasıtası ile katot yüzeyine doğru yayınmaları .

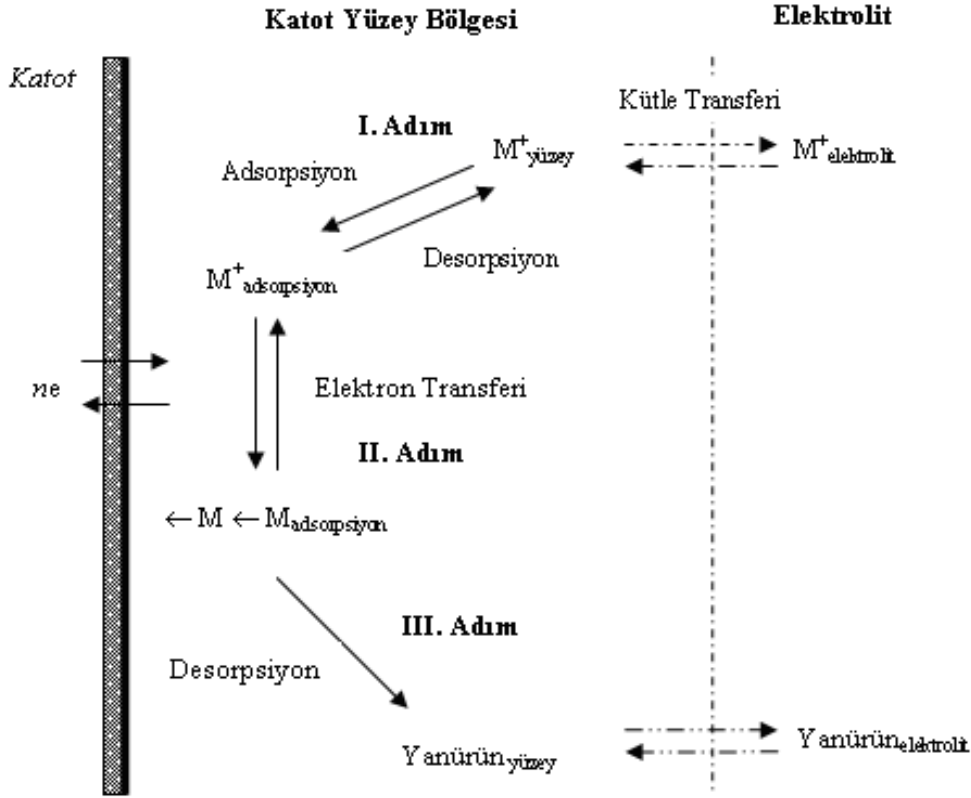
II. Adım (elektron transferi); katot yüzeyindeki çift tabakaya giren metal hidrat iyonlarının (veya kompleks iyonların), burada bulunan yüksek elektriksel alandan dolayı hidrat kabuğunu kaybetmesi (veya kompleks iyon ligandından kurtulması) ve iyonun, katot yüzeyindeki elektron transfer prosesi sayesinde nötr hale gelip elektrot yüzeyine adsorbe olması.

III. Adım (yanürünlerin desorpsiyonu); kaplama tabakasının oluşumu için gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan yanürünlerin, elektrot yüzeyinden yayınma veya mekanik karıştırma yolu ile uzaklaştırılması.

Alaşım elektrokaplama ile tek metalin elektrokaplama prosesi karşılaştırıldığında alaşımlarda kaplama parametrelerinin daha yakından kontrol edilmesi gereği ortaya çıkmaktadır. Elektrokaplanmış alaşımların fonksiyonel özellikleri, alaşımların kimyasal kompozisyonuna ve mikro ya da nano boyuttaki yapısına bağlıdır (Landolt, 2001; Isaev vd., 1987).



Şekil 1. Elektrokaplama sisteminin şematik gösterimi



Şekil 2. Katot bölgesindeki elektrokaplama reaksiyonlarının şematik gösterimi
I. Adım; iyon adsorpsiyonu, II. Adım; elektrokimyasal reaksiyon, III. Adım; yanürün desorpsiyonu
(Paunovic ve Schlesinger, 1998)

Alaşım kaplama üzerine klasik bir eser olan Brenner (1963) elektrokaplama ile elde edilen alaşımların bileşimini, hangi elektrokimyasal şartların etkileyeceğini karşılaştırmalı olarak irdemiştir. Genellikle termodinamik delillere dayalı olan bu eserde, alaşım kaplama davranışı “normal” ve “anormal” olmak üzere ikiye ayırmıştır. Normal kaplamada, daha soy olan element daha kolay kaplanırken kaplamanın bileşimi çözeltinin bileşimini yansıtmaktadır. Brenner’e göre anormal kaplama, normal olmayan bir davranış sergilemektedir. Anormal kaplama; daha az soy olan metalin öncelikli olarak kaplanması şeklinde tanımlanır ki bu davranış tipik olarak demir grubu metallerin birbirleri ile kaplanması esnasında görülmektedir (Kieling, 1997; Srimathi, vd., 1982; Myung ve Nobe, 2001).

Anormal kaplama

Demir grubu elementlerin elektrokaplama sürecine yönelik çalışmaların uzun yıllardan beri süre-

gelmesinin temel nedeni söz konusu elementlerin endüstriyel önemleri olduğu kadar kaplama prosesi esnasında “anormal kaplama” olarak isimlendirilen karakteristik bir olayın meydana gelmesinden de kaynaklanmaktadır. Anormal kaplama terimi ilk defa Brenner tarafından literatürde kullanılmıştır (Brenner, 1963).

Anormal kaplama olayında; alaşımı oluşturacak metallerin standart denge potansiyeli değerlerinden beklenen aksine bir davranış gözlemlenmektedir. Demir grubu metaller için elektrokaplama prosesi esnasında elektrolitte meydana gelecek olan reaksiyonların standart hidrojen elektroduna (SHE) göre standart denge potansiyelleri Tablo 1’de verilmiştir (Jones, 1996).

Demir grubu metallerin alaşım kaplamasına termodinamik olarak bakıldığında alaşımda tercihli olarak kaplamanın Ni>Co>Fe sırası ile gerçekleşeceği beklenir. Metallerin tek olarak elektrokaplama kinetikleri, metallerin akım yoğun-

luğu değerlerinin ($i_{Ni} > i_{Co} > i_{Fe}$) standart denge potansiyellerine benzediğini göstermiştir. Söz konusu metallerin ikili alaşımlarının elektrokaplanması esnasında ise beklenen aksine tercihli olarak kaplama sırasının $Fe > Co > Ni$ şeklinde olduğu görülmüştür.

Tablo 1. Reaksiyonların standart denge potansiyeli (Standart Hidrojen Elektroduna göre potansiyel (V))

Elektrokimyasal reaksiyon	Standart denge potansiyeli (V)
$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1.229
$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0
$Ni^{++} + 2 e^- \rightarrow Ni$	-0.250
$Co^{++} + 2 e^- \rightarrow Co$	-0.277
$Fe^{++} + 2 e^- \rightarrow Fe$	-0.447
$2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.828

Demir grubu metallerin gerek ikili gerekse üçlü alaşım sistemlerinde görülen anormal kaplamaların izahına yönelik olarak literatürde pek çok çalışma yer almaktadır. Araştırmacıların demir grubu alaşımların ikili ve üçlü sistemler için geliştirdikleri anormal kaplama modelleri ayrı ayrı irdelenmiştir (Dahms ve Croll, 1965; Hessami ve Tobias, 1989; Sasaki ve Talbot, 1995; Zhuang ve Podlaha, 2000).

Demir grubu ikili alaşımları için anormal kaplama modelleri

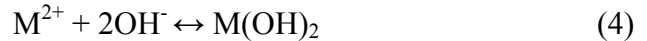
NiCo, NiFe ve CoFe gibi ikili alaşım sistemlerinde daha az soy olan metalin tercihli olarak redüksiyonu şeklinde tanımlanabilecek olan anormal kaplamalar arasında en çok NiFe sistemi üzerinde çalışılmıştır. Bu sistem ile ilgili olan ilk çalışma 1963 yılında yapılmıştır (Vagramyan ve Fatueva, 1963). Araştırmacılar, aynı potansiyelde benzer elektrolitlerden demir ve nikeli ayrı ayrı kapladıkları zaman nikelin kaplama hızının demirden daha yüksek olduğunu görmüşlerdir. Ancak aynı çözüldüden demir ve nikelin birlikte kaplanması durumunda demir kaplamasının nikel göre daha hızlı olduğu tespit edilmiştir. Bu normal olmayan davranışın sonucunda daha az soy olan metalin (Fe), daha soy

olan metale (Ni) oranı elektrolittekinin aksine kaplamada daha yüksektir.

Dahms ve Croll (1965), NiFe ikili sistemi için anormal kaplamaya ait ilk mekanizma teorisini öne süren araştırmacılar. Dahms ve Croll'a göre NiFe ikili sisteminde daha az soy olan Fe^{+2} 'nin hidroksitinin katot yüzeyi üzerine adsorpsiyonu sonucunda daha soy metal olan Ni'in kaplanmasında bir difüzyon bariyeri olarak çalışmaktadır ki bu da Fe'in kaplama hızının artmasına olanak sağlamaktadır. Bu teoriye göre anormal kaplamanın gerçekleşebilmesi için katot yüzeyindeki pH değeri (yaklaşık 6-7), demir hidroksit $Fe(OH)_2$ oluşabilmesini sağlayacak kadar yüksek olmalıdır. Bu teoriye göre katot yüzeyindeki pH değeri, elektrolitin pH değerine yakın olduğu durumlarda nikelin kısmi akım değeri demirinkinden büyük olduğu için anormal kaplama gerçekleşmeyecektir. Katot yüzeyinde hidroksidin şekillenebilmesi için gerekli pH değişimi, katotta aşağıdaki reaksiyonların gerçekleşmesi sonucunda meydana gelmektedir;



(2) ve (3) reaksiyonlarının gerçekleşmesi ile katot yüzeyindeki pH değeri yeterince yüksek olacak ve böylece metal iyonları, OH^- ile hidroliz reaksiyonuna girerek metal hidroksitlerin oluşmasına neden olacaktır.



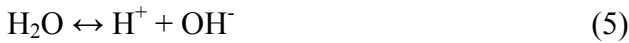
Yukarıdaki reaksiyonda M; Ni ve Fe'i temsil etmektedir. Sonuç olarak, katot yüzeyine demir hidroksit tercihli olarak adsorpsiyonu ile nikel redüksiyonu engellenmiş olmaktadır.

Giuliani ve Lazzari (1968) Dahms ve Croll'un modellini baz alarak $FeOH^+$ 'nın $NiOH^+$ 'dan daha kolay oluştuğunu ve bunun da anormal kaplamaya sebep olduğunu savunmuşlardır. Araştırmacıların yaptıkları çalışma, sülfatlı bir çözüldüden NiFe alaşımının kaplanması ile benzer çözüldüden Fe ve Ni'in tek metal kaplama olarak elde edilmesine dayanmaktadır.

Tek metal kaplamalarla alaşım kaplama karşılaştırıldığı zaman alaşım kaplamaya göre; tek Fe'in daha negatif potansiyel değerinde, tek Ni'in ise daha pozitif potansiyel değerinde kaplandığı gözlemlenmiştir. Bu araştırma ile anormal kaplama esnasında sadece Ni'in kaplama hızının azalmadığı aynı zamanda Fe'in kaplama hızının arttığı da tespit edilmiştir.

Araştırmacılar NiFe alaşım kaplaması için anormal kaplama sırasında nikelin engellenmesini tanımlayacak bir matematik model geliştirmişlerdir (Hessami ve Tobias, 1989; Sasaki ve Talbot, 1995). Daha önce yapılan deneysel çalışmalar (Harris, 1973) göstermiştir ki metal hidroksit iyonları, katoda yakın bölgelerdeki alkaliniteyi kontrol altında tutmak adına bir çeşit tampon olarak görev yapmaktadır. Hidrojen iyonunun limit akımı aşması durumunda, yüzey pH değeri metal hidroksit çökmesini sağlayacak kadar yüksek olamayacaktır. Bu durumda, katot yüzeyi üzerine metal hidroksit çökmesi yerine metal monohidroksil iyonunun (MOH⁺) redüksiyonu üzerinde durulmuştur (Gangasingh ve Talbot, 1991). Hessami ve Tobias (1989) ile Grande ve Talbot (1993), elektrot yüzeyinde monohidroksil iyonlarının redüksiyonunu baz alan bir boyutlu diffüzyon modelini ileri sürmüşlerdir. Bu modelde katot yüzeyi üzerinde oluşan monohidroksil konsantrasyonu, metalin kaplanması ile doğrudan ilgilidir.

Hessami ve Tobias'ın (1989) anormal kaplama için geliştirdikleri modele göre kaplama çözeltisi içinde gerçekleştiği öngörülen kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki şekildedir:

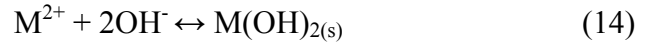


Katot yüzeyinde vuku bulan elektrokimyasal reaksiyonlar ise;



FeOH⁺'in ayrışma sabiti (dissociation constant), NiOH⁺'in ayrışma sabitinden daha küçük olduğu için FeOH⁺'in hesaplanan yüzey konsantrasyonu NiOH⁺'in konsantrasyonundan daha büyük olacaktır. Bu doğrultuda bakıldığında tek Ni kaplamaya göre NiFe alaşım kaplamadaki Ni'in kaplanması engellenmesine teorik olarak açıklama getirilebilmektedir.

Gangasingh and Talbot (1991), Dahms ve Croll (1965) tarafından NiFe alaşım kaplama için geliştirilen mekanizmaya çok benzer bir model ileri sürmüşlerdir. Dahms ve Croll'ın modellenen tek farkı, kaplama esnasında (14) eşitliğinde yer alan homojen reaksiyon boyunca hem Ni⁺² hem de Fe⁺²'nin katı hidroksitler yerine sulu metal hidroksitler (Ni(OH)_{2(s)} ve Fe(OH)_{2(s)}) formunda bulunacağını öngörmeleridir.

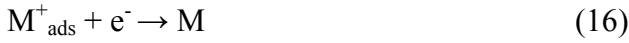
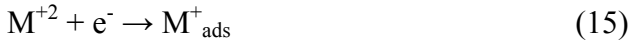


Yukarıdaki reaksiyonda M, hem Ni hem de Fe yerine kullanılmıştır. Bu modele banyo bileşenlerinden olan borik asidin ayrışması da dahil edilmiştir. Ancak, borik asidin ilavesi ile katot yüzeyindeki pH değerinin etkilenmemesinden dolayı buffer olarak nasıl hareket ettiği bulunamamıştır. Bu modele göre katot yüzey pH değeri 3'ten en fazla 3.2'ye kadar artış göstermektedir ki katı hidroksitlerin oluşabilmesi için bu değer en az 6.6 olması gerekmektedir ama buna rağmen anormal kaplama gerçekleşmektedir.

Yin ve diğerleri (1995) elektrolit içerisinde farklı ilavelerin bulunması halindeki NiFe alaşım sistemleri üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışma göstermiştir ki, kaplama çözeltisinde bulunan Ni⁺² konsantrasyonu Fe⁺²'den daha yüksek olmasına rağmen Fe(OH)⁺'nin hesaplanan konsantrasyonu Ni(OH)⁺ konsantrasyonunun yaklaşık iki katı

kadardır. Bu sonuçtan hareketle araştırmacılar, Fe(OH)⁺'nin katot yüzeyine adsorbe olması sonucunda yüzeyde Ni(OH)⁺'nin adsorpsiyonu için daha az yer kalacağını ileri sürmüşlerdir ki bu Hessami ve Tobias (1989) tarafından ileri sürülen teoriye uyumluluk göstermektedir.

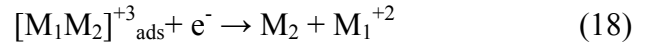
1993 yılında Matlosz tarafından iki basamaklı yeni bir model yaklaşımında bulunulmuştur (Matlosz, 1993). Bu modelde tek metal olarak Fe ve Ni'in elektrokaplanması için (15) ve (16) eşitliğinde görüldüğü üzere tek değerlikli bir araürün iyonunun oluşması gerekmektedir. Bu modelde birinci basamak olarak, metal katyonları elektrot yüzeyine adsorbe olup indirgenirler ki böylece tek değerlikli araürün iyonu oluşur. İkinci basamak da ise araürün metale indirgenir. Tek metal elektrokaplaması için olan bu model aynı zamanda NiFe alaşım kaplaması için de kullanılabilir.



Yukarıdaki eşitliklerde M, Ni veya Fe'yi temsil etmektedir. Bu model ile katot yüzeyinde öncelikli olarak tek değerlikli demir araürünün adsorpsiyonu sonucunda nikel kaplamanın engellendiği ifade edilmektedir. Bu modelin önceki mekanizmalardan farkı, tercihli adsorbsiyonun nedeni olarak tek metal reaksiyon kinetiğinin görülmesidir. Böylece araştırmacılar; anormal kaplamanın, doğrudan hidrojen kinetiğine ve yüzey pH değerine bağlı olmadığını öne sürmüşlerdir.

Bu model, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yardımı ile elde edilen deneysel datalar yardımı ile test edilmiştir (Baker ve West, 1997a;b). Baker ve West'in deneysel çalışmalarının sonucu Matlosz modelini destekler niteliktedir. Baker ve West'in kararlı hal modeline göre, Fe⁺²'nin birinci basamak reaksiyonu sonucunda serbest katot yüzeyini örtmesi ile kaplama hızı arasında lineer bir ilişkinin varlığı savunulmuş ve bunun sonucunda elektrolitteki Fe⁺² konsantrasyonuna bağlı olarak alaşım bileşiminin daha iyi tahmin edilebileceği ifade edilmiştir.

Bu araştırmaları takiben yapılan yeni çalışmalar ile NiFe alaşım kaplaması esnasında Fe'in, Ni'in üzerinde engelleyici etki gösterdiği buna karşılık aksi durumun söz konusu olmadığı tespit edilmiştir (Landolt, vd., 1999; Zech, vd., 1998; 1999a;b). Araştırmacılar, NiCo ikili alaşımı için de benzer durumun varolduğunu gözlemlemişlerdir. Deneysel çalışmalardan hareketle Zech ve arkadaşlarının geliştirdiği modelde, daha az soy olan metalin kaplama hızının artışı, (17) ve (18) eşitliğinde yeralan katalitik mekanizma ile açıklanmaktadır.



Yukarıdaki reaksiyonlarda indis olarak kullanılan 1; daha soy olan metali, 2 ise daha az soy olan metali sembolize etmektedir. Elektrolitteki iki farklı demir grubu metal katyonu, ki bunlardan biri daha soy metal iken diğeri bunun zıttıdır, kısmi olarak indirgenir ve karışık metal kompleksi formunda elektrot yüzeyi üzerine adsorbe olur. İkinci basamakta ise adsorbe olan kompleks indirgenir. İkinci basamak sonrasında iki katı metal atomu beklentisinin aksine daha az soy olan metalin atomu elde edilirken katalizör gibi hareket eden daha soy metalin ise iki değerlikli katyonu açığa çıkar.

Demir grubu üçlü alaşımları için anormal kaplama modelleri

NiCoFe alaşımlarının anormal kaplama davranışlarına yönelik çalışmalar literatürde son derece kısıtlı sayıdadır. Zhuang ve Podlaha (2000)'ın NiCoFe alaşımı için uyguladığı deneysel kinetik çalışma sonuçları tek metal kaplama ile karşılaştırıldığında Fe kaplamanın hızı artarken Ni kaplamanın hızının azaldığı tespit edilmiştir. Bu üçlü sistemde yeralan Co'nın ise çalışma potansiyel aralığına bağlı olarak hem katalitik hem de engellenebilir etkiye maruz kalabileceği görülmüştür.

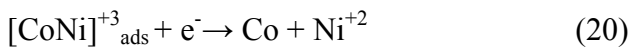
Araştırmacıların elde ettiği veriler kalitatif olarak literatürde daha önce sülfatlı çözeltilerden demir grubu ikili alaşımlar için elde edilen so-

nuçlara benzerlik göstermektedir. Ancak üçlü alaşımlarda görülen kaplama hızının azalış veya artış büyüklüğü ikili alaşımlar için elde edilen değerlerden farklıdır. Örneğin; NiFe ikili alaşımı ile NiFeCo üçlü alaşımı karşılaştırıldığı zaman Ni'in kısmi akım yoğunluğunun üçlü sistemde daha az engellendiği görülmektedir. Buna karşılık Fe'in kısmi akım yoğunluğu ikili sisteme göre üçlü sistemde daha fazla artış göstermiştir ki bunun nedeni sistemde kendinden daha soy iki metalin (Ni ve Co) varlığı olarak düşünülmüştür.

Zhuang ve Podlaha (2003a)'ın yaptığı bir diğer deneysel çalışma ile NiCoFe üçlü alaşım sisteminde Fe'in kısmi akım yoğunluğunun çözeltideki Fe⁺² konsantrasyonu ile değişmediği buna karşılık Co'nun kısmi akım yoğunluğunun ise çözeltideki Co⁺² konsantrasyonu ile değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Üçlü alaşım sisteminde Co'nun kaplama hızı, çözeltideki artan Co⁺² ve azalan Fe⁺² konsantrasyonu ile artış göstermektedir. Ni kısmi akım yoğunluğu ise çözeltideki Co⁺² konsantrasyonundaki değişimlerden bağımsız, Fe⁺² konsantrasyonundaki artış ile azalma göstermektedir. Karışık metal araürünlerinin [(FeNi)⁺³_{ads} ve (FeCo)⁺³_{ads}], NiCoFe üçlü alaşım sistemlerinde Fe'in hızını arttırırken Ni ve Co'nun hızını azalttığı görüşü öne sürülmüştür.

Zhuang ve Podlaha, yaptıkları deneysel çalışmalardan yola çıkarak NiCoFe üçlü alaşım sistemindeki anormal kaplama için Matlosz'un modelini temel alan bir teori geliştirmişlerdir (Zhuang ve Podlaha, 2003b). NiCoFe üçlü alaşım elektrokaplama sırasında (15) ve (16) reaksiyonlarına (eşitlikte yeralan M; Ni, Fe ve Co metalini temsil etmektedir) ilave olarak aşağıda yeralan reaksiyonlar da vuku bulmaktadır.



Üçlü sistem için geliştirilen modele göre, elektrot yüzeyine tek metal (M⁺_{ads}) ile birlikte karışık metal araürünlerinin de [(CoNi)⁺³_{ads}, (FeNi)⁺³_{ads} ve (FeCo)⁺³_{ads}] adsorbe olduğu öne sürülmektedir. Karışık metal reaksiyonları, Fe ve Co'nun hızının artmasına neden olmaktadır. Katot yüzeyi büyük oranda (FeNi)⁺³_{ads} ve (FeCo)⁺³_{ads} ile örtülü olduğu zaman Ni ve Co'nun hızları azalma göstermektedir, bununla birlikte elektrolitteki Fe⁺² ve Co⁺² konsantrasyonundaki artış Fe'in hızını etkilemeyecektir. Elektrolitteki Co⁺² konsantrasyonunun artışının sonucu olarak elektrot yüzeyi daha fazla (CoNi)⁺³_{ads} ile örtülü olacağından Co'nun kaplama hızı artarken Ni'in hızı da engellenmiş olacaktır.

Sonuçlar

Demir grubu alaşımların sahip oldukları özellikler nedeni ile önemli mühendislik malzemeleri olması, kendilerine günlük hayatımızda başta elektronik sektörü olmak üzere pekçok kullanım yeri bulmalarına neden olmuştur. Söz konusu bu alaşımlar, diğer metodlara göre daha ucuz ve daha kolay olan elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilmektedirler.

Demir grubu alaşımların elektrokaplama prosesi esnasında karşılaşılan anormal kaplama davranışı söz konusu alaşımlara ait olan karakteristik bir olaydır. Elektrokaplanmış NiFe ve NiCoFe ikili ve üçlü alaşımların sahip oldukları manyetik özelliklerin geliştirilmesi adına her iki alaşımın da kaplama sistemlerinin detaylı olarak incelenmesi gerekmektedir zira alaşımların geliştirilmek istenen manyetik özellikleri filmin kristal yapısı ve kimyasal bileşimi ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle ikili ve üçlü alaşım sisteminde görülen anormal kaplama davranışının nasıl oluştuğuna dair pekçok literatür çalışması bulunmaktadır. Tüm bu çalışmalardaki ortak nokta ise demir grubu elementler arasında en az soy olan Fe'in kendinden daha soy olan Co ve Ni'in elektrolitik olarak kaplanmasına engel olduğudur.

Kaynaklar

- Baker, B.C. ve West, A.C., (1997a). Electrochemical impedance spectroscopy study of nickel-iron deposition. 1. Experimental results, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 1, 164-169.
- Baker, B.C. ve West, A.C., (1997b). Electrochemical impedance spectroscopy study of nickel-iron deposition. 2. Theoretical interpretation, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 1, 169-175.
- Brenner, A., (1963). *Electrodeposition of alloys*, 41, Academic Press, New York.
- Dahms, H. ve Croll, I.M., (1965). The anomalous codeposition of nickel-iron alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, **112**, 8, 771-775.
- Gangasingh, D. ve Talbot, J.B., (1991). Anomalous electrodeposition of nickel-iron, *Journal of the Electrochemical Society*, **138**, 12, 3605-3611.
- Giuliani, L. ve Lazzari, M., (1968). Nickel nelle leghe di rame semilavorate, *Electrochimica Metallorum*, **3**, 1, 45-48
- Grande, W.C., ve Talbot, J.B., (1993). Electrodeposition of thin-films of nickel-iron 2. modeling, *Journal of the Electrochemical Society*, **140**, 3, 675-681.
- Harris, L., (1973). Change in pH near cathode during electrodeposition of a bivalent-metal-analysis, *Journal of the Electrochemical Society*, **120**, 8, 1034-1040.
- Hessami, S. ve Tobias, C.W., (1989). A mathematical model for anomalous codeposition of nickel-iron on a rotating disk electrode, *Journal of the Electrochemical Society*, **136**, 12, 3611-3616.
- Isaev, N.H., Karbasov, B.G. ve Tikhonov, K.I., (1987). Mechanism of alloy electroplating, *John Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **60**, 2, 283-287.
- Jones, D.A., (1996). *Principles and prevention of corrosion*, 44, Prentice-Hall, London.
- Kieling, V.C., (1997). Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys, *Surface and Coatings Technology*, **96**, 2-3, 135-139.
- Landolt, D., Podlaha, E.J. ve Zech, N., (1999). Mathematical modeling of electrochemical alloy deposition, *Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, **208**, 167-182.
- Landolt, D., (2001). Fundamental aspects of alloy plating, *Plating and Surface Finishing*, **88**, 9, 70-79.
- Matlosz, M., (1993). Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, **140**, 8, 2272-2279.
- Myung, N.V. ve Nobe, K., (2001). Electrodeposited iron group thin-film alloys structure-property relationships, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, 3, C136-144.
- Paunovic, M. ve Schlesinger, M., (1998). *Fundamentals of electrochemical deposition*, 6, John Wiley & Sons, Pennington.
- Sasaki, K.Y. ve Talbot, J.B., (1995). Electrodeposition of binary iron-group alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 3, 775-782.
- Srimathi, S.N., Mayanna, S.M. ve Sheshadri, B.S., (1982). Electrodeposition of binary magnetic alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, **16**, 4, 277-322.
- Vagramyan, A.T. ve Fatueva, T.A., (1963). On the theory of simultaneous discharge of metal ions in real conjugated systems, *Journal of the Electrochemical Society*, **110**, 10, 1030-1035.
- Yin, K.M., Wei, J.H., Fu, J.R., Popov, B.N., Popova, S.N., ve White, R., (1995). Mass-transport effects on the electrodeposition of iron-nickel alloys at the presence of additives, *Journal of Applied Electrochemistry*, **25**, 6, 543-555.
- Zech, N., Podlaha, E.J. ve Landolt, D., (1998). Rotating cylinder hull cell study of anomalous codeposition of binary iron-group alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28**, 11, 1251-1260.
- Zech, N., Podlaha, E.J. ve Landolt, D., (1999a). Anomalous codeposition of iron-group alloys, I. Experimental results, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 8, 2886-2891.
- Zech, N., Podlaha, E.J. ve Landolt, D., (1999b). Anomalous codeposition of iron-group alloys, II. Mathematical model, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 8, 2892-2900.
- Zhuang, Y. ve Podlaha, E.J., (2000). NiCoFe ternary alloy deposition - I. An Experimental kinetic study, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 6, 2231-2236.
- Zhuang, Y. ve Podlaha, E.J., (2003a). NiCoFe ternary alloy deposition - II. Influence of electrolyte concentration at steady state, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**, 4, C219-224.
- Zhuang, Y. ve Podlaha, E.J., (2003b). NiCoFe ternary alloy deposition - III. A mathematical model, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**, 4, C225-C233.