

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(Ti,V)N KAPLAMALARININ AZ31 MAGNEZYUM
ALAŞIMLARININ MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

GÖKHAN EKİNCİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(Ti,V)N KAPLAMALARININ AZ31
MAGNEZYUM ALAŞIMLARININ
MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

GÖKHAN EKİNCİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ DR. LEYLA ÇOLAKEROL ARSLAN

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**EFFECTS OF (Ti,V)N COATINGS ON AZ31
MAGNESIUM ALLOYS' MECHANICAL
PROPERTIES**

GÖKHAN EKİNCİ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. LEYLA ÇOLAKEROL ARSLAN

GEBZE
2016



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25/12/2015 tarih ve 2015/76 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/12/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gökhan EKİNCİ'nin tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Leyla Çolakerol ARSLAN

ÜYE

: Prof. Dr. Metin USTA

ÜYE

: Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../.....tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Magnezyum temelli hafif metal alaşımları endüstriyel ilginin artmasıyla yapısal materyaller sınıfına ait olmuşlardır. Magnezyum alaşımları düşük yoğunluğa, düşük maliyete ve geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Fakat mekanik sağlamlığının zayıflığı ve düşük korozyon dayanıklılığı onların pratik kullanımını sınırlamaktadır.

Bu tez çalışmasında AZ31 magnezyum alaşımının mekanik ve yapısal özelliklerini iyileştirmek için TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN dört katmanlı ince kaplamalar ile TiVN/VN çok katmanlı ince kaplamalar RF magnetron saçtırma sistemi kullanılarak AZ31 magnezyum alaşımının üzerine kaplanmıştır. Ve sonra gerçekleştirilen kaplamaların AZ31 magnezyum alaşımının yapısal ve mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. İnce film kaplamalar 100W RF güç kaynağı ile 1:2 Ar/N₂ oranında 1.9×10^{-3} mbar basınçta oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Kaplamaların bileşimini ve kimyasal özelliklerini x-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS). Kristal yapılarını x-ışını kırınımı (XRD), yüzey morfolojisi ve yüzey pürüzlülüğünü atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), korozyon dayanıklılığını elektrokimyasal ölçümler, mekanik ve tribolojik özelliklerini belirlemek için de sertlik ve çizik testleri yöntemleri ayrı ayrı kullanılarak analiz edilmiştir. Ve sonuçlar bize kaplamaların pürüzlülüğü, korozyon dayanıklılığı ve mekanik özelliklerinin AZ31 magnezyum alaşımı ile karşılaştırıldığında belirgin olarak iyileştiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: AZ31 Magnezyum Alaşımı, Magnetron Saçtırma, Nitrit Kaplamalar, Mekanik Özellikler.

SUMMARY

Magnesium based light metal alloys belong to a class of structural materials with increasing industrial attention. Magnesium alloys show the lowest density, low cost and large availability. However, weak mechanical strength and low corrosion resistance restrict their practical application.

In this thesis study to improve mechanical and structural properties of AZ31 magnesium alloys, TiN, (Ti,V)N, and TiN/VN four layer thin films along with TiVN/VN multilayer thin films were coated on AZ31 magnesium alloys using RF magnetron sputtering technique. And then the influence of these coatings on the structural and mechanical properties of magnesium alloys was investigated. Thin film coatings were produced at 1.9×10^{-3} mbar by using 100 W RF power supply at room temperature and at 1:2 Ar/N₂ gas flow ratio.

The composition and chemical properties, surface morphology, corrosion resistance, mechanical and tribological properties of the coatings were analyzed by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscope (AFM), electrochemical measurements, nano hardness tester and scratch tester, respectively. The results showed that the roughness, corrosion resistance and mechanical properties of coatings were significantly improved compared to AZ31 magnesium alloy.

Keywords: AZ31 Magnesium Alloy, Magnetron Sputtering, Nitride Coatings, Mechanical Properties.

TEŞEKKÜR

Tez alıőmam sırasında ve yüksek lisans eğitimim sresince bilgi, öneri ve desteklerini esirgemeyerek fikirleriyle yol gösteren danıőman hocam Sayın Doç. Dr. Leyla ÇOLAKEROL ARSLAN'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Bu alıőma TÜBİTAK tarafından 113M134 proje numarası ile desteklenerek gerçekleştirilmiştir. Baőtta TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu olmak üzere, çalıőmamıza destek veren bütün gruba ve kiőtilere, Gebze Teknik Üniversitesi (GTU) Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne, GTU Fizik Bölümü'ne teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve eğitim hayatım boyunca ve tez yazım aşamasında yanımda olan değerli arkadaőtarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Magnezyumun Genel Özellikleri	3
1.2. Magnezyum Alaşımlarının Genel Özellikleri	3
1.3. AZ31 Magnezyum Alaşımına Uygulanan Kaplamalar	6
2. DENEYSEL TEKNİKLER	10
2.1. Magnetron Saçtırma Yöntemi	11
2.1.1. DC Magnetron Saçtırma	17
2.1.2. RF Magnetron Saçtırma	18
2.2. X- Işını Kırınımı (XRD)	19
2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	21
2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	24
2.5. X- Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	26
2.6. Korozyon Deneyi	27
2.7. Çizik Testi	31
2.8. Sertlik Ölçümleri	32
3. DENEYSEL SONUÇLAR	38
3.1. Büyütme Parametrelerinin Kaplamaların Yapısal ve Kimyasal Özelliklerine Etkileri	41
3.2. TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN 4 Katmanlı Kaplamaları	50
3.2.1. TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN Katmanlı Kaplamaların Yüzey Morfolojisi	51
3.2.2. TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN Katmanlı Kaplamaların Korozyon	

Özellikleri	57
3.2.3. TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN Katmanlı Kaplamaların Mekanik Özellikleri	61
3.3. TiVN/VN Çok Katmanlı Kaplamaları	63
3.3.1. Çok Katmanlı Kaplamanın Yüzey Morfolojisi	64
3.3.2. Çok Katmanlı Kaplamanın Korozyon Özellikleri	66
3.3.3 Çok Katmanlı Kaplamanın Mekanik Özellikleri	68
4. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	80

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Mg	: Magnezyum
Al	: Alimünyum
Ti	: Titanyum
V	: Vanadyum
N	: Nitrat
gr	: Gram
cm ³	: Santimetre küp
°C	: Santigrad derece
N	: Newton
mm	: Milimetre
Na	: Sodyum
B	: Manyetik alan
E	: Elektrik alan
V	: Voltaj
mbar	: Milibar
i	: Akım
log	: Logaritma
mV	: Mili volt
L _c	: Kritik yük
F	: Kuvvet
Na	: Sodyum
Ar	: Argon
Cl	: Klör
C	: Karbon
O	: Oksijen
eV	: Elektro volt
nm	: Nano metre
sn	: Saniye
β _A	: Anodik tafel eğimi

β_B	:	Katodik tafel eğimi
R_p	:	Polarizasyon direnci
E_{corr}	:	Korozyon potansiyeli
I_{corr}	:	Korozyon akım yoğunluğu
μA	:	Mikroamper
dk	:	Dakika
mm	:	Milimetre
θ	:	X- ışını geliş açısı
AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
GTÜ	:	Gebze Teknik Üniversitesi
HV	:	Vickers Sertliği
NASAM	:	Nanomanyetizma ve Spintronik Araştırma Merkezi
UHV	:	Ultra Yüksek Vakum
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	:	X- Işınları Kırınımı
XPS	:	X- Işını Fotoelektron Spektrumu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: GTÜ fizik bölümü NASAM laboratuvarında bulunan UHV'lu ince film büyütme sisteminin tamamı.	11
2.2: Elektrik ve Manyetik alanlar.	13
2.3: Bir plazma ortamı içerisinde elektron çarpışması ile nötr bir atomun iyon haline gelmesi.	14
2.4: Kombine edilmiş elektrik ve manyetik alan içerisinde elektronun akışı.	14
2.5: Manyetik alanda saçırma da plazmanın meydana gelişi.	15
2.6: RF magnetron saçırma sisteminin şeması.	19
2.7: Bir kristal düzleminde x- ışını kırınımının meydana gelişi.	20
2.8: X- ışını Kırınımı Cihazı (XRD).	21
2.9: SEM sisteminin şematik gösterimi.	23
2.10: AFM'nin şematik diyagramı.	25
2.11: Einstein denklemi.	26
2.12: GTÜ fizik bölümü NASAM laboratuvarında UHV XPS sisteminde bulunan yarı küresel enerji analizörü.	27
2.13: Korozyonun elektrokimyasal oluşum düzeni.	28
2.14: Test elektrodunun anodik polarizasyonu sırasında akımın akış durumu.	30
2.15: Lineer polarizasyon, potansiyodinamik polarizasyon ve tafel bölgelerinin bölgelerinin gösterildiği genel bir polarizasyon sistemi.	31
2.16: Çizik Test Yöntemi.	32
2.17: Mohs sertlik skâlası.	34
2.18: Üzerinde vickers sertlik deneyi uygulanmış numunelerden alınmış optik görüntüler.	36
2.19: Sertlik ölçümünde yükleme boşaltma eğrisi.	37
3.1: Numunelerin yüzeyinin mikroskobik görüntüsü.	41
3.2: Optimum koşullarda gerçekleştirilen TiN kaplamalarına ait Ti 2p spektrumu.	43
3.3: Optimum koşullarda gerçekleştirilen TiN kaplamalarına ait N 1s spektrumu.	43
3.4: Farklı basınç değerlerine göre Ti ve N elementlerinin yüzdesi.	44

3.5:	Farklı Ar/N ₂ değerlerine göre Ti ve N elementlerinin yüzdesi.	45
3.6:	(1:3) Ar/N ₂ parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü.	46
3.7:	(1:2) Ar/N ₂ parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü.	47
3.8:	(1:1) Ar/N ₂ parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü.	47
3.9:	1.9x10 ⁻³ mBar basınç parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü.	48
3.10:	5x10 ⁻³ mBar basınç parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü.	49
3.11:	1x10 ⁻² mBar basınç parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü.	49
3.12:	AZ31 Mg alaşımının ve bu alaşım üzerine yapılan dört katmanlı kaplamaların XRD grafikleri.	51
3.13:	Kaplama öncesi AZ31 magnezyum alaşımının optik mikroskop görüntüsü.	52
3.14:	TiN kaplanmış AZ31 Mg alaşımının SEM görüntüsü.	53
3.15:	TiN/VN kaplanmış AZ31 Mg alaşımının SEM görüntüsü.	53
3.16:	(Ti,V)N kaplanmış AZ31 Mg alaşımının SEM görüntüsü.	54
3.17:	Numunelerin yüzeyinin mikroskobik görüntüsü.	55
3.18:	TiN kaplanmış numunenin AFM görüntüsü.	56
3.19:	(Ti,V)N kaplanmış numunenin AFM görüntüsü.	56
3.20:	TiN/VN kaplanmış numunenin AFM görüntüsü.	57
3.21:	Kaplanmamış AZ31 ve kaplanmış AZ31 Mg alaşımına ait tafel eğrileri.	58
3.1:	Polarizasyon direnci denklemi.	58
3.22:	AZ31,TiN, (Ti,V)N, TiN/VN kaplanan AZ31 Mg alaşımlarının korozyon testinden sonraki SEM görüntüsü.	60
3.23:	AZ31 Mg alaşımının ve üzerine gerçekleştirilen kaplamaların sertlik değeri.	62
3.24:	AZ31 Mg alaşımı ve TiVN/VN kaplanmış AZ31 Mg alaşımının XRD grafiği.	64
3.25:	TiVN/VN kaplanmış AZ31 Mg alaşımının SEM görüntüsü.	65

3.26: TiVN/VN kaplanmış numunenin AFM görüntüsü.	66
3.27: Kaplanmamış AZ31 ve kaplanmış AZ31 Mg alaşımına ait tafel eğrileri.	67
3.2: Polarizasyon direnci denklemi.	67
3.28: TiVN/VN çok katmanlı kaplamanın sürtünme katsayısı grafiği.	69
3.29: Çizik testi uygulanan TiVN/VN çok katmanlı kaplamanın penetrasyon grafiği.	70
3.30: Çizik testi uygulanan TiVN/VN kaplamanın optik görüntüsü.	71
3.31: AZ31 Mg alaşımı ve TiVN/VN kaplanmış AZ31 Mg alaşımının sertlik değeri.	72

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Kaplanmış ve kaplanmamış AZ31 Mg alaşımlarının elektrokimyasal aşınma parametreleri.	59
3.2: AZ31 Mg alaşımı üzerine gerçekleştirilen çok katmanlı filmlerin kaplama parametreleri.	63
3.3: Kaplanmamış ve çok katmanlı AZ31 Mg alaşımlarının elektrokimyasal aşınma parametreleri.	67

1. GİRİŞ

Magnezyum ve alaşımları günümüzde uçak ve uzay endüstrisi başta olmak üzere birçok alanda yapı malzemesi olarak kullanılan metalik malzemeler içinde en hafif olanıdır [1]. Magnezyum ve alaşımları döküm işlemlerinde yüksek döküm hızı ve talaşlı imalatta ise uzun takım ömrü ve çok iyi mekanik cevhere sahiptirler [2].

Magnezyum ve alaşımlarının hayatımızda çok önemli bir yeri vardır, özellikle insan vücudunda belli bir oranda bulunması sağlık açısından gerekli olmasının yanı sıra bio uygunluğu ve implantasyon için elverişli olması onun sağlık alanında ön plana çıkmasına neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı magnezyum ve alaşımları medikal alanda çalışma yapan araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Fakat bu malzemeleri doğrudan insan vücudunda medikal amaçlı kullanmak mümkün değildir, bir yüzey modifikasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Çünkü magnezyum klorür bulunan ortamlarda klorürle hızlı bir şekilde reaksiyona girmekte klorür çözeltileri magnezyum üzerindeki koruyucu tabakayı bozarak korozyona neden olmaktadır. Ve insan vücut sıvısı diğer bir ifadeyle kan ve kemik plazması yoğun miktarda klorür içerdiğinden insan vücudun da implantasyon amaçlı kullanılacak olan bu element çok kısa sürede korozyona maruz kalmaktadır. Bunun sonucunda hem bu materyalin ömrü kısalmakta hem de korozyon sonucunda insan vücudu için oldukça tehlikeli olabilecek sonuçlara neden olacaktır [3].

Son yıllarda magnezyum ve alaşımları sağlık alanında araştırmacıların yoğun ilgisini çekmesine rağmen, uzun yıllardır bu element başta mühendislik, telefon, iletişim ve mikro elektronik olmak üzere otomobil, uzay ve savunma sanayinde oldukça yaygın kullanılmaktadır [4]. Özellikle elektronik yapılar ve mobil cihazlar sektöründe kullanılacak materyalin sağlamlığının yanında oldukça düşük ağırlığa sahip olması hiç şüphesiz beklenen bir özelliktir. Benzer şekilde başta otomobil sektörü olmak üzere tüm ulaşım araçlarında kullanılan malzemenin sağlamlığı ve işlenebilir olmasıyla birlikte ağırlık yönünden oldukça hafif olması yakıt ve enerji tasarrufu açısından oldukça önemlidir. Şüphesiz diğer metaller ile karşılaştırıldığında alüminyuma göre % 35 ve diğerlerine oranla da oldukça hafif olan magnezyum bu soruna çözüm sunmaktadır. Ayrıca işlenebilir olması, kimyasal ve termal dengeye sahip olması magnezyum ve alaşımlarını diğer metallere göre ön plana çıkmasına neden olmaktadır [5].

Sahip olduğu avantajlara rağmen magnezyum metalinin ve onun alaşımlarının aşınma ve sũrtũnme dayanıklılığının zayıf olması, sertliğinin dũřuk olması ve ۆzelliklede korozyon dayanıklılığının zayıf olması bu malzemelerin kullanım alanlarını oldukça sınırlamaktadır. Bu sınırlamaları ortadan kaldırmak için birçok yۆntem denenmiştir. Bu yۆntemlerden bir tanesi malzemede modifikasyon yapmak ve ya malzeme yũzeyinde koruyucu bir film oluşturmaktır [6].

Saf yani alaşımı yapılmamış magnezyum, yumuşaklığından, dũřuk korozyon ve oksidasyon direncinden dolayı mũhendislik uygulamaları için pek uygun değildir. Magnezyumun en geniş ve yararlı kullanımı onun alaşımlarıdır. Bu yũzden Mg'in mekanik ۆzelliklerini iyileştirmek ve korozyon dayanımını artırmak için çeşitli elementlerle karıştırılarak alaşım haline getirilmiştir. Saf magnezyumun çekme ve uzama dayanımını artırmak, sertliğini iyileştirmek için AZ31 alaşımı ۆretilmiřtir fakat zayıf korozyonundan dolayı içeriğindeki alũminyum miktarı artırılarak AZ91 alaşımı ۆretilmiřtir. Fakat magnezyum, yaklaşık % 10'dan fazla Al+Zn ile alaşımlandırmak oldukça zordur. ũnkũ alaşımın sũnekliđi, gevrek metaller arası bileşik oluşumu nedeni ile azalır. Saf haldeki magnezyumun dۆkũlebilirliđini iyileştirmek için ise AZ63 formu oluşturulmuştur. Nadir toprak elementlerinin ilavesi ile mikro boşlukları bastırma eğiliminde olduklarından dۆkũlebilirlik iyileşmiş ama yũksek çinko içeriğinden dolayı dۆkũm sırasında kaynaklanamazlar bu sebepten çinko içeriği dũřũrũlerek AZ61 formu kullanılır [7].

Yũzey modifikasyon tekniklerinin birçok çeşidi olmakla beraber magnetron saçtırma tekniği yaygın olarak kullanılan yۆntemlerden biridir. Bu teknik basit ve birçok materyale uygulanabilen, homojen yapılar elde edilmesine olanak sağlayan bir tekniktir. Bazı diğer tekniklerden farklı olarak dũřuk alttaş sıcaklıklarında çalışılabilmesi ve elde edilen film yapılarıyla yũzey arasında mũkemmek bağların oluşması ve filmlerin kristalografik dũzen gۆstermesi avantajlarındandır [8].

Gerçekleştirilen bu çalışma ile DC ve RF magnetron saçtırma sistemleri kullanılarak farklı kalınlıklarda (Ti,V)N kaplamaların AZ31 magnezyum alaşımları ۆzerinde bũyũtũlmesi sağlanarak elde edilen bu yapıların başta zayıf olan korozyon dayanıklılığının ve sertliğinin artırılması hedeflenmiş. XRD, SEM, XPS ve AFM incelemeleri ile fiziksel ۆzellikler incelenmiş ve malzemelerin karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca izik testi, sertlik ۆlũmũ ve korozyon ۆlũmleri yapılarak bu yapıların mekanik ۆzellikleri incelenmiştir. Uygulanacak yۆntem ile magnezyum ve alaşımlarının zayıf korozyon direncini artırarak; aşınma, sertlik ve diğer mekanik

özelliklerini iyileştirerek magnezyum metalinin başta savunma sanayi, otomobil sektörleri olmak üzere endüstriyel alanda daha çok kullanılması sağlamak ve bu elementle ilgili yaşanan problemlerin çözüme kavuşturulması amaçlanmıştır.

1.1. Magnezyumun Genel Özellikleri

Bütün yapısal metaller içinde en hafifi olan magnezyum deniz suyunda ve toprakta bulunan en bol sekizinci elementtir. Çok iyi bir mukavemete sahip olan magnezyumun 1.74 gr/cm^3 'lük yoğunluğu, alüminyuma göre % 33, demir ve çeliğe göre % 75 daha düşüktür. Düşük yoğunluğundan kaynaklanan düşük eylemsizliği, hızlı hareket eden parçalar için bir avantajdır [9].

Gümüş bir renge sahip olan magnezyum hafif ve parlak bir metaldir. Havada hemen mat renkli ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Yaklaşık $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki bir sıcaklığa ısıtıldığında ise parlak bir alev ile yanarak MgO 'e dönüşür. Kolaylıkla şekil verilebilip ince tabaka haline getirilebilirler [10].

Magnezyum düşük yoğunluğu, yüksek özgül ısı kapasitesi ve yüksek ses soğurması sayesinde birçok sektörde kullanılan bir metaldir. Magnezyum, cevher olarak dolomit ve magnezit adıyla sırasıyla MgCO_3 ve CaCO_3 formunda mevcutken, deniz suyunda, tuzlu yer altı sularında ve yer üstü tuz çökeltilerinde klorür bileşiği şeklinde karışımıza çıkmaktadır [11].

Magnezyum elementinin bazı genel özellikleri [12]:

- Yoğunluğu: 1.74 gr/cm^3
- Kaynama Noktası: $1107 \text{ }^\circ\text{C}$
- Ergime Noktası: $650 \text{ }^\circ\text{C}$
- Özgül Isısı: $0,25 \text{ cal/g }^\circ\text{C}$

1.2. Magnezyum Alaşımlarının Genel Özellikleri

Magnezyumun saf halde kullanılması çoğu diğer metallerde olduğu gibi, dayanımının düşük olmasından dolayı mümkün değildir. Bu amaç doğrultusunda magnezyumun değişik alaşımları yapılmıştır. Magnezyum alaşımlarının en önemli

özelliği hafifliğidir. Bu yüzden bazı magnezyum alaşımlarının özgül çekme dayanımı, alüminyum ve çeliğin özgül çekme dayanımından daha büyüktür [12].

Magnezyum alaşımları yüksek oranda şekillendirme kabiliyeti darbe dayanımı: çok yüksek saflıktaki alaşımlar ise çok iyi korozyon dayanımı gösterirler. Magnezyum alaşımları döküm işlemlerinde yüksek döküm hızı, talaşlı imalatta ise uzun takım ömrü ve çok iyi mekanik cevhere sahiptirler. Magnezyum alaşımlarının oda sıcaklığında şekillendirilebilmeleri zor olmakla beraber, kaynak yapılabilirler [13]. Magnezyum genellikle diğer metallerin üretildiği metotlarla şekillendirilirler. Üretim metodunun seçiminde malzemedeki beklenen en verimli özellikler dikkate alınmalıdır. Bazı özel parçaların şekillendirilmesinde özel üretim yöntemleri tercih edilebilir. Magnezyum için en uygun şekillendirme yöntemi yüksek basınçlı baskılı döküm yöntemleridir [14].

Magnezyum diğer elementlerle birleştirilip alaşım haline getirildiğinde mekanik özelliklerinde iyileşmeler görülür. Magnezyum alaşımları, yüksek özgül dayanıma, iyi dökülebilme özelliğine ve yüksek sönümlenme kapasitesine sahiptirler. Ancak magnezyum alaşımları oksijene karşı ilgisinin fazla olması, düşük elastik modülü ve yorulma direncine sahip olması, yüksek sıcaklıkta sürtünme dayanımı değerinin düşük olması nedeniyle az tercih edilirler. Magnezyumun en önemli alaşım elementi alüminyum ve çinko olup, yaklaşık % 2,5-8 alüminyum ve % 0,5-4 çinko ilave edilir. Bu sayede dayanımı artırılabilir. Magnezyum alaşımları iyi dökülebilir alaşımlardır, sertleşebilen ve sertleşmeyen türleri vardır [15].

Bu alaşımları elde edilebilirliği açısından bir sıkıntı yaşanmamaktadır. Yerkabuğunun % 2,7'si magnezyumdan olduğundan ve de özellikle deniz suyunda % 0,13 oranında magnezyum bulunduğundan, elde edilebilirlik açısından bir problem yoktur. Genelde magnezyum alaşımları döküm alaşımlar ve dövme alaşımlar olarak ikiye ayrılır. Döküm alaşımları kum ve kalıba döküm alaşımları olarak, dövme alaşımlar ise şerit, plaka ekstrüzyonlar ve dövmeler olarak alt bölümlere ayrılabiliriz. Bazı alaşım ürünlerine ısıl işlem uygulanırken diğerlerine uygulanmaz [15].

Magnezyum alaşımları ASTM (A275) standart sistemi tarafından belirlenmiştir. Yöntem iki harfle birlikte iki rakamı kapsamaktadır. İki harf; iki en büyük elemana verilmiş olan harf kısaltması; rakamlar ise bu alaşımların en yakın tam sayıya yuvarlanmış yüzdeleri dilimidir. Ayrıca numaraları takiben son kısımda verilen A, B gibi harflerde genellikle katışıklık seviyelerinde alaşım için A, B gibi bir modifikasyonu gösterir [16].

AZ31 magnezyum alaşımının açıklaması Őyledir:

- A —→ Al'yi yani magnezyumdan sonraki en fazla elementi temsil eder.
- Zn —→ Zn'yi yani 2. olarak en fazla kullanılan elementi temsil eder.
- 3 —→ Alaşım içerisindeki Al oranının % 2,5-3,5 arasında olduğunu gösterir.
- 1 —→ Alaşım içerisindeki Zn oranının %0,7-1,3 arasında olacağını ifade eder.

AZ31 magnezyum alaşımının en önemli iki alaşım elamanı alüminyum ve çinkodur [16]. Magnezyum esaslı alaşımlarda alüminyum katkısı alaşımın çekme dayanımını, sertliğini ve katılaşma zamanını artırmakta, fakat sünekliliğini ve darbe dayanımını azaltmaktadır. Ergiyiğin dklebilirliğini geliştirmesinin yanı sıra magnezyumun katı çökelti dayanımını ve döküm alaşımlarının mikro gözeneklerini azaltır. Alaşıma eklenen alüminyum miktarı % 6'yı aştığında, alaşımın ısıl işlem kabiliyeti artar. Katı eriyik sertleşmesi ve çökelti sertleşmesi ile oluşan Mg₁₇Al₁₂ intermetaliliği düşük sıcaklıklarda (-120 C) oluşarak alaşımın dayanımını geliştirir [17].

Zn tane sınırlardaki ötektik miktarını artırarak, alaşımın katılaşma sıcaklığını düşürmektedir. Korozyon zelliklerinde Cu'nin kötü etkisini yok etmek için Zn ilave edilmektedir. Zn, kelti sertleşmesi sayesinde ortam sıcaklıklarında sertliği, dayanımı ve aynı zamanda ergiyiğin akıcılığını artırmakla birlikte, tane sınırlarına çökelmesi ile sıcak yırtılma oluşturduğu için % 2 ile sınırlıdır. Ayrıca Zn, alaşımın çekme mukavemetini artırır [17].

Genel olarak magnezyum alaşımları, 160 -300 N/mm çekme dayanımı, 80 -190 N/mm % 0,2 akma dayanımı ve % 2-15 kopma uzamasına sahip alaşımlardır [17]. Magnezyum alaşımları kara taşıtlarında, elektronik bilgisayar ve spor gereçleri endüstrisinde kullanım alanı bulmaktadır. Geleneksel magnezyum alaşımları geçtiğimiz yüz yılda geliştirilmeye başlanmıştır. Günümüzde plastik ve fiber takviye edilmiş kompozitlerde kullanılan alaşımları bulunmaktadır. Magnezyum ve alaşımlarının dayanımlarının artırılması alaşımlama, pekleşme, tane boyutu kltlmesi ve çökelme sertleşmesi ile sağlanır [18].

Magnezyum alaşımlarından AZ31 işlenik alaşımı mükemmel deforme özelliği ve tatmin edici kapsamlı özellikleri nedeniyle yaygın Şekilde kullanılır. Ancak AZ31 alaşımı içindeki alaşım elementleri çok düşüktür. Çökelme mukavemetleşmesi ve

yaşlanma mukavemetleşmesinde AZ31 verimleri çok dayanıklı olmamakta ve oda sıcaklığında mekanik özellikleri çok zayıftır. Bu dezavantajlar AZ31 alaşımının yaygın kullanımını kısıtlamaktadır bunun için bu malzemelerin kaplanması yoluna gidilmiştir [19].

1.3. AZ31 Magnezyum Alaşımına Uygulanan Kaplamalar

Literatürde magnezyum ve alaşımlarına çeşitli yüzey işlemleri uygulanmış ve bu işlemlerin başta korozyon olmak üzere magnezyum alaşımlarının birçok mekanik özelliğini iyileştirdiği görülmüştür.

Korozyon dayanımını iyileştirmek için AZ31 Mg alaşımına NaOH çözeltileri içerisinde çeşitli gerilimlerde anodik oksidasyon işlemi uygulanmış ve yapılan anotlama işleminin korozyona karşı koruyucu özelliğinin olduğu tespit edilmiştir. Fakat bu yöntem sonucunda üretilen kaplamaların yüzey pürüzlülükleri ve aşınma oranları artan kaplama süresiyle artmaktadır [20].

Anodik oksidasyon tekniğinin AZ31 alaşımının korozyonuna karşı koruyucu özelliği bilinmekle birlikte, bu alaşımın korozyona karşı belirgin bir şekilde direnç gösterdiği kaplama yöntemlerinden biri de kromat dönüşümlü kaplamalardır. Kromat dönüşümlü kaplamalar başta AZ31 alaşımı olmak üzere magnezyumun tüm alaşımlarının korozyonunu belirgin bir şekilde azaltmıştır. Ama elde edilen bu kaplamalar yapı olarak ince olmakla birlikte son kaplama tabakaları dış ortamlarda kullanımlara uygun olmamıştır. Karşılaşılan bu sorunun çözümü ve kaplamaların koruyucu özelliğini artırmak için kaplama yoğun tabakası içindeki $Cr(OH)_3$ miktarı artırılarak istenilen noktaya ulaşmakla birlikte toksik özelliklerinden dolayı çevreye ve insan sağlığına zararlı olması bu tekniğin geniş kullanımını sınırlamaktadır [21].

AZ31 magnezyum alaşımı üzerine elektrokimyasal, nikel – fosfor ve çinko kaplamalar, dönüşümlü kaplamalar ve nitrit kaplamalar olmak üzere birçok kaplama teknikleri yapılmıştır. Bu alaşımın yüzey ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için magnetron saçtırma tekniği ile yapılan seramik metal çift katmanlı kaplamalarda alaşım iki farklı koruyucu kaplama yapıları içeren Al_2O_3/Al ve Al_2O_3/Ti ile kaplanmıştır. Yapılan bu modifikasyon sonucunda elde edilen kaplamaların oldukça düzgün ve yoğun bir yüzeysel yapıya sahip olduğu, alaşımın yüzey mekanik özelliklerinde belirgin şekilde iyileşmeler olduğu ortaya çıkmıştır. Özellikle Al_2O_3/Ti

koruyucu kaplama tabakasının alaşıma korozyona karşı direnç kazandırdığı belirlenmiştir [22].

Fiziksel buhar biriktirme tekniğiyle yüksek saflıktaki AZ31 magnezyum alaşımı üzerine uygulanan kaplamaların bir türü de nitrür kaplamalarıdır. Bu yöntem ile (TiN, CrN, TiAlN, NbN- TiAlN, CrN- TiCN ve AlN- TiN) hedef malzemeler bu alaşım üzerine kaplanmış ve bu alaşımın mekanik davranışlarına ve korozyon direncine etkisini araştırmıştır. Yapılan bu kaplamaların çoğunun iyi adezyon ve sertliğe sahip olduğu ve yapılan kaplamaların alaşımın korozyonunu iyileştirdiği de açık şekilde görülmüştür [23].

- Nitrit Kaplamalar

Dünyada malzemelerin aşınmaya ve yıpranmaya karşı direnç kazanmaları için yapılan kaplamaların başında nitrür kaplamalar gelmektedir. Bunlar içerisinde de en popüler olan TiN dir. Bu kaplamaların genel özellikleri ve avantajları vardır. Bunlar;

- Yüksek sertliğe sahip olmaları ve ısı geçirgenliğinin düşük olması nedeniyle talaşın takıma ısı transferini engeller ve takımın ısınma yoluyla yumuşamasını engeller. Krater oluşumunu ve serbest yüzey sürtünmesini azaltarak minimuma inmesini sağlar. Bu nedenlerden dolayı malzemelerin kesme ve ilerleme hızları % 20 oranlarında artırılabilir.
- Kimyasal kararlılığı yüksek bir malzeme olduğundan çalışma ortamlarındaki iş malzemelerine yapışmaz, kayganlık özellikleri oldukça yüksektir. Kesme anında uç birikimlerinin büyümesini engellediğinden iş parçası yüzeyinin temiz kalmasını sağlar.
- Kayganlık özellikleri yüksek olduğundan sürtünme katsayısı düşüktür ve böylece kesme sürtünme kuvvetleri azalır buna bağlı olarak da takımın ısınmasını önler ve plastik bozulmasını geciktirir.
- Kimyasal reaksiyonlara tepki vermediğinden çalışma parçasının yüzeyleri uzun süre aktif kalır. Özellikle paslanmaz çelik çalışma parçalarında, takımdan iş parçasına demir geçişi olmadığı için paslanmayı önler.
- Yapılan kaplama alttaşa mükemmel yapıştığından kesici kenarlarda kaplamanın dökülmesi gerçekleşmez hatta yüksek tonajlı baskılarda dahi yüzeyden dökülmez.

TiN kaplamalar malzemelerin yüzey özelliklerini zenginleştirerek, daha kaliteli ve daha uzun ömürlü malzemeler elde edilmesine imkân tanır. Birkaç mikro metre kalınlıktaki titanyum nitrit ince filmler, aletler için aşınmaya ve sürtünmeye karşı koruyucu tabaka olarak kullanılırlar. Kübik bir yapıya sahip olan TiN ince filmler kaplandığı malzemeye altın rengini verir. Partikül boyutu nanometre mikrometre arası değişen toz haldeki TiN; metallere ve zımparalar gibi sert malzemelerin yapısına katılarak aşınma dayanıklılığını artırmak için kullanılır. TiN, malzemelerin yüzeyinin termal özelliklerini zenginleştirir [24].

TiN kaplamaları yüksek sertlik oranlarına ve düşük aşınma oranlarına sahip olduklarından aşınma önlemede ve parlak olmalarından dolayı da optik alanlarda kullanılır. Ayrıca TiN yapıları daha sert yapmak için örgü parametreleri birbirine yakın olan Ti ve V elementlerini içerisinde bulunduran TiN/VN çoklu tabakalı kaplamalarda kullanılmaktadır. Katıldığı yapıların sertlik mukavemetini artıran VN kaplamaları malzemelerde yüksek sıcaklıklarda kaplama yüzeyinde V_2O_5 fazında kaygan bir vanadyum oksit tabakası oluşturarak yüzeydeki sürtünmenin etkilerini azaltarak aşınma dayanımını iyileştirmektedir [25].

Metal nitrür yapıya karbon ilave edilince bu yapıların sertliği yükselmektedir. Çalışma alanlarında sert malzemelere ihtiyaç duyulduğunda karbon nitrür sert seramik filmler tercih edilmektedir. Bunlar içerisinde de TiCN sert filmler en çok tercih edilenidir. Bu yapılar içerisinde karbon ihtiva eden gazların kaplama sırasında azot gazı ile birlikte vakum odası içerisine gönderilmesiyle elde edilir. CrN oranı tabakanın özelliğini belirleyen bir faktördür ve CrN' in en büyük avantajı yüzey pürüzlülükleri ve sürtünme katsayılarının TiN'e göre daha düşük olmasıdır. Fakat bu avantajının yanı sıra ısıl iletkenliğinin TiN'e göre daha yüksek olması bir dezavantajdır [26].

Endüstride özellikle kesici aletlerin ve takımların TiAlN sert malzemelerle kaplanmasıyla büyük kazanımlar elde edilmiştir. Özellikle abrasif aşınmaların önlenmesinde TiAlN kaplamalarla büyük başarılar sağlanmıştır. TiAlN TiN ile mukayese edildiğinde yüksek olan sıcaklık sertliği nedeniyle TiAlN daha yüksek kesme hızlarında çalışmaya olanak sağlar. Ayrıca TiAlN diğer sert malzemelere oranla daha iyi oksidasyon mukavemetine sahiptir [27].

Magnetron saçırma yöntemleri kullanılarak TiVN ve TiAlVN'in farklı birleşimleri yapılarak daha sert film tabakaları oluşturmak mümkündür. Bunlar içerisinde özellikle alüminyumca zengin TiAlVN kaplamaları öne çıkmaktadır

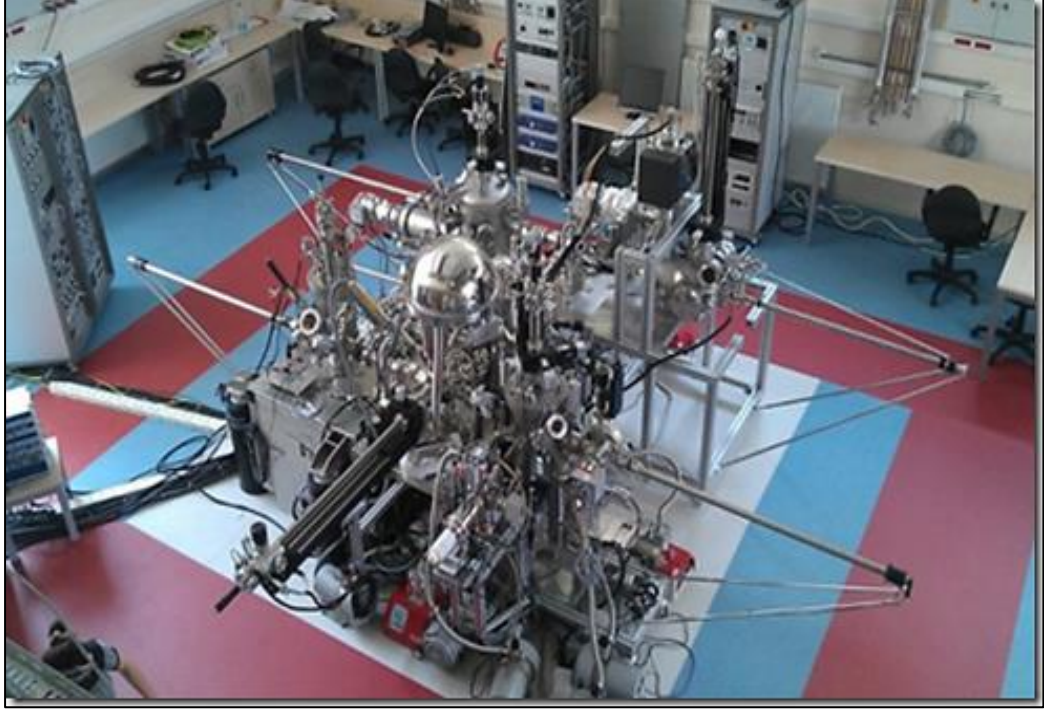
çünkü TiAlVN oldukça yüksek sertlik değerine sahiptir. Benzer şekilde alüminyumca zengin TiAlVN film tabakaları düşük alüminyum oranlarında kızıl aşınmaya karşı yüksek dirence sahiptir. Bu kaplamalar atomik %4 V oranlarında en yüksek sertliğe ulaşır. Ve vanadyum yapısı yüksek sıcaklıkta iyi termal dengeye ve difüzyon aşınmasında daha yüksek mukavemete sahiptir [24].

Endüstride ve sanayi sektöründe metalleri kesmek amacıyla kullanılan yüksek hızla çalışılan çelik takımlarında da başlıca kullanılan nitrit kaplamalar ayrıca erozyondan korunma sağlamak amacıyla talaşlı imalat malzemelerinde de kullanılmaktadır [28]. Nitrit kaplamalar yapılarak tornalama işlemlerinde özellikle delme, planyama ve diş açma gibi alanlarda yüksek performans sağlanır bu endüstriyel ürünlerin kesme hızı % 30'a varan oranlarda artırılabilir. Sanayi alanında CNC tezgâhi olarak kullanılan ekip malzemelerinin ömürlerinin yüksek olması, tezgâhin durma süresini azaltmaktadır. Bu alandaki sorunun çözümüne nitrit kaplamalar ile ulaşılmıştır. Kesme ve form malzemelerinde krater oluşumu ve yüzeyin sürtünme sonucunda aşınması çok ciddi problemlere neden olur. Form malzemeler üzerinde nitrit kaplamalar yapılarak % 350'ye varan ömür artışları sağlanmıştır. Dişli ve çarklı mekanizmalarda nitrit kaplamalar sayesinde dişli makaraların sarmaları neredeyse tamamen engellenerek % 800'e varan ömür artışlarının olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde evlerde kullanılan otomatik çamaşır makinelerinin paslanmaz çelikten yapılan iç tambur malzemelerinden zımba ve çarklı mekanizmalarında nitrit kaplamalar sonucunda % 400 oranlarında ömür artışı sağlanmıştır [29].

2. DENEYSEL TEKNİKLER

Tez çalışmamızda genel olarak AZ31 magnezyum alaşımının üzerine TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN 4 katmanlı ince kaplamaları ve TiVN/VN çok katmanlı kalın filmleriyle kaplayarak bu malzemenin korozyon dayanımının ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda çeşitli parametreler değiştirilerek ideal parametrelerin bulunmasına çalışılmıştır. TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN 4 katmanlı ince kaplamalar ile TiVN/VN çok katmanlı kalın kaplamalarını ideal bir şekilde gerçekleştirmek için çevreye hiçbir şekilde zehirli atıklar bırakmayan ve çevreyle dost magnetron saçtırmalı büyütme sistemi kullanılmıştır. Çalışmalarımızda RF sputter yöntemiyle yüksek güç uygulayarak kaplamalar gerçekleştirilmiş ve bunların altlık malzemenin korozyon dayanımına ve mukavemeti üzerine etkileri incelenmiştir. Tez çalışmamızda AZ31 magnezyum alaşımı üzerine gerçekleştirdiğimiz kaplamaları birbirine bağlı büyütme ve analiz sistemi içerisinde yüksek vakumlu büyütme sistemi (UHV) kullanarak gerçekleştirilmiştir. Sistemimizde bulunan ultra yüksek vakum odası büyütmenin kontrollü ve verimli olarak sürdürülebilmesi için zorunludur. Büyütme sistemimizde basıncı ultra yüksek basınç seviyesine düşürebilmek için üç aşamadan meydana gelen vakum sisteminden faydalanılır. İlk olarak mekanik pompa kullanılır ve sistemin basıncı hava basıncı değerinden 10^{-3} Torr seviyesine indirilir. İkinci aşamada turbo moleküler pompalar görev alarak mekanik pompaların 10^{-3} Torr seviyesine düşürdüğü basıncı 10^{-9} Torr seviyesine indirir. Son aşamada ise iyon pompası devreye girerek 10^{-9} Torr seviyesine düşürülen basınç 10^{-11} Torr seviyesine indirilerek ana basınç değerine ulaşılmış olur. Kaplamalar farklı şekillerde uygulandıktan sonra aynı vakum sistemine bağlı bulunan yandaki analiz odasında yüksek hassasiyet ile kaplamaların kimyasal yapıları ve elementer kompozisyonları x- ray fotoelektron spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Kaplanan AZ31 magnezyum alaşımlarının yüzey morfolojileri atomik güç mikroskobu (AFM) kullanılarak belirlenmiştir. Kalite incelenmesi, yapı tayini ve uygun fazların oluşum mekanizması yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve x- ray difraksiyonu (XRD) yöntemleriyle incelenmiştir. Kaplanan yüzeyler vakum ortamından dışarı çıkarılarak korozyon, aşınma ve çizik testleri yapılmış ve sonrasında yapısal özellikleri tekrar incelenmiştir. Böylece yapılan kaplamaların Mg

alaşımının aşınma ve korozyon direnci üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şimdi kullandığımız bu sistemleri çalışma prensipleri ve ekipmanlarıyla ayrıntılı bir şekilde tanıyalım.



Şekil 2.1: GTÜ fizik bölümü NASAM laboratuvarında bulunan UHV' lu ince film büyütme sisteminin tamamı.

2.1. Magnetron Saçtırma Yöntemi

Magnetron saçtırma yönteminden genel olarak bahsederseniz, yüksek enerjiye sahip olan parçacıkların çarpıştırılması ve üzerinde kaplama oluşturulacak materyalin hedefin yüzeyine çok yakın bir yerde meydana gelen plazma ortamında iyonlaştırılmış argon atomlarıyla hedefin yüzeyinden atomların sökülmesidir. Çarpıştırılan bu yüksek enerjili parçacıklar aslında oluşturulan elektrik alanı içerisinde bulunan hızlandırılmış gaz materyalin iyonlarıdır. Uygulanan bu yöntem çalışma mekanizmasında da belirttiğimiz gibi yüksek enerji gerektiren bir tekniktir ve ince film oluşturmak için oldukça idealdir. Hedef yüzeyine atom ve iyonların etkisiyle ulaşan parçacıkların devinirlik transferinin etkisiyle yüzeyde birikme olayı meydana gelir bu yüzden adı püskürtme olarak da adlandırılmaktadır.

Püskürtmenin zaman içerisindeki seyri:

- Kökeni latince SPUTARE'den gelen SPUTTER olarak adlandırılmıştır.
- Mucitleri 1852'de GROVE ve 1858'de PLUCKER tarafından püskürtme kullanılarak metal filmlerin film yapısını ve buharlaşmayı olayını gerçekleştirmişlerdir.

Püskürtmenin basamakları,

- İyonlar (genellikle Ar⁺) meydana getirilerek ve hedefe yüzeyine gönderilir.
- İyonlar hedeften yüzeyinden parçacıkları ve atomları kopartarak, koparılan atomlar altaşa doğru hareket ettirilir.
- Koparılan atomlar altaş üzerinde biriktirilerek ince film oluşturulur.

Püskürtme yani atomların koparılması için gerekenler:

- Plazma
- Vakum Ortamı
- Güç Kaynağı

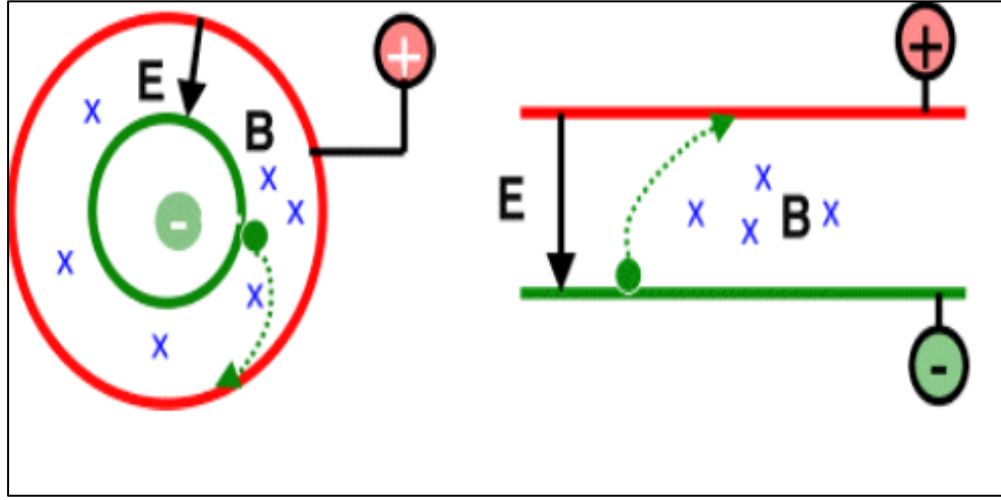
Bu yöntemin genel olarak tercih edilen modellerinden biriside plazmanın hedef yanı bölgesinde sınırlandırmak kaydıyla çeşitli mıknatis sıralamaları kullanılarak oluşturulan manyetik alanda saçtırma (magnetron sputtering) işlemidir.

Bir magnetron genel olarak üç ana kısımdan oluşmaktadır:

- Katot (elektron kaynağı) ve Anot (elektron kolektörü)
- Kombine edilmiş elektrik ve manyetik alan ($B \perp E$) (Şekil 2.2.)

Teknik olarak basit olması ve birçok materyal için kullanılabilir olması alaşım ve bileşik kaplamaların çeşitli kimyasal oranlarının oluşturulabilmesi, düşük altaş sıcaklıklarında çalışabilmesi, homojen yapılar oluşturulabilmesi ve üretilen ince filmlerin oldukça iyi bağlanma ve kristal düzenli yapılara sahip olması avantajları arasındadır. Fakat bu yöntemin zaman açısından yavaş olması ise onun en büyük dezavantajıdır [30].

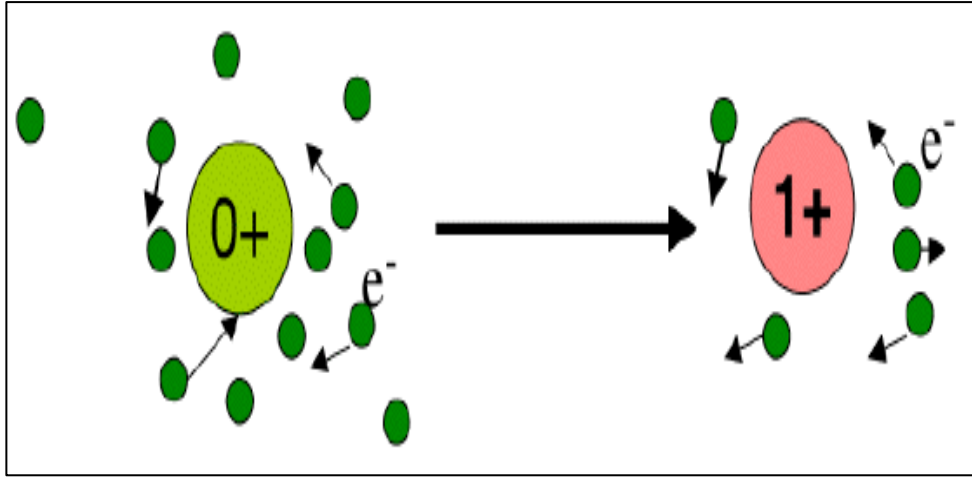
Vakum ortamı içerisinde meydana gelen kaplama işlemlerinin nasıl meydana geldiğini açık bir şekilde anlayabilmek için plazma kavramını öğrenmemiz gerekir. Plazma aslında nötr benzeri bir elektrik durumu içerisindeki pozitif iyonların ve elektronların hareketleridir. Böyle hareket içeren ortam elektrik ve manyetik alanlar kullanılarak sağlanır.



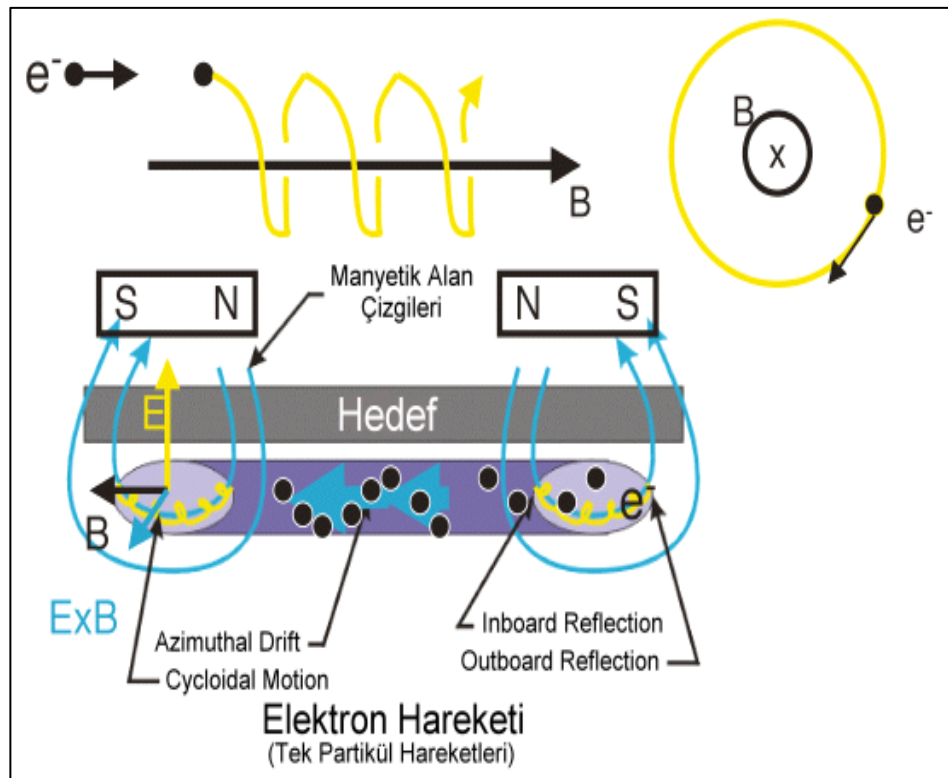
Şekil 2.2: Elektrik ve Manyetik alanlar (Elektrik alan \vec{E} , Manyetik Alan \vec{B}).

Genellikle plazma kaplama işlemlerinde pozitif iyonlar, nötr parçacıklar ve enerjistik elektronlar arasındaki çarpışmalarla kazanılır. Plazmadaki elektronlar, kendisinden daha büyük iyonlarla mukayese edildiğinde oldukça hareketlidirler.

Buna benzer olarak yüksek hareketliliğe sahip plazma elektronlarının kontrolü, plazma kontrolünün temelini teşkil etmektedir. Şekil 2.3'de bir plazma ortamı içerisindeki bulunan elektronun çarpışması ile nötr bir atomun iyon haline gelmesi ve Şekil 2.4'de ise kombine olmuş elektrik ve manyetik alan içerisinde elektron akışının resmi gösterilmiştir [31].



Şekil 2.3: Bir plazma ortamı içerisinde elektron çarpışması ile nötr bir atomun iyon haline gelmesi.

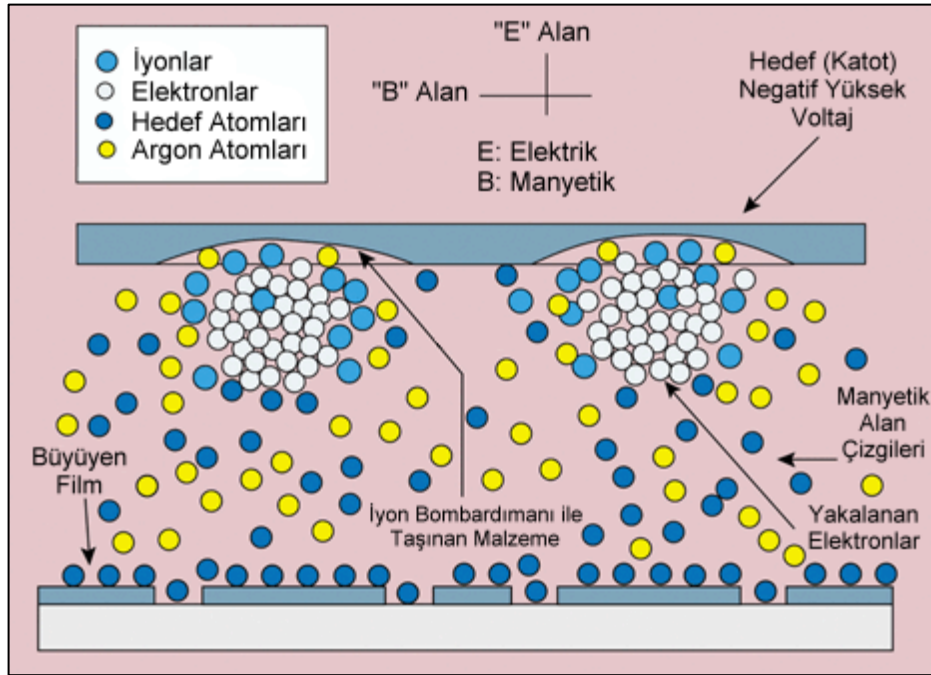


Şekil 2.4: Kombine edilmiş elektrik ve manyetik alan içerisinde elektronun akışı.

Manyetik alanda sıçratma yöntemin de de plazma oluşumu benzer şartlar altın da oluşmaktadır. Pozitif değere sahip olan argon atomlarına göre negatif voltaja sahip hedef ile 'kapalı' manyetik alan arasındaki sınırlama yoğun miktarda plazma meydana getirir. Kısıtlı olan bu plazma alanında yüksek iyon yoğunlukları oluşmaktadır ve daha sonra bu iyonlar negatif hedef yüzeyine doğru hareket

ettirilerek yüksek oranlardaki sıçratma meydana gelmektedir. Manyetik alan içerisindeki sıçratmada plazmanın meydana gelişi resim olarak şekil 2.5'de gösterilmektedir [32].

Temel saçtırma tekniğinde, hedef olarak belirlenen malzeme, hedefin yakınında oluşan bir deşarj plazması etkisiyle meydana gelen yüksek enerjili iyonlar tarafından bombardımana maruz kalır. Yapılan bombardıman işlemi, devinik transferi ile hedef yüzeyinden atomların sökülmesini ve saçtırılmasını sağlar. Saçtırılan atomların da bir alttaş malzemesi üzerine birikmesi sağlanarak ince film katmanı meydana getirilir. İyon bombardımanı ile hedef yüzeyinden benzer şekilde ikinci elektronlar da koparılır ve bu elektronlar plazmanın devamlılığı için oldukça önemlidir.



Şekil 2.5: Manyetik alanda saçtırmada plazmanın meydana gelişi.

Bu yöntem ile bugüne kadar birçok malzeme saçtırma olayı gerçekleştirilerek kaplanmıştır. Fakat taban malzemesi üzerinde oldukça düşük birikme oranının meydana gelmesi, plazmanın göstermiş olduğu düşük iyonizasyon kapasitesi ve en önemlisi taban malzemesinde meydana gelen yüksek seviyedeki ısınma, bu yöntemin olumsuz yönleridir. Sahip olunan bu olumsuzlukların üstesinden gelmek için iki teknik geliştirilmiştir bunlar; manyetik alanda saçtırma ve dengelenmemiş manyetik alanda saçtırma yöntemleridir. Mıknatıslar ile hedef yüzeyine paralel olarak meydana

getirilen bir manyetik alan, ikincil elektron hareketinin hedef yüzeyinde sınırlandırılmasını sağlar. Miknatıslardan bir kutup hedef yüzeyinin merkez eksenine, diğer zıt kutup ise hedefin dış kenarına sarmalanmış olarak miknatıslar tarafından oluşturulacak şekilde yerleştirilir. Bu yöntem ile elektronların sınırlandırılmasındaki amaç, elektron atom çarpışmaları sırasında oluşabilecek iyonizasyon olasılığını artırmaktır. Miknatısların kullanılmasıyla elde edilen bu iyonizasyon etkisi, hedef yüzeyi bölgesinde etkili bir plazma oluşumunu sağlar. Bu da kademeli olarak, hedef yüzeyindeki iyon bombardımanının etkisini artırarak, daha güçlü saçtırmalara ve alttaş malzemesinde daha yoğun ince film birikimi meydana getirir. Ayrıca, manyetik alanda saçırma yönteminin kullanılmasıyla kazanılan yüksek iyonizasyon etkisi, temel saçırma yöntemi ile mukayese edildiğinde, deşarjın daha düşük çalışma basınçlarında (10^{-2} mbar yerine 10^{-3} mbar seviyelerinde) ve yine daha düşük çalışma voltajlarında (-2 ile -3 kV yerine -500V seviyelerinde) devamlılığı sağlar. Tipik bir magnetron ile dengelenmemiş bir magnetron sistemleri arasında büyük bir performans farkı bulunmaktadır. Geleneksel magnetron kullanılarak oluşturulan plazma, yoğun olarak hedef yüzeyinin bölgesi içerisinde tutulmaya çalışılır. Bombardıman iyonlarının sahip olduğu enerji taban malzemesine uygulanan negatif potansiyelin artırılmasıyla artış göstermektedir. Fakat bu da film gerilmesinde artışlara sebep olmakta ve dolayısıyla da tüm film özelliklerinin zarar görmesine neden olmaktadır. Bu dezavantajlarından dolayı geleneksel magnetronların kullanıldığı, büyük ve kompleks zeminlerin üzerine oluşturulan yoğun kaplamalar meydana getirmek kolay olmamaktadır. Aşırı iç gerilmelerin kullanılmadığı yoğun film tabakaları üretebilmek için, genellikle düşük enerjiye (<100 eV) ve yüksek akışa sahip (>2 mA/cm²) iyonlar kullanılmaktadır [33].

Magnetron saçırma teknolojisi 1970'den beri kademeli olarak endüstriyel ve sanayi uygulamalarında kendisine yer bulmuştur. Özellikle süsleme ve dekoratif alanında, elektronik sektörü içerisinde yarıiletken ve süperiletken alanlarında ince film kullanımını hızla yaygınlaştırmıştır [34].

Saçırma yönteminin çeşitleri;

- DC Magnetron Saçırma
- RF Magnetron Saçırma
- Reaktif Magnetron Saçırma

2.1.1. DC Magnetron Saçtırma

DC magnetron saçtırma olayı genel olarak, iyonların hedef yüzeyine çarparak hedef atomlarını püskürtmesi ve alttaş üzerine biriktirmesidir.

DC magnetron saçtırma yapabilmek için:

- Güç kaynağı
- Düşük basınç (genellikle saçtırma için Ar^+ kullanılır)
- İki katot (anot ve katot) gereklidir.

DC magnetron saçtırma yönteminde sputter hedef katoda yerleştirilirken kaplanacak olan alttaş ise anoda ve ya katodun karşısında olacak şekilde yerleştirilir.

Büyütme parametrelerin değiştirilmesiyle:

- Basınç alttaş yüzeyindeki film birikme oranını etkiler.
- Düşen basınç film birikme hızını azaltabilir.
- Basıncın artırılmasıyla püskürtülen atomların saçılması artar.
- Nötrallerin sayısını artırmadan iyonların sayısı artırılarak düşük basınçta çalışma imkânı olmaktadır.
- 100 mTorr seviyelerinde en uygun biriktirme oranına ulaşılmaktadır.
- İletken hedefler için DC magnetron uygundur.

Bu yöntemi, vakum sistemi kullanılarak fiziksel olarak hedef malzeme yüzeyinden koparılan atomların alttaşta ince film oluşturması amacıyla yaygın olarak kullanılan sistemlerden biridir. Bu sistem sayesinde yüksek gerilimle hızlandırılan iyonlar hedef malzemenin yüzeyini bombardıman ederek koparılmış olan moleküllerin alttaş üzerinde biriktirilmesi sağlanır. Bu sistem metallerde basit olarak uygulanabilmektedir. Çünkü yalıtılmış olan katod Ar^+ bombardımanı sırasında yüklenerek bombardıman işleminin devam etmesi engellenir. Ama yalıtkan hedefler için uygun olmadığından tercih edilmemektedir. DC magnetron saçtırma sistemi kullanılarak bileşik yapılar kolaylıkla üretilebilir. Homojen ve alttaş malzemeye iyi tutunmuş film yapıları üretilebilir. Düşük sıcaklıklarda da kaplama işleminin

yapılabilmesi bu sistemin en büyük avantajıdır. Bu yüzden alttaşa malzeme seçimlerinde problem yaşanmamaktadır [33].

2.1.2. RF Magnetron Saçtırma

Bu sistemde hedef ve alttaş elektronlar arasına uygulanan alternatif bir voltaj ile elektrotların akımın frekansına bağlı olarak katot anot dönüşümüne uğraması sağlanır. Sonuçta hedef yüzeyinin iyonlar tarafından bombardıman edilmesi yarım periyot süresince gerçekleştirilir fakat diğer yarım periyot zarfında ise her hangi bir yük birikmesi olmamaktadır. Radyo Frekanslı saçtırma sistemi 13.56 MHz frekansa sahip olup bu sistem kullanılarak yalıtkan malzemelerin ince filmleri oluşturulabilir [35].

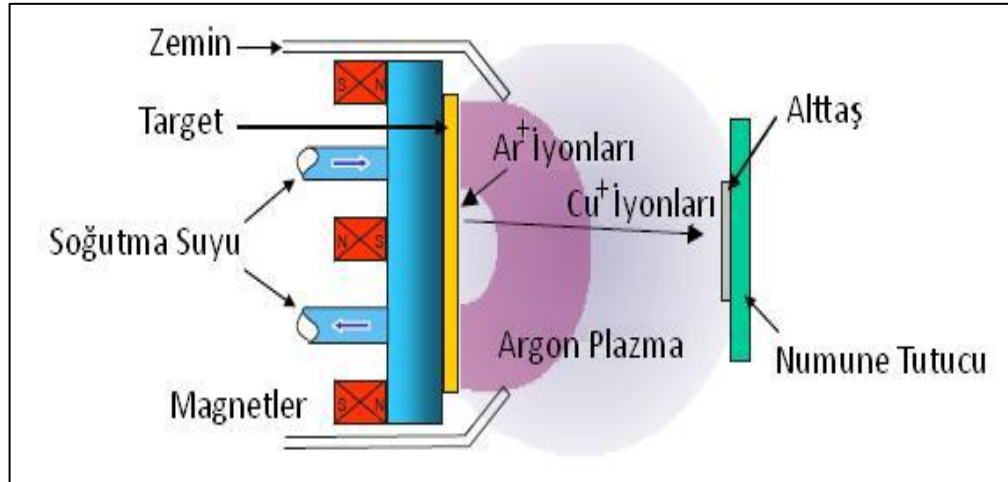
Bu sistem genel olarak: vakum odası, vakum pompası ve radyo frekansı güç kaynağından meydana gelmektedir. RF magnetron saçtırma sistemlerinde, vakum odası içinde bulunmakta olan elektrotlardan birinin üzerine hedef malzeme, diğer elektrota ise alttaş konulmaktadır. Vakum odasının basıncını düşük basınç değerlerine indirmek için vakum pompası kullanılmaktadır [36].

Böyle sistemlerde ultra yüksek vakum odaları tercih edilmektedir. Büyütmenin kontrollü ve verimli bir şekilde sürdürülebilmesi için ultra yüksek vakum odası zorunludur. Büyütme odasında basıncı ultra yüksek basınç seviyesine indirmek için üç aşamadan meydana gelen bir sistemden faydalanılır. Birinci basamakta mekanik pompa devreye girer ve sistemin basıncını hava basıncı değerinden 10^{-3} Torr seviyesine düşürür. Daha sonra turbo moleküler pompalar devreye girerek mekanik pompalarla bağlantılı olarak çalışırlar. 10^{-3} Torr seviyesine indirilen basıncı 10^{-9} Torr seviyesine indirirler. Son olarak da iyon pompası devreye girerek 10^{-9} Torr seviyesine gelen basıncı 10^{-11} Torr olan ana basınca düşürmektedir [37].

Basıncın düşürülmesinin temel amacı; vakum odası içerisinde bulunan istenmeyen diğer gazlardan temizlemek ve iyonize edilmiş parçacıkların ortalama serbest yolunun artırılmasıyla yüksek enerjili çarpışmalar oluşturmaktır. Sonuçta plazmasını oluşturmak istediğimiz materyalin saflığını ve kalitesini artırmak mümkün olmaktadır [36].

Vakum odası ana basınç seviyesi olan 10^{-11} seviyesine geldiğinde vakum odası içerisine bir soygaz gönderilerek radyo frekansı güç kaynağı ile elektromanyetik

dalgalar üretilir. Üretilen bu elektromanyetik dalgalar eşleştirme ünitesi kullanılarak vakum odası içerisinde titreşim frekansı meydana getirirler. Üretilen bu titreşim frekansı ile vakum odası içine pompalanan soygazın plazması meydana gelir ve böylece soygaz atomları iyonize hale geçerek ve hedef yüzeyini bombardıman etmeye başlar ve hedef yüzeyinden nötral atomların koparılmasını sağlar. Koparılan bu atomlar yoğun bir halde altına doğru hareket ederler. Vakum odası içerisinde gerçekleşen bu olayı bir duvara çelik topların fırlatılması olarak algılayabilir ve toplar duvara çarptıkça duvardan ufak parçacıkların kopmasını sağlar. Meydan gelen bu olayın tekrarlanması ile duvarın bulunduğu alt zemin üzerinde ince katmanlar meydana gelir. Gönderilen çelik topu iyonlaşmış atomlara, duvarı ise hedef materyale benzetebiliriz. RF saçtırma tekniği kullanarak ince film oluşum mekanizması şekil 2.6'da gösterilmiştir [38].



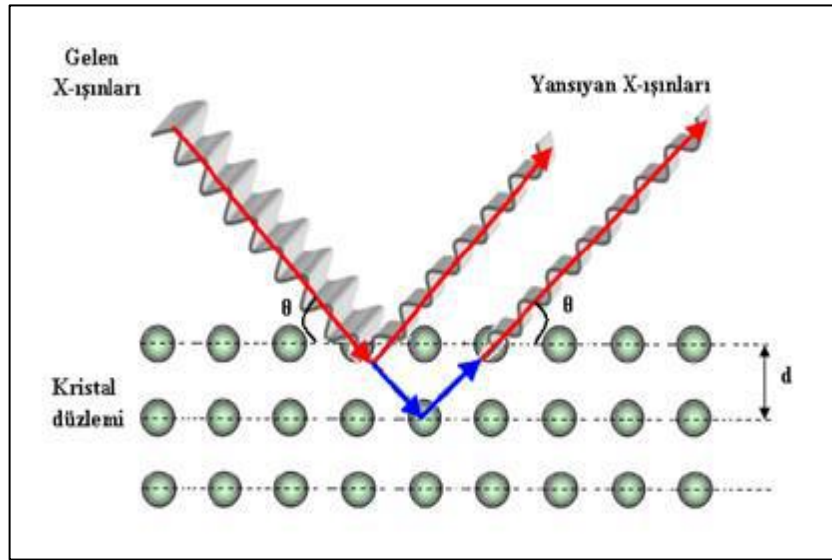
Şekil 2.6: RF magnetron saçtırma sisteminin şeması.

Sistemde hedef malzemenin arkasında bulunan magnetler iyonlaşma olayının gerçekleşmesinde görev alan elektronların yüzdesini artırmak amacıyla kullanılır. Böylece elektronlarla Ar çarpışma olasılığı ile elektron yörünge uzunluğu artar, sonuç olarak da iyonlaşma etkisi oldukça yüksek olur [39].

2.2. X- Işını Kırınımı (XRD)

X- ışını kırınımının 1912 yılında Von Laue tarafından bulunması ile bilim ve endüstri alanında önemli kazanımlar elde edilmiştir. Kristal maddelerdeki

düzenlenmeler ve boşluklar kırınım çalışmaları ile anlaşılabilir. Metallerin ve diğer katı malzemelerin fiziksel özellikleri detaylı bir biçimde incelenebilir. Bu teknikte genel olarak: bir kristal üzerine düşürülen x- ışınları kristaldeki atomlar tarafından püskürtülür. Böylece girişim ve kırınım olayları meydana gelir. x- ışınlarının eşit periyotlarla dizilmiş paralel örgü düzlemleri üzerine θ açısıyla geldiğini düşünelim (Şekil 2.7.). Bu durumda ardışık iki düzlemden yansıyan ışınların arasında $2d\sin\theta$ yol farkı olur. Denklemde “d” düzlemler arası mesafeyi temsil eder. Eğer bu yol farkları dalga boyunun tam katları şeklinde olursa yapıcı girişim oluşmaktadır. ($2d\sin\theta=n\lambda$, $n=0,1,2,3$). Bu kanun Bragg yasası olarak bilinir [40].



Şekil 2.7: Bir kristal düzleminde x- ışını kırınımının meydana gelişi.

X- ışını kırınımı kullanılarak kristalin bileşiklerinin kalitatif olarak tanımlanması kolaylaşmıştır. Bu metot her bir kristal maddenin sahip olduğu kendine özgü bir x- ışını kırınımı şekli vermesine dayanır. Bilinmeyen madde için elde edilen şekil ile aynı şekli oluşturan referans belirlenerek maddenin kimliği belirlenir. x- ışını kırınımı (XRD) büyütülen ince filmlerin karakterizasyonunun yapılması için kullanılan tekniktir. İnce filmlerin kalınlıkları ve yoğunlukları ile pürüzlülükleri hakkında bilgi almamızı sağlar. Bu teknik amorf, kristal, organik ve organik olmayan filmler için de kullanılabilir. 5 Å ve 400 nm arasında film kalınlıkları ve 0-20 Å arasındaki yüzey pürüzlülüklerin de oldukça iyi sonuç verir. Ayrıca XRD ile

kalınlık, bileşik yüzdeleri, epitaksiyel tabaka ve örgü bozuklukları ile ilgili bilgi alabiliriz [41].

İlaveten diğer yöntemlerle yapılamayan ve ya da bazı veriler XRD ile elde edilebilir, örneğin bir grafit kömür karışımı içerisindeki grafit miktarının bulunması gibi. Sonuç olarak bir x- ışını kırınımından; bir katı yapıyı oluşturan düzlemler arasındaki mesafe, tek kristalin yönelim yapısı, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı ve tanecik boyutu hakkında bilgi edinilebilir [40].

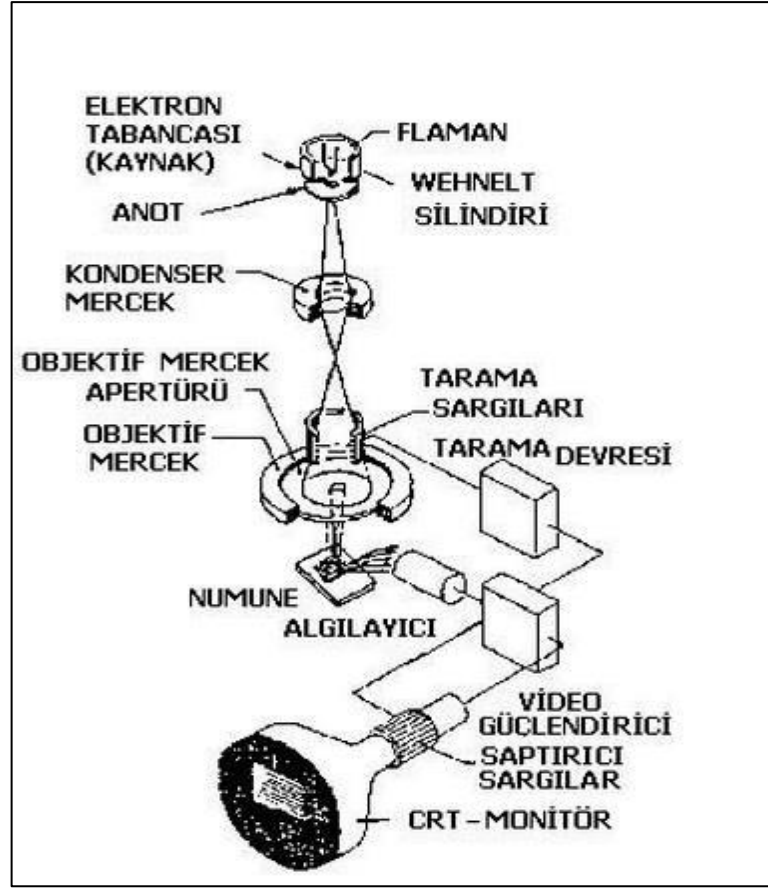


Şekil 2.8: X- Işını Kırınımı Cihazı (XRD).

2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu yüksek çözünürlüğe sahip görüntü oluşturmak için vakum ortamında elektromanyetik lenslerle inceltelen elektron demeti kullanılarak incelenecek malzemeyi karakterize etmek için kullanılır. Bu sistem ile başta örneğin yüzey morfolojisi başta olmak üzere, kimyasal yapısı ve örneği meydana getiren malzemelerin kristal yapısı ve yönelimi gibi örnek hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlayan bir tekniktir. Optik mikroskoplarla karşılaştırıldığında SEM cihazının büyütme oranı optik mikroskoplardan fazladır çünkü SEM

deneylerinde kullanılan elektronun dalga boyu, görünür ışığın dalga boyundan çok daha küçüktür. SEM cihazlarında vakum sistemi çok önemlidir, çünkü basınç çok düşük olmalıdır elektron tabancasının çalışmasının engellenmemesi için ve iyi bir vakum ortamı bulunmuyorsa yüzeyde pislikler birikecektir, bu pisliklerde zamanla elektron tabanca haznesinde birikerek tabanca haznesinin performansını etkileyecektir. SEM cihazı genel yapı olarak şekil 2.8'de belirtilen bileşenlerden oluşmaktadır. Bunlardan en önemli olanlarını çalışma prensiplerini açıklayarak anlatmak gerekirse, elektronlar 1-50 keV' lik enerji ile katottan anoda hızlandırılarak oluşturulan elektron demeti toplayıcı mercekle tarafından yoğunlaştırılır. Daha sonra tarama bobinleri tarafından oluşturulan manyetik alan ile ileri ve geri saptırılır ve son olarak objektif mercekler tarafından 1- 5 nm boyutunda nokta şeklinde odaklanır ve numune üzerinde tarama yapılır. SEM' nin genel olarak çalışma mantığı ise gelen elektronların numune içine girmesiyle elektron örnek arasında etkileşimler meydana gelir ve hızlandırılmış elektronların sahip olduğu kinetik enerji bu etkileşime göre dağılıp çeşitli sinyaller üretirler. Bu etkileşimler sonucu oluşan, ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, kırınımına maruz kalıp geri saçılan elektronlar, görünür ışık ve de fotonlar bu sinyallerden bazılarıdır [42].

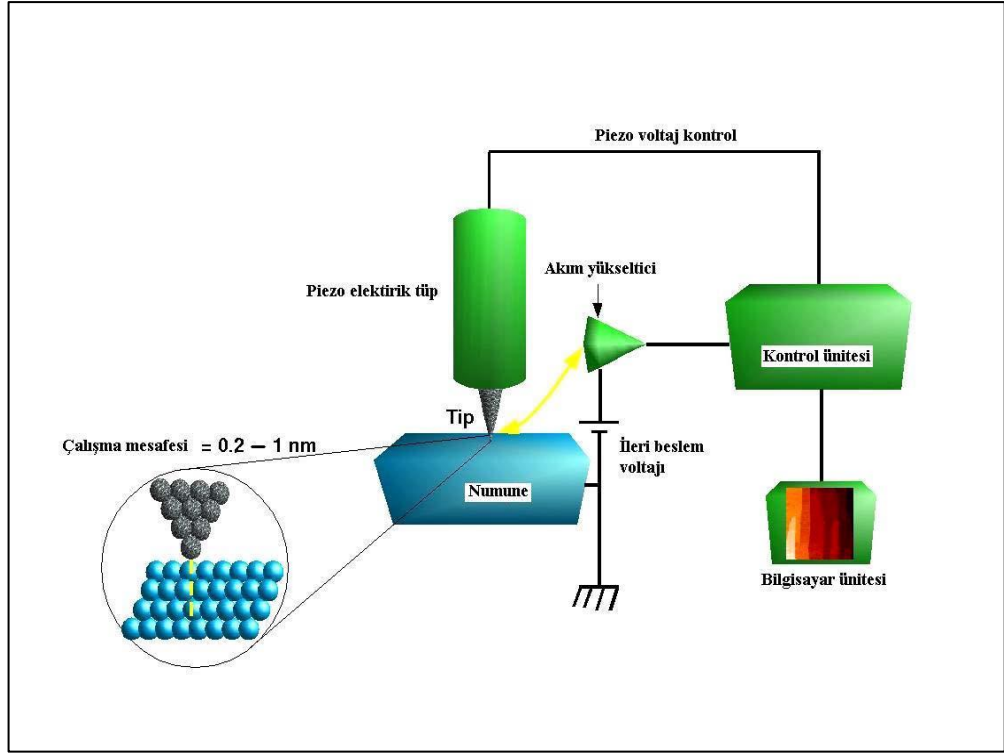


Şekil 2.9: SEM sisteminin şematik gösterimi.

SEM deneylerinde çoğu zaman görüntü alabilmek için ikincil ve geri yansımış elektronlar tercih edilir. İkincil elektronlar, numuneye gönderilen elektronlar ile iletkenlik bandında bulunan zayıf bağa sahip elektronlar veya değerlik elektronları arasında meydana gelen elastik olmayan çarpışmalardan elektronlar meydana gelir. Bunun sonucunda malzemenin yapısı ve yüzey biçimi hakkında bilgi alabiliriz. İkincil elektronlar düşük enerjili elektronlardır ve detektöre 100-300V arasında pozitif voltaj uygulanarak elde edilirler. Geri saçılan elektronlar ise, gelen elektronlar ve örnekteki atomların çekirdekleri arasındaki elastik saçılmalardan elde edilir ve bu elektronlar sayesinde elde edilen görüntüler, incelenen numunedeki atomların atom numaraları hakkında bilgi verir. Numunedeki atomların atom numarası ne kadar büyükse o kadar çok sayıda geri saçılan elektron elde edilir. Atom numarasına bağlı olarak ortaya çıkan bu durum ile de SEM görüntülerinde kontrast elde edilmiş olur [43].

2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu nano boyutta görüntüleme ve ölçme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir. AFM ile ulaşılmış çözünürlük birkaç nano metre skalasında olup optik tekniklerden neredeyse 1000 kat fazladır. Bu tekniğin optik mikroskoplardan farkı optik mikroskoplarla bir cismi gerçekten görebilirken, atomik kuvvet mikroskobu ile bir cismin ya da yüzeyin nasıl olduğunu öğrenebileceğimiz bir resim görürüz. Yüzeyin atomik yapısı hakkında bilgi sahibi olmak ve elektronik yapısını belirleyebilmek için birçok teorik ve deneysel metotlar yapılmaktadır. Bunlardan biri olan atomik kuvvet mikroskobu ile malzeme yüzeyi analizleri yoğun bir şekilde yapılmaktadır. Özellikle Atomik kuvvet mikroskobuyla oldukça yüksek vakum ortamında veya vakumlanmamış ortamda ölçümler yapılmaktadır. AFM'nin çalışma mekanizması; örnek yüzeyini tarayarak ve uzaysal bilgi toplayan esnek bir kola monte edilmiş çok ince bir iğne ile çalışmaktadır. Atomik boyutlara kadar sivriltilmiş olan bu iğne ucu yardımıyla yüzeyin yüksek çözünürlükte üç boyutlu görüntülenmesi sağlanır ve görüntüleme iğne ucunun yüzey ile etkileşiminin incelenmesi ile gerçekleşir. Yüzey atomları ile esnek kola monte edilmiş iğne arasında atomik boyutta bir uzaklık vardır ve iğnenin yüzey üzerinde hareket ettirilmesiyle atomlar arası potansiyellerden dolayı denge çubuğu aşağı ve yukarı doğru harekete maruz kalmaktadır. Bunun sonucunda atomlar arası potansiyel kuvvetlerin denge çubuğu tarafından algılanması ile yüzey topografisi angström seviyesinden 100 mikrona kadar ölçüm aralığına sahip olmaktadır. Ve bazen AFM tek bir molekülünde iki veya üç boyutlu görüntüsünü alabilmektedir. Atomik kuvvet mikroskobunun şematik olarak gösterimi ve denge çubuğu iğnesi şekil 2.10' da gösterilmiştir [43].



Şekil 2.10: AFM' nin şematik diyagramı.

Örnek ve iğne arasındaki moleküler kuvvetleri ölçmek için denge çubuğunun hareketini algılayan detektör ve lazer kullanılır. Geri besleme devresi örneği piezoelektrik tüp vasıtasıyla yukarı aşağı hareket ettirir. Üç boyutlu görüntüyü denge çubuğunun x, y ve z doğrultusunda hareketleri kaydedilerek elde edilir [44].

AFM sistemi kullanılarak örneğin birçok özelliği hakkında bilgi edinmek mümkündür. Bunlardan en önemlisi olan yüzey topografisi kullanılarak örnek yüzeyinin nasıl görüldüğü, yüzeyde mevcut olan moleküler yapılar arasındaki ilişkiler ayrıca sertlik, yansıma gibi örneğin fiziksel özellikleri hakkında fikirlere ulaşabiliriz. Yüzey morfolojisinin kullanılması ile de maddeyi meydana getiren parçacıkların büyüklükleri ve şekli ile bu parçacıkların birbirleriyle etkileşimleri hakkında ilgili bilgiye ulaşılabilir. Ayrıca yine yüzey morfolojisinden yola çıkılarak yüzey etkileşim özellikleri, elektriksel yük, manyetiklik ve nano mekanik özellikler hakkında da bilgiler toplayabiliriz. Ayrıca AFM sistemi kullanılarak örneği oluşturan molekül ve elementlerin bileşimi ve maddenin erime noktası ile sertliği gibi bazı maddesel özellikleri hakkında bilgi edinilebilir [44].

2.5. X- Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

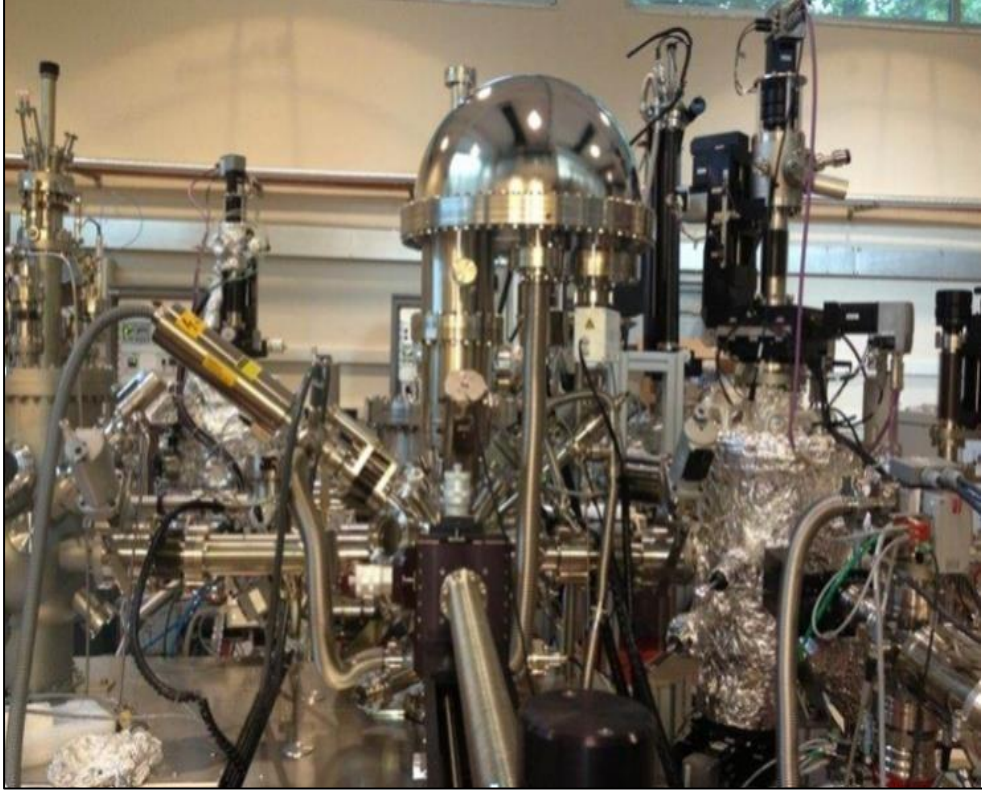
X- Işını foto elektron spektroskopisi çeşitli elektron spektroskopisi tekniklerinden biridir, hepsinde bir x- ışını spektrometresi yerine bir elektron spektrometresi kullanılır. x- ışını foto elektron spektroskopisi, elektronları enerjilere göre sınıflar diğerleri ise hem enerjiye hem de dalga boyuna göre sınıflama yapmaktadır, fotoelektrik etki olarak tanıdığımız düşük enerjiye sahip (1,5keV) x- ışınının yüzeye çarparak numuneden sökülen elektronun enerji ve şiddet dağılımlarına göre ölçülmesi tekniği olarak tanımlanır.

Vakum ortamında bulunmakta olan örneğe gönderilen fotonun enerjisi, elektronun çekirdeğe bağlanma enerjisinden yüksekse ve elektron örneğin iş fonksiyonunu geçebilecek derecede yüksek enerjiye sahipse, elektron malzemeyi terk eder. Örneği terk eden bu elektronun kinetik enerjisini yarı küresel analizör kullanarak ölçmek mümkündür. Belirlenen bu değerler denklem 2.11’de verilen Einstein denkleminde hesaplanarak elektronların bağlanma enerjileri bulunabilir. Bunun sonucunda sistemdeki elementler karakterize edilebilir ve hatta daha ilerisi olan atomik çevrenin etkisi ile elementlerin orbitallerinin sahip oldukları bağlanma enerjilerinde meydana gelen, kimyasal kaymalar tespit edilerek elementin hangi değerlikte bulunduğunu da belirleyebiliriz [45].

$$E_B = h\nu - E_k - \Phi \quad (2.11)$$

E_k , dışarı atılan elektronun kinetik enerjisini temsil ederken $h\nu$, ise gönderilen X ışınının enerjisini ifade eder. İş fonksiyonu olarak bildiğimiz, elektronu örnekten analizöre taşımak için gerekli olan ekstra enerjiyi ise Φ olarak tanımladığımızda elektronun E_B bağlanma enerjisi hesaplanabilir. Bağlanma enerjisi, her elementin her elektronu için özel bir değerdir ve elementi tanımlamada kullanılan bir değişkendir. Ve bu sistem ile elektronun ortalama serbest yolu katı içinde meydana gelen saçılma ve soğrulma olaylarından dolayı çok uzun olmamasından dolayı, XPS ölçümleri ile örnek yüzeyinden birkaç nanometre derinlikten bilgi alınabilmektedir. Tüm bu sağladığı imkânlardan dolayı XPS tekniği ince filmler için oldukça kullanışlı bir teknik olup ve örnekten sökülen elektronun analizöre enerji kaybetmeden gitmesi için ultra yüksek vakum gerekmektedir. XPS sisteminde kaynak bir coolidge

tüpüdür, monokromatik ışın filtrelerle veya bir kristal monokromatörle elde edilir. Örneğin ışınlandırılması ile çıkarılan elektronlar bir elektron spektrometresine gönderilir burada elektron demetini bir dedektör üzerine odaklayan bir ya da birkaç tane magnetik alan bulunur. Bir elektronun yolu onun kinetik enerjisine ve magnetik alanın kuvvetine bağlıdır ve alan şiddeti değiştirilerek elektron enerji spektrumu çizilir [46].



Şekil 2.12: GTÜ fizik bölümü NASAM laboratuvarında UHV XPS sisteminde bulunan yarı küresel enerji analizörü.

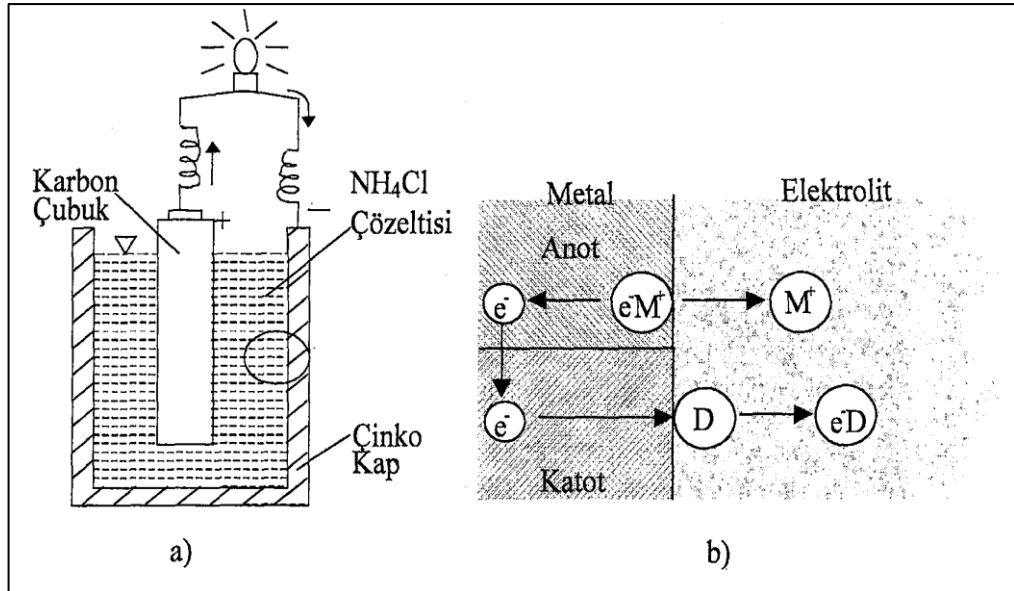
2.6. Korozyon Deneyi

Korozyon, metallerin ve metal olmayan malzemelerin ortam ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonu sonucu malzeme özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmesidir. Gerçekleştirilen bu tanıma göre, olayı sağlayan reaksiyonun türüne göre kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki çeşit korozyon olayı meydana gelmektedir. Kimyasal korozyon metalin içinde bulunduğu ortamdaki diğer bir elementle doğrudan elektron alışverişinin gerçekleştiği bir reaksiyondur, metal ve alaşımların sulu ortamlar içindeki bozulmaları ise elektrokimyasal korozyon olarak

ifade edilmektedir. Aslında meydana gelen iki korozyon türü de elektrokimyasal reaksiyonlar ile oluşmaktadır. Korozyonun hayatımızdaki önemi malzeme ve eşyalarımızda yol açtığı ekonomik kayıplardır [47].

Korozyondan aktif korunma için elektrolitin değiştirilmesi, koruyucu anot kullanılması ve dış elektrik potansiyeli uygulaması ile korozyon reaksiyonlarının hızı azaltılabilir. Korozyon nedeniyle oluşan hasarlar genellikle malzeme türünü değiştirmeye gerek kalmadan malzeme tasarımında yapılacak değişikliklerle önlenebilir [48].

Elektrokimyasal korozyonda elektron alışverişini gerçekleştiren bir elektrolit ve iki tanede elektrot vardır. Katot reaksiyonu bir indirgenme reaksiyonudur. Anot ise bir yükseltgenme reaksiyonudur. Sonuç olarak anodik davranış gösteren malzeme korozyona maruz kalırken katodik davranış gösteren malzeme ise diğerinin tersine korunmuş olmaktadır. Elektrokimyasal korozyonda galvanik seri çok önemlidir. Galvanik seri gerçek ortamlarda metallerin potansiyellerinin ölçülmesi neticesinde oluşturulan sıralama ile elde edilen termodinamik seridir. Şekil 2.12’de görülen kuru pil; elektrik yüklü parçacıkların hareketine izin veren elektrolitle, elektrik akımı iletebilen iki elektrottan (karbon çubuk ve çinko kap) meydana gelmektedir [47], [49].



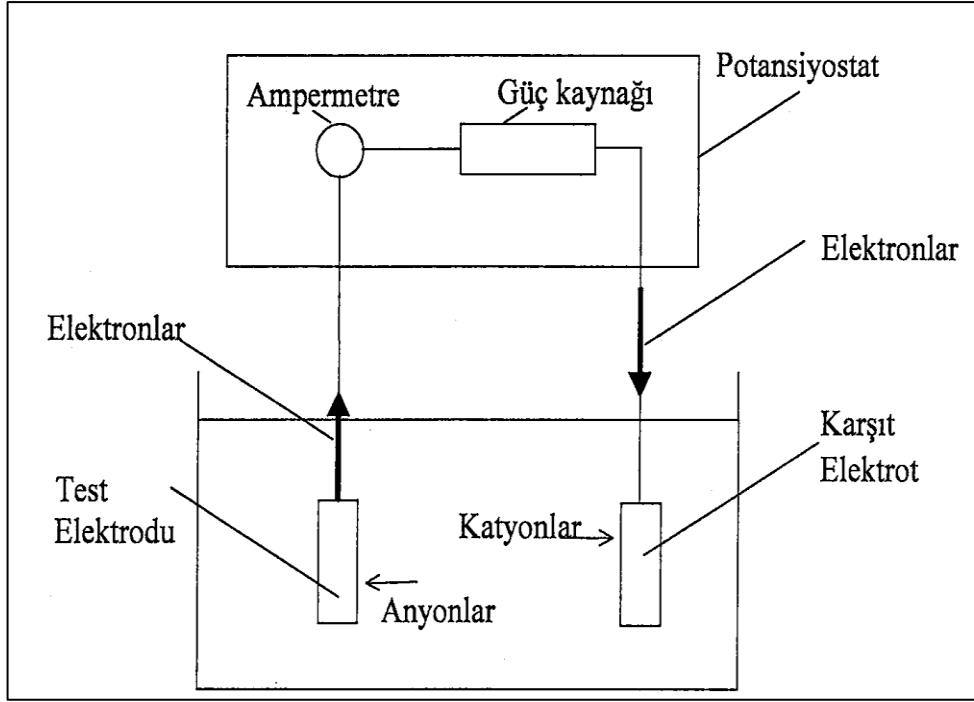
Şekil 2.13: Korozyonun elektrokimyasal oluşum düzeni. a) Pil, b) Korozyon hücreinde gerçekleşen olaylar.

Geliştirilen potansiyostat cihazları ile elektrokimyasal korozyon deneyleri ayrı bir önem kazanmıştır. Bu cihazlar vasıtasıyla polarizasyon eğrileri daha hassas bir şekilde çizilebilmiştir. Lineer polarizasyon metodu en önemli korozyon çalışmalarından sadece bir tanesidir. Gerçekleştirilen korozyon çalışmalarında elektroda potansiyostatik veya galvanostatik olarak dışarıdan bir akım uygulayarak lineer polarizasyon etkili bir şekilde ölçülebilir.

Galvanostatik ölçüm tekniklerinde değişen akım yoğunluğu kontrol edilebilir. Burada istenilirse akım yoğunluğu sıfırdan başlatılarak kademeli olarak artırılabilir. Akım yoğunluğunun her değerine denk gelen uygun elektrot potansiyelleri akım yoğunluğuna karşı taranarak potansiyel (E) akım yoğunluğu (i) eğrileri (polarizasyon eğrileri) bulunur. Bu teknik E- i ilişkisinin kararlılık sağladığı zaman doğru sonuçlar verebilir. Böylece katodik E- i ilişkisi ile E-i eğrisinin aktif ve transpasif bölgelerini inceleyebiliriz. Bu teknik kullanılarak pasifleşme incelemeleri yapmak mümkün olmamaktadır. Çünkü pasifleşme potansiyeli ve pasif akım gibi niceliklerin hassas bir şekilde hesaplanması mümkün değildir.

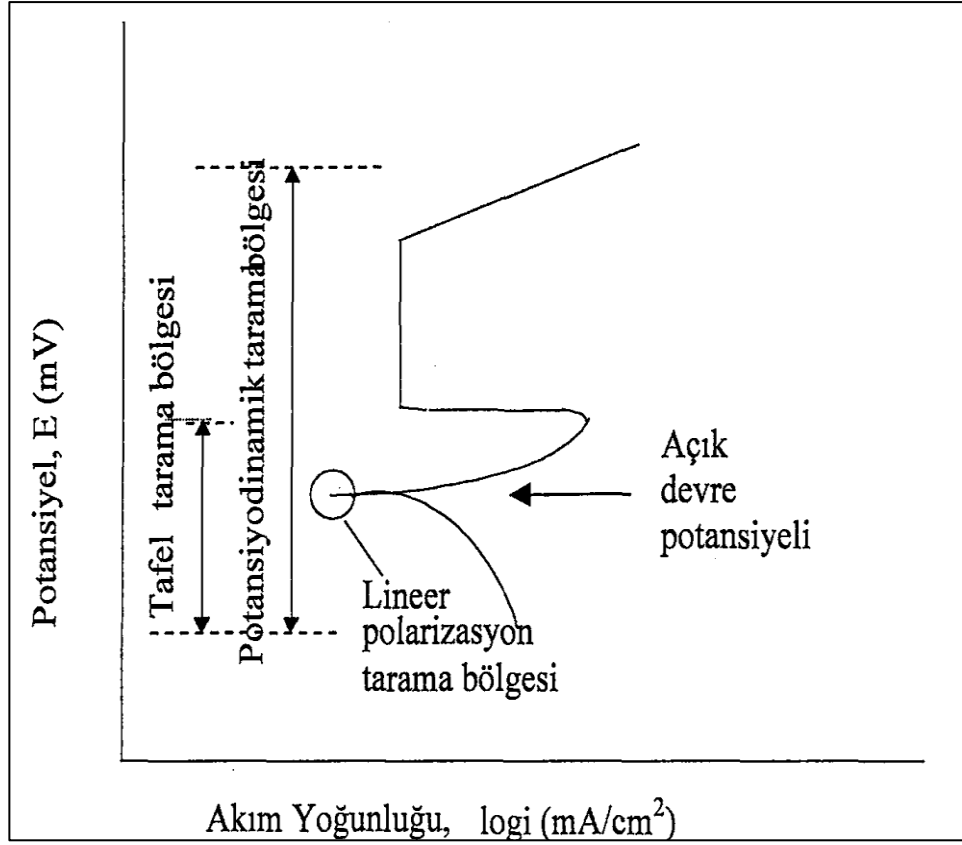
Pasifleşme incelemelerinde ilk olarak potansiyostatik ölçme tekniğinden yararlanılır. Burada kontrol edilmesi gereken nicelik, metal veya alaşımların potansiyeli olmalıdır. Elektrotun sahip olduğu potansiyel belirli bir değerden başlayarak kademeli olarak değiştirildiğinde potansiyostatik, fakat sürekli olarak değiştirildiğinde ise potansiyodinamik polarizasyon yapılmış olur.

Sonuç olarak inceleme için gerekli potansiyel alan taranmış olacaktır. Bu gerçekleşen sistemin ana fonksiyonunu, bir potansiyel kontrol cihazı olan potansiyostat gerçekleştirir. Şekil 2.14'de test elektrodunun anodik polarizasyonu sırasında akımın akış durumu ve polarizasyon sırasında meydana gelen bazı olaylar görülmektedir [47].



Şekil 2.14: Test elektrodunun anodik polarizasyonu sırasında akımın akış durumu.

Şekil 2.15’de lineer polarizasyon, potansiyodinamik polarizasyon ve tafel bölgelerinin gösterildiği bir polarizasyon olayı verilmiştir. Burada elektrotlardaki aşırı gerilim 50mV fazla olursa, uygulanan dış akımın logaritması ($\log i$) ile aşırı gerilim (η) arasında lineer bir bağıntı kurulur. Aşırı gerilim 5mV düşük olur ise bu sefer aşırı gerilim (η) ile akım yoğunluğu (i) arasında lineer bir orantı oluşur. Bunun sonucunda da lineer polarizasyon tekniğinde tarama yapılan potansiyel aralığı çok dar olur. Lineer polarizasyon ölçümlerinde açık devre potansiyeli genel olarak -20mV aşağısından +20mV yukarisına kadar, tafel eğrisi ölçümleri ise açık devre potansiyelinden yaklaşık olarak -250mV aşağısından +250mV yukarisına kadar yapılırken potansiyodinamik polarizasyon ölçmek için de açık devre potansiyelinin yaklaşık olarak -250mV aşağısından +1000mV yukarisına kadar ölçümler yapılır. Lineer polarizasyon ve tafel ölçümleri kullanılarak malzemelerin pasif davranışları hakkında yorum yapmak mümkün değildir [49].



Şekil 2.15: Lineer polarizasyon, potansiyodinamik polarizasyon ve tafel bölgelerinin gösterildiği genel bir deneysel polarizasyon sistemi.

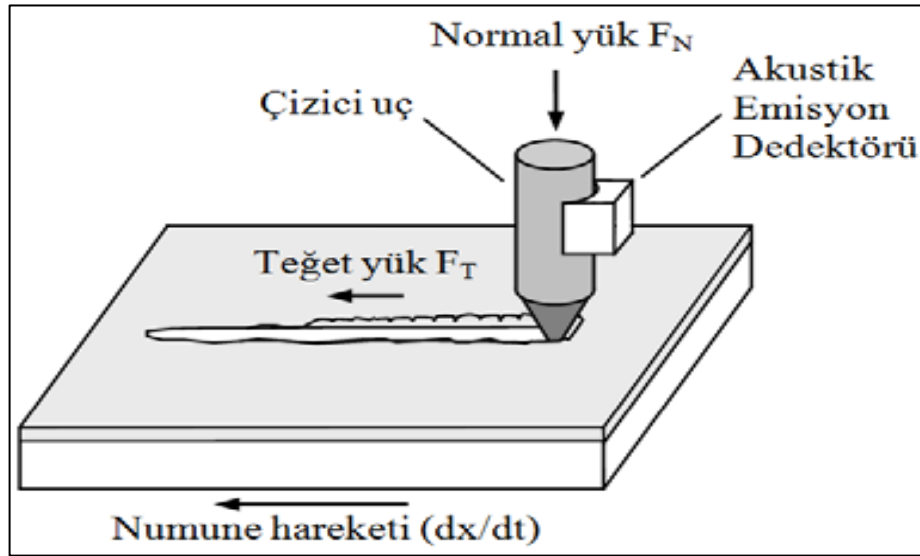
2.7. Çizik Testi

Kaplamaların alttaş malzemeye olan yapışma dayanıklılığının bilinmesi, kaplamaların dayanımı hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar. Bu alanda yapılan en önemli test; çizik testidir. Çizik testi genel olarak kaplama ve ana malzeme arasındaki ara yüzeyde gerilmeler oluşmaktadır. Bu olay, elmas bir ucun numune yüzeyine F_N normal kuvveti ile bastırılmasıyla meydana gelir. Numunenin sabit bir hızla yer değiştirilmesi sağlanarak ara yüzeyde meydana gelen gerilmeler kaplamanın tabaka halinde veya parçalanarak ayrılmasını sağlamaktadır. Tespit edilen belirgin bir hasarın oluşturulduğu en küçük yük, kritik yük L_c olarak tanımlanır.

Çizik test cihazlarında genel olarak, üç değişik etkiyi teğet yük değişimleri, akustik emisyon dalgaları ve mikroskobik zararları eş zamanlı belirleyerek, L_c üzerinden birbirleriyle bağlantılı olan verilerin alınması sağlanır. Çizik testinde,

genellikle Rockwell –C profiline sahip elmas bir uç kullanılarak, numune üzerinde bir uçtan diğer uca kaplama kalkana kadar çizikler oluşturulur. Bu çizikler genellikle sabit hızla veya aşamalı bir şekilde artan yükler altında meydana gelir. Belirli bir yük değerine ulaşılarak, çizik bölgesinde hasarlar oluşturulması sağlanır. Kaplamanın taban malzemesine yapışma mukavemeti, kritik yük kullanarak karakterize edilmeye çalışılır. Kritik yük ne kadar yüksek ise yapışma mukavemetinin de o kadar yüksek olduğu bilinir. Şekil 2.16’da çizik test yöntemi şematik olarak gösterilmektedir.

Çizik testi kullanılarak yapışma mukavemeti hakkında karşılaştırmalı bilgiler elde edilir. Kritik yük, deney koşulları ve kaplama taban malzemesi sistemi tarafından belirlenen çeşitli parametrelere göre değişiklik göstermektedir. Son yıllarda kritik yükü tespit etmek için, mikroskop ve SEM cihazlarıyla çizik yüzeyinin incelenmesi ve akustik emisyon ile geliştirilmiş sürtünme kuvveti ölçüm tekniklerine sahip olunmasına rağmen, kaplamanın yapışmasını ölçmek için benzer taban malzemesi ve kaplama özelliklerine sahip numuneler kullanılarak değerlendirmeler yapılmaktadır [50].



Şekil 2.16: Çizik Test Yöntemi.

2.8. Sertlik Ölçümleri

Malzemeler üzerinde genellikle sertlik ölçümleri yapılmaktadır. Bunun en temel nedeni, deneyin basit olmasının yanı sıra malzeme üzerinde yapılan diğer

deneylere oranla numuneye daha az zarar vermesidir. Ama en büyük avantajı ise, malzemenin sertliği ile diğer mekanik özellikleri arasında paralel bir ilişkinin var olmasıdır.

Sertlik göreceli bir nicelik olup malzemelerin aşınmaya, çizilmeye, kesilmeye ve delinmeye karşı gösterdiği mukavemettir. Deney ortamlarında özel cihazlarla yapılan sertlik ölçümlerindeki değer, malzemenin plastik bozulmaya karşı göstermiş olduğu mukavemet gücüdür. Sertlik deneyleri genel olarak, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direnci ölçerek yapılır. Uygun olarak belirlenen sert bir uç, uygulanan yük tesirinin etkisiyle malzemeye batırıldığında malzeme üzerinde bir iz bırakacaktır. Malzemenin sertliği, bu izin büyüklüğü ile ters orantıya sahiptir. Sertlik deneyleri sadece malzemenin yapısı hakkında bilgi vermekle kalmaz malzemenin diğer özellikleri hakkında da bilgi sahibi olmamızı sağlar, malzemenin işlenebilme özelliğini gösterebilir. Genel olarak sertlik ile işlenebilme özelliği arasında ters bağıntı kurulur doğal olarak da sert malzemeleri işlemek zor olmaktadır [51].

Yukarıda da bahsettiğimiz gibi sertlik deneyleri basit ve tahribatsız deneyler olduğundan, malzemenin diğer özellikleri hakkında, malzemeye her hangi bir zarar vermeden fikir edinebilme olanağı sağlamaktadır. Bu deneysel çalışmalar için büyük bir avantaj sağlamaktadır çünkü daha sonra örnek üzerinde diğer deneyler de yapılabilmektedir.

Cisimlerin sertliği genel olarak üç farklı şekilde ölçülebilmektedir:

- Malzeme yüzeyinin sert bir cisim etkisiyle çizilmesiyle yapılan sertlik deneyleri,
- Malzemeye sert bir cismin, bir kuvvet tesiri altında batırılmasıyla gerçekleştirilen sertlik deneyleri,
- Malzeme üzerine sert bir bilye düşürülerek ya da ve sıçratma işlemi gerçekleştirilerek yapılan sertlik deneyleri.

Çizilerek gerçekleştirilen sertlik deneylerinde genellikle sertlik ile kırılma arasında lineer bir ilişkinin olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçta sert bir yapıya sahip olan maddelerin herhangi bir basınç tesiri altında kırılabilmesi mümkün olmaktadır. Diğer bir ifadeyle sertlik, bir minarelin çizilme ve sürtünmeye karşı sahip olduğu dirençtir. Çizme sertliği bir mineralin keskin bir köşesinin başka bir mineralin

düzgün yüzünü çizebilme yeteneğidir ve bu Mohs sertlik skalasına göre belirlenmektedir. Mohs sertlik skalası içerisinde sertliklerin artışına göre sıralanmış olan on mineralden oluşmaktadır.



Şekil 2.17: Mohs sertlik skalası.

Batırılarak gerçekleştirilen sertlik deneyleri: statik yük kullanılarak yapılan sertlik deneyleri ve dinamik yük kullanılarak yapılan sertlik deneyleri olmak üzere iki çeşittir.

Statik yük kullanılarak gerçekleştirilen sertlik deneyleri:

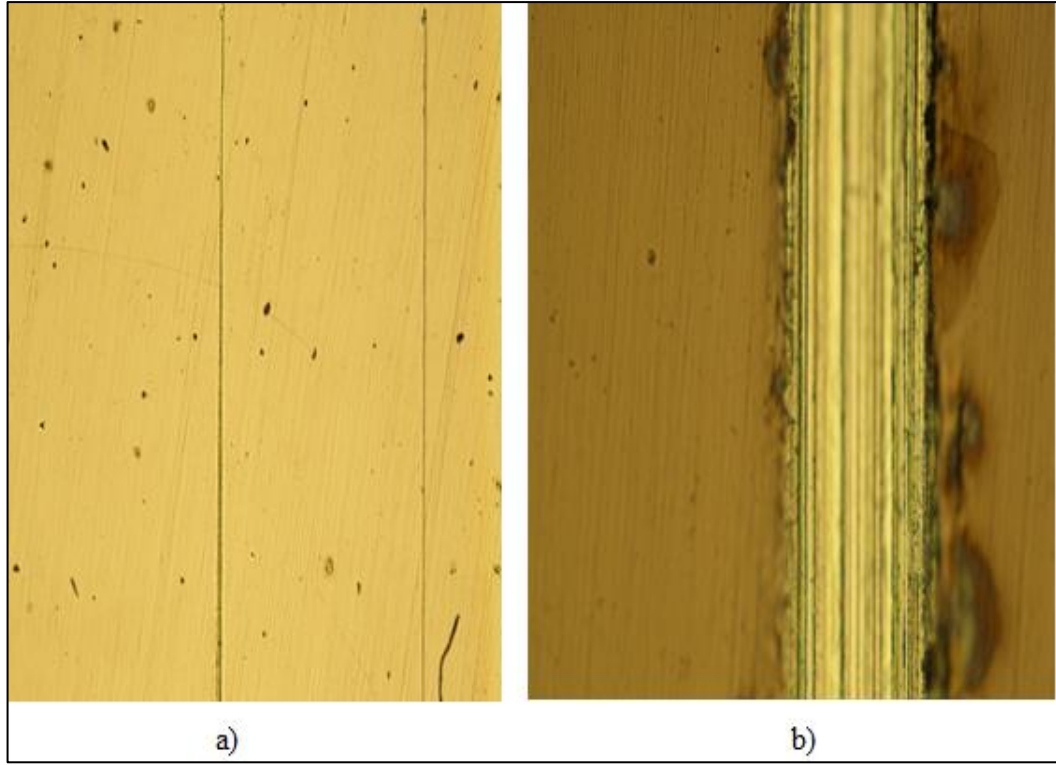
- Rockwell
- Brinell
- Vickers
- Knoop

Dinamik yük kullanılarak gerçekleştirilen sertlik deneyleri:

- Shore
- Poldi çekici

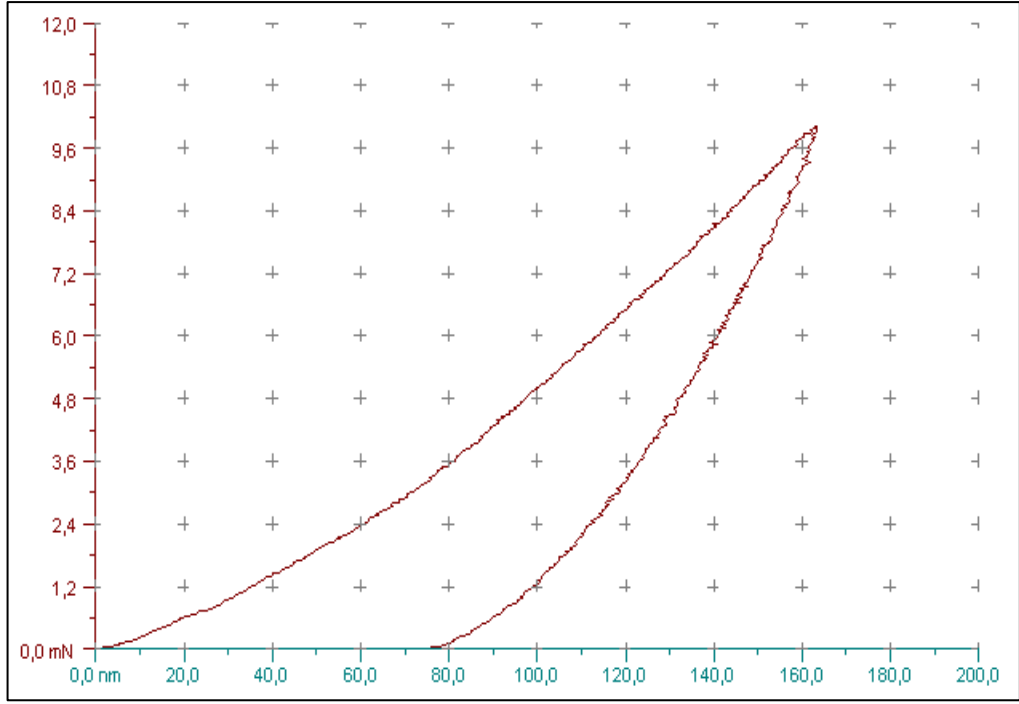
Bunlar içerisinde bizim tercih ettiğimiz sistem Vickers deney sistemidir.

Vickers deney mekanizmasında baskı elamanı olarak tepe açısı olarak 136 derece açığa sahip olan bir elmas kare piramit kullanılmaktadır. F yükü tesiri ile malzemeye bastırılarak piramit ucun bıraktığı dörtgen izin köşegenlerinin ölçülmesiyle hesaplanan ortalama köşegen uzunluğun formülde yerine konularak sertlik değeri bulunur. Vickers sertliği yüke bağlı olan bir nicelik değildir. Ölçme hatalarını minimize etmek ve heterojen yapılarda ortalama değeri bulabilmek için yükü ve dolayısıyla izi büyütme avantajlı olmaktadır. Fakat burada dikkat edilmesi gereken nokta köşegen uzunluğu sertliği ölçülen parça veya tabaka kalınlığının en çok üçte ikisi kadar bir değere sahip olmalıdır. Yük değeri 1-120 kgf arasında değiştirilebilir, normal yük değeri olarak da 30 kgf alınabilir. Vickers deneyinde büyük piramit açısı derinliklerin az olmasını sağlasa da geniş diyagoneller elde edilir. Yüklü numune üzerinde deney süresi yaklaşık 20 saniyedir ve bu süre tamamlandığında baskı ucu numune üzerinden kaldırılır ve deney sona erer. Vickers sertlik deneyi sert olan tabakalar içinde yumuşak olan tabakalar içinde oldukça idealdir. Yük değerinin düşük olduğu deneylerde ince parçalarda ve sadece sert yüzeye sahip özel işlem görmüş örneklerde tercih edilir. Bu yöntemin avantajı çoğu zaman gerçekçi okumalar yapabilmesidir. Bu yöntemle sadece metal malzemeler değil seramik malzemelerde de sertlik ölçümleri gerçekçi bir şekilde yapılabilmektedir [52].



Şekil 2.18: Üzerinde vickers sertlik deneyi uygulanmış numunelerden alınmış optik görüntüler. a) X5 büyütme optik mikroskop görüntüsü, b) X50 büyütme optik mikroskop görüntüsü.

Yapılan ölçümlerde kaplamanın sertliği alttaş olarak kullanılan malzemenin sertlikleri ayrı ayrı ölçülür. Sertlik ölçümü deneylerinden alınan datalar ile ince kaplamaların hassas bir şekilde mekanik özelliklerinin ölçülmesi gerçekleştirilir. Daha sonra çizilen yüklem boşaltma eğrisi ve batıcı ucun temas alanından yararlanılarak önceden kalibresi yapılmış bir formüle kullanılarak sertlik ve elastik modülü değerleri otomatik olarak belirlenebilir. Şekil 2.19’da bir sertlik testinden üretilmiş yüklem boşaltma eğrisi gösterilmektedir, grafik teorikte orijinden noktasından başlatılır ama bu her zaman bu şekilde olmayabilir bazı kaplamalarda sıfırdan farklı noktalarda başladığı görülür. Çünkü kaplamaya batan uç bazı zamanlar çukur ve ya çatlğa denk gelmektedir. Bu da tahmin edilen değerden daha düşük sertlik değeri elde edilmesini sağlamaktadır. Ölçüm yapılan yüzeylerin değişik bölgelerinden alınan ölçümlerin ortalama değeri sertlik değeri olarak kabul edilir [51].



Şekil 2.19: Sertlik ölçümünde yükleme boşaltma eğrisi.

3. DENEYSEL SONUÇLAR

Giriş kısmında da ayrıntılı olarak üzerinde durduğumuz AZ31 Mg alaşımı uzun yıllardır başta otomobil, uzay ve uçak sanayisinde diğer malzemelere oranla hafif bir metal olmasından dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca yine hafif bir metal olmasından dolayı son yıllarda özellikle spor malzemelerinde ve mikro elektronik yapılar, telekomünikasyon ve de savunma sanayinde kullanımı hızlı bir şekilde artmaktadır [23]. Magnezyum alaşımının bu kadar çok tercih edilmesinin sebebi onun sahip olduğu yapısal özelliklerinden dolayı kaynaklanmaktadır. Yine son yıllarda insan vücudu için bio uygunluk gösteren bir yapısal özelliğe sahip olmasından dolayı medical cihazlarda ve implantasyon tedavilerinde yaygınca kullanılmaktadır [53]. Çünkü magnezyum ve alaşımları başta insan vücudu için uygun bio özelliklere sahip olması, entegre devreler ve mobil cihazlar sektöründe hem sağlam bir mekanik yapıya hem de oldukça hafif olması ayrıca işlenebilir olması, kimyasal ve termal dengeye sahip olması onu diğer elementlerden ön plana çıkaran avantajları olmuştur. [54]. Göstermiş olduğu tüm avantajlara rağmen AZ31 magnezyum alaşımının sürtünme direncinin ve aşınma mukavemetinin istenilen derecede yüksek olmaması, sertliğinin çok düşük olması ve en önemlisi korozyon direncinin zayıf olması bu alaşımın geniş kullanımını sınırlayan temel faktörlerdir. Sahip olduğu bu olumsuzlukları gidermek ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için birçok yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemler arasında malzeme yüzeyinde modifikasyon yapmak ya da malzeme yüzeyinde koruyucu bir ince film tabakası oluşturacak şekilde malzeme yüzeyinde kaplama uygulamak en iyi sonuç alınan yöntemlerden birisidir [55].

Tez çalışmamız kapsamında AZ31 magnezyum alaşımı üzerine TiN, (Ti,V)N, TiN/VN 4 katmanlı ince kaplamalar ve TiVN/VN çok katmanlı kalın kaplamalar gerçekleştirerek bu alaşımın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve korozyon direncinin artırılmasını hedefledik. Bunun için kaplamaları ideal olarak oluşturmak ve AZ31 magnezyum alaşımının hedeflenen özelliklere ulaştırılabilmesi için, kaplama sırasında kaynak malzemeye uygulanan güç, kaplama aşamasında kullanılan argon ve nitrojen gaz oranı ve de TiN, VN katman kalınlıkları gibi parametreler değerlendirilerek en ideal parametreler belirlenmiştir. Çalışmalarımızın ilk aşamasında alttaş malzemeye 1:1, 1:2, ve 1:3 gibi farklı Ar/N₂ gaz oranları ile (1.9, 5)

10^{-3} ve 10^{-2} mbar farklı basınçlarda kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bunlar içerisinde en ideal sonuç 100W RF güç kaynağı ile 1:2 Ar/N₂ oranında 1.9×10^{-3} mbar basınçta oda sıcaklığında gerçekleştirilen kaplamalar olmuştur. Kaplamalar 100 W güç uygulanarak RF saçırma tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi tez çalışmamızda 1.9×10^{-3} mBar basıncında Ar ve N₂ (1:2) gaz karışımı kullanarak oda sıcaklığında AZ31 magnezyum alaşımı üzerine yaklaşık 400 nm kalınlığında TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN 4 katmanlı kaplamaları ile TiVN/VN çok katmanlı kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Çok katmanlı kaplamaların uygulanmasındaki amaç; AZ31 Mg alaşımının yüzeyinin mekanik yönden iyileştirici özelliği olduğu bilinen TiN'nin yanı sıra yüksek sıcaklıklarda da etkili oksitlenme dayanımı gösteren VN ile beraber ardışık katmanlar halinde kaplanması durumunda alaşımın mukavemet ve korozyon dayanımını artırmaktır. Katıldığı yapıların sertlik mukavemetini artıran VN kaplamaları malzemelerde yüksek sıcaklıklarda kaplama yüzeyinde V₂O₅ fazında kaygan bir vanadyum oksit tabakası oluşturarak yüzeydeki sürtünmenin etkilerini azaltarak aşınma dayanımını iyileştirmektedir [25]. Bu amaç doğrultusunda AZ31 magnezyum alaşımı üzerine TiVN/VN çok katmanlı tabakaları kaplayıp, elde edilen malzemelerin yapısal özellikleri ve korozyon dirençleri incelenmiştir. Büyütme sistemimizde iki tane RF kaynağı bulunduğu için, RF saçırma yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamalarda Ti ve V'nin beraber büyütüldüğü kaplamaları inceleme fırsatı bulduk.

AZ31 Mg alaşımı kaplanmadan önce 800, 1200 ve 2400'lük zımpara kâğıtları kullanarak bu sırayla zımparalanmıştır ve daha sonra hazırlanan numuneler 3 ve 1 mikronluk elmas süspansiyonlarla parlatılmıştır. Parlatılmış olan bu numuneler son olarak isopropil içerisinde ultrasonik banyoda bekletilerek temizlenmiş ve direk vakum sistemine yerleştirilerek kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu temizlik işleminin amacı: alttaş malzeme yüzeyinde bulunan kir ve yağlı tabakadan alttaş malzemeyi temizleyerek kaplamanın alttaşa daha iyi tutunmasını sağlamak ve alttaş ile kaplama arasında farklı bir elementin bulunmasını engellemektir. Ayrıca alttaş malzeme yüzeyinde bulunan yağlı ve kirli tabakanın büyütme sisteminde bulunan vakum sistemine zarar vermesini önlemiş olmaktadır.

RF sputter yöntemiyle yüksek güç uygulayarak gerçekleştirilen kaplamaların altlık malzemenin korozyon dayanımına mukavemeti ve mekanik özellikleri üzerine etkileri incelenirken gerçekleştirilen ince film kaplamaları birbirine bağlı büyütme ve analiz sistemi içerisinde yüksek vakum (UHV) altında gerçekleştirilmiştir.

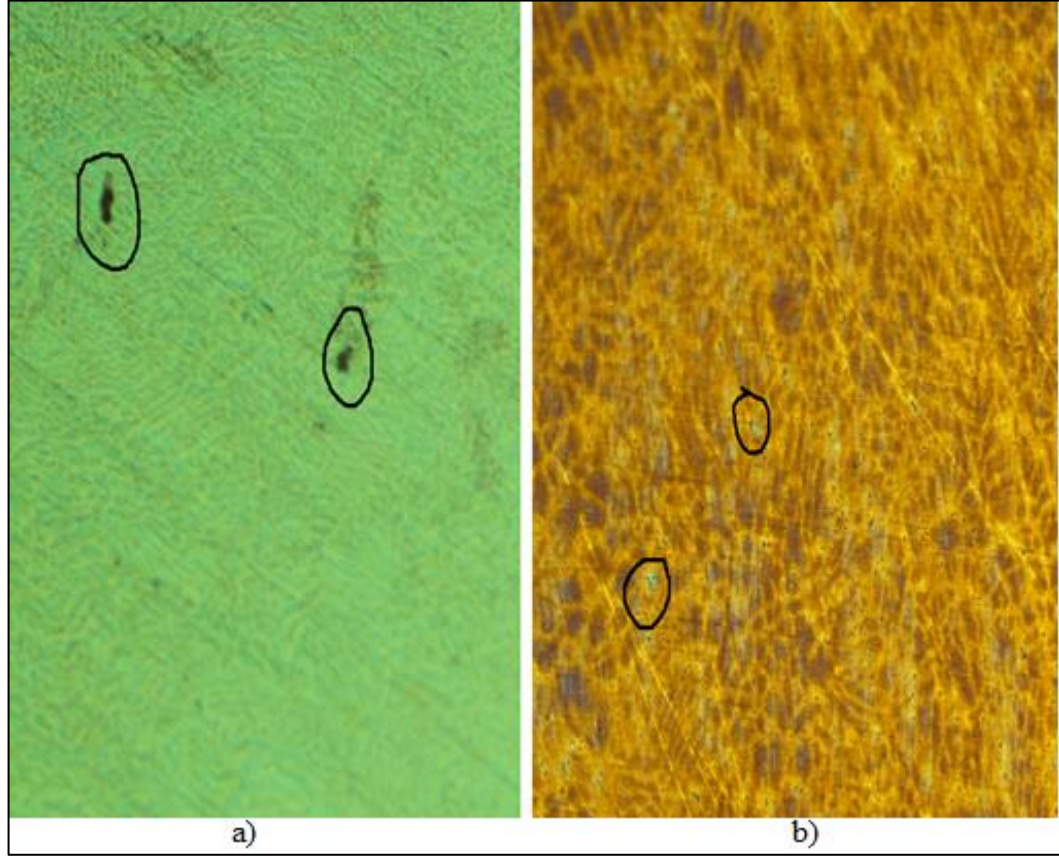
Kaplamalar farklı şekillerde uygulandıktan sonra aynı vakum sistemine bağlı bulunan yandaki analiz odasında yüksek hassasiyetle kaplamaların kimyasal yapıları ve elementer kompozisyonları x– ray fotoelektron spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Gerçekleştirilen kaplamaların altlık malzemenin yüzey morfolojilerine etkisini tespit etmek için atomik güç mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Kalite incelenmesi, yapı tayini ve uygun fazların oluşum mekanizması yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve x– ray difraksiyonu (XRD) yöntemleriyle incelenmiştir. Kaplanan yüzeyler vakum ortamından dışarı çıkarılarak korozyon, aşınma ve çizik testleri gerçekleştirilerek yapısal özellikleri ayrıntılı olarak analiz edilmiştir. Böylece gerçekleştirilen kaplamaların Mg alaşımının aşınma ve korozyon dayanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Kaplanan AZ31 Mg alaşımların korozyon deneyleri Volta Lab PGZ 402 marka potansiyostat kullanılarak yapılmıştır. Korozyon deneyleri saf su ve ağırlıkça % 3,5 NaCl içeren çözeltilerde yapılmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış her bir numunenin korozyon dirençlerini belirlemek amacıyla açık yüzey alanı $1,1 \text{ cm}^2$ olan hücreye bağlandıktan sonra NaCl çözeltisinde 45 dakika boyunca ve $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ de bekletilmiştir. Korozyon dirençlerini ölçmek için, potansiyodinamik eğrileri – 2000 mV’ den -1000 mV’ ye kadar 1mV/sn tarama hızında ölçülmüştür.

Vickers sertlik ölçümleri ve aşınma dayanımları Orta Doğu Teknik Üniversitesi merkezi laboratuvarı’ nda bulunan CSM Instrument marka nano mikro mekanik test cihazı ile yapılmıştır. Kaplanmış numunelerin yüzeyinden ana malzemeye doğru (enine kesitinden) mikro sertlik ölçümleri yapılarak oluşan yapıların sertlikleri incelenmiştir. İlk olarak referans olması açısından AZ31 Mg alaşımının yüzeyi incelenmiş, korozyon direnci ve sertliği belirlenmiştir. Daha sonra gerçekleştirilen kaplamaların alaşımın mekanik özellikleri üzerindeki iyileştirmeleri karşılaştırılmıştır.

Ayrıca kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin yüzey pürüzlülüğünü mikroskobik olarak incelemek için optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Kaplamadan önce AZ31 Mg alaşımı zımparalanıp parlatıldıktan sonra optik mikroskopla incelenmiştir. Ancak optik mikroskop görüntüleri bize yüzeydeki pürüzlülüğü kaplama öncesi zımparalama ve parlatmayla ne kadar aza indirmeye çalışırsak çalışalım alaşım içerisindeki faz ve yoğunluk farkından kaynaklanan boşluklu yapıların var olduğu görülmektedir. Kaplama yapılacak Mg alaşımının yüzeyindeki kusurlar kaplamaların film yüzeyinde tutunmasını engellemekte ve

kaplama kalitesini düşürerek başta malzemenin korozyon direnci olmak üzere diğer mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Ve altlık malzeme yüzeyinde bulunan bu kusurlar kaplama yapıldıktan sonra bile film yüzeyinde böyle sorunlu yapılar meydana getirmektedir. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi kaplama yapıldıktan sonra Mg alaşımının yüzeyindeki kusurlar ve boşluklar büyük oranda küçülmekte ancak tamamen ortadan kaybolmamaktadır.



Şekil 3.1: Numunelerin yüzeyinin mikroskopik görüntüsü. a) Mg alaşımının, b) TiN ile kaplanmış Mg alaşımının yüzeyinin mikroskopik görüntüsü.

3.1. Büyütme Parametrelerinin Kaplamaların Yapısal ve Kimyasal Özelliklerine Etkileri

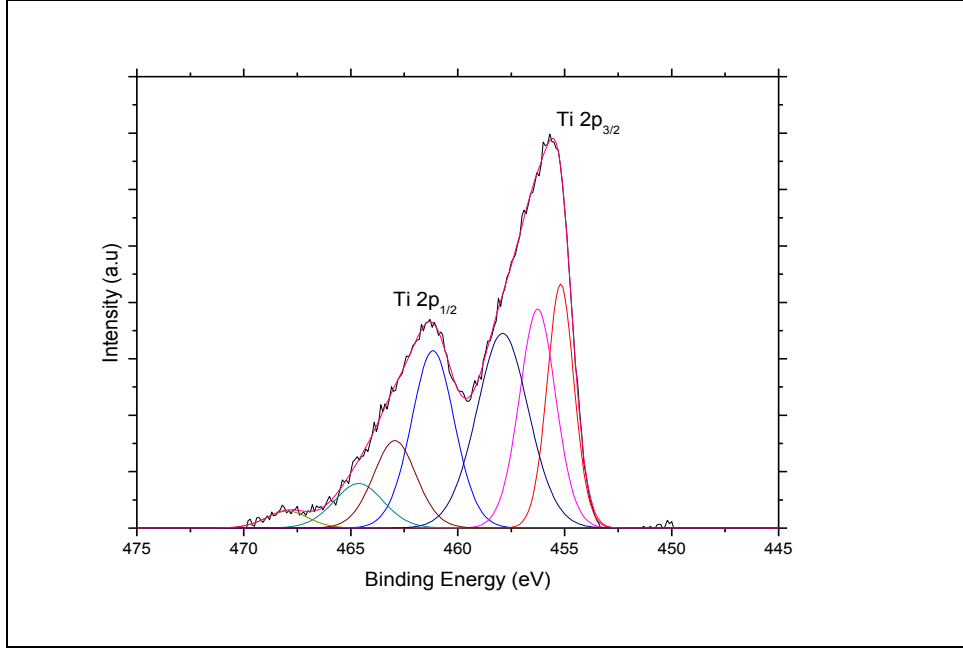
AZ31 magnezyum alaşımı üzerine yapılan ince film kaplamaları birbirine bağlı büyütme ve analiz sistemi içerisinde yüksek vakum altında gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar farklı şekillerde uygulandıktan sonra aynı vakum sistemine bağlı bulunan yandaki analiz odasında yüksek hassasiyet ile kaplamaların kimyasal yapıları ve elementer kompozisyonları x- ray fotoelektron spektroskopisi ile

belirlenmiştir. XPS spektrumunu düzenlemek için Shirley arka plan çıkarma yöntemi kullanılmıştır. AZ31 Mg alaşımının yüzeyinin tarama analizi içerisinde Mg, Al, Zn, C ve O elementleri belirlenmiştir.

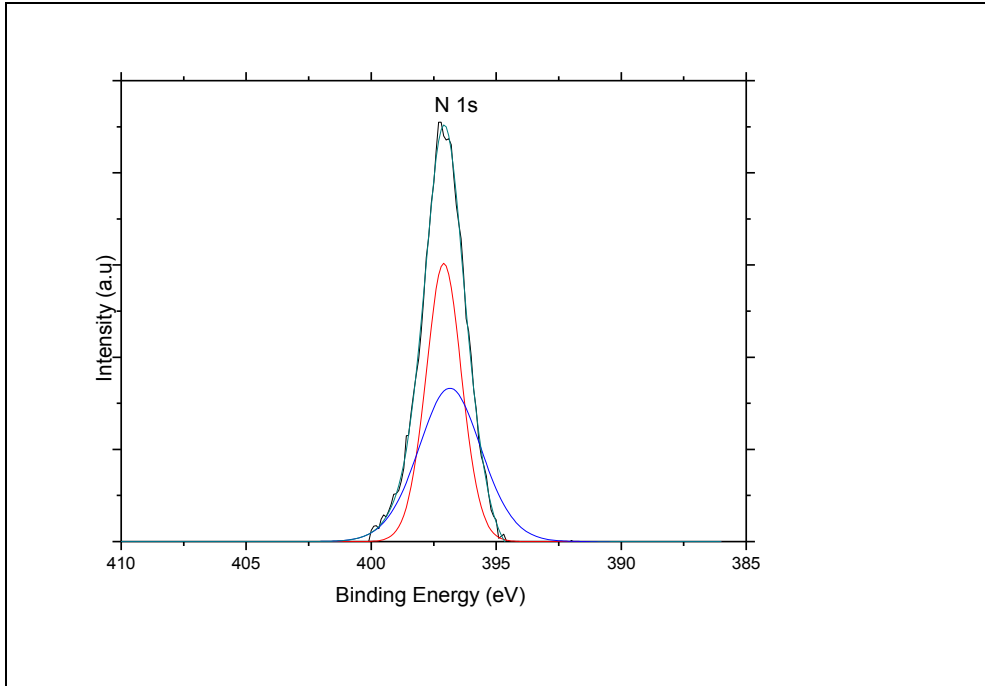
Genel olarak yukarıda da belirttiğimiz uygun değer parametrelerde gerçekleştirilen TiN kaplamaların XPS spektrumlarını incelediğimizde kaplama yüzeylerinde Ti 2p ve N 1s piklerinin oluştuğu belirlenmiştir. Belirlenen Ti ve N elementlerinin 455,8 eV ve 396,9 eV bağlanma enerjileri ile Ti-N bağı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Belirttiğimiz bu durum literatürdeki diğer AZ31 magnezyum alaşımı üzerine magnetron sputter tekniği kullanılarak yapılan TiN kaplamaların sonuçları da incelenerek belirlenmiştir [56].

Ayrıca incelenen XPS sonuçları bize kaplama yüzeyinde genellikle düşük miktarda oksijen bulunduğunu göstermiştir. Kaplama yüzeyinde gözlemlenen bu oksijenin altta malzemedan kaynaklanabileceği gibi kullanılan Ar reaktif gazının yüksek saflıkta olmamasından da kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz.

Optimum koşullarda altta zemine yapılan TiN kaplamalarına ait Ti 2p ve N 1s bölgelerinin XPS grafikleri şekil 3.2 ve 3.3’de verilmiştir. Burada XPS grafiklerinde Ti’ nin $2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$ olmak üzere iki ayrı spektrumu bulunmaktadır ve her bir spektrum üç farklı karakteristik pikten oluşmaktadır. Bunlar TiN (455,8 eV ve 461 eV), Ti_2O_3 (456,43 eV ve 462,11 eV) ve TiO_2 (458,3 eV ve 463,9 eV) piklerine denk gelmektedir [57]. Ayrıca benzer şekilde N 1s spektrumu da iki farklı pikten oluşmuştur bu piklerde TiN (396,9 eV) ve TiO_xN_y (396,2) yapılarına denk gelmektedir [58]. Bu sonuçlarda bize kaplama yapısına oksijenin dâhil olduğunu göstermektedir.



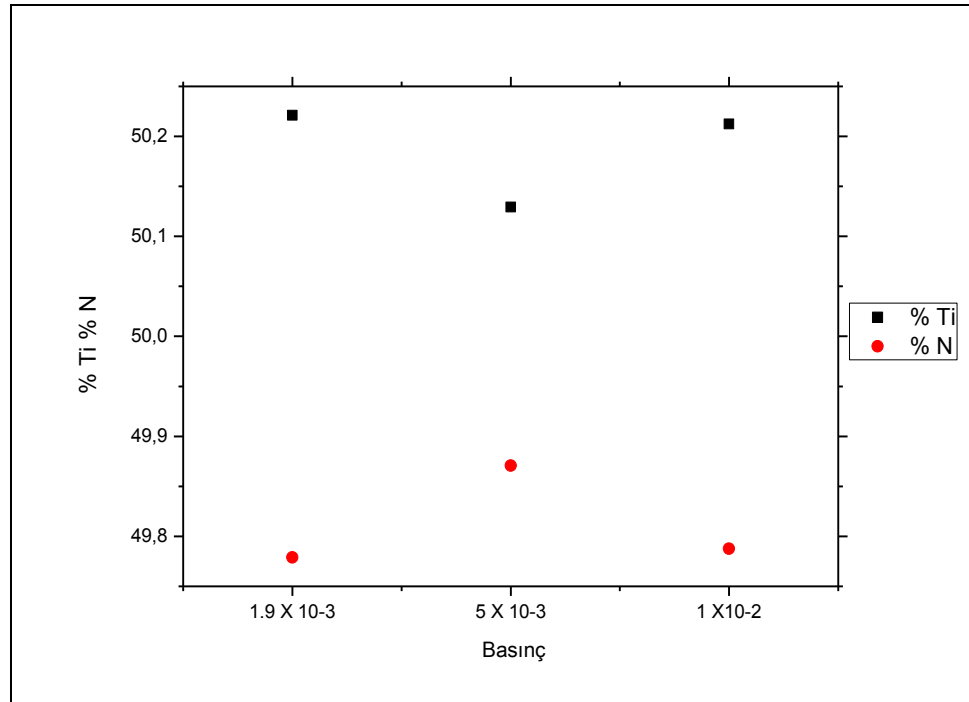
Şekil 3.2: Optimum koşullarda gerçekleştirilen TiN kaplamalarına ait Ti 2p spektrumu.



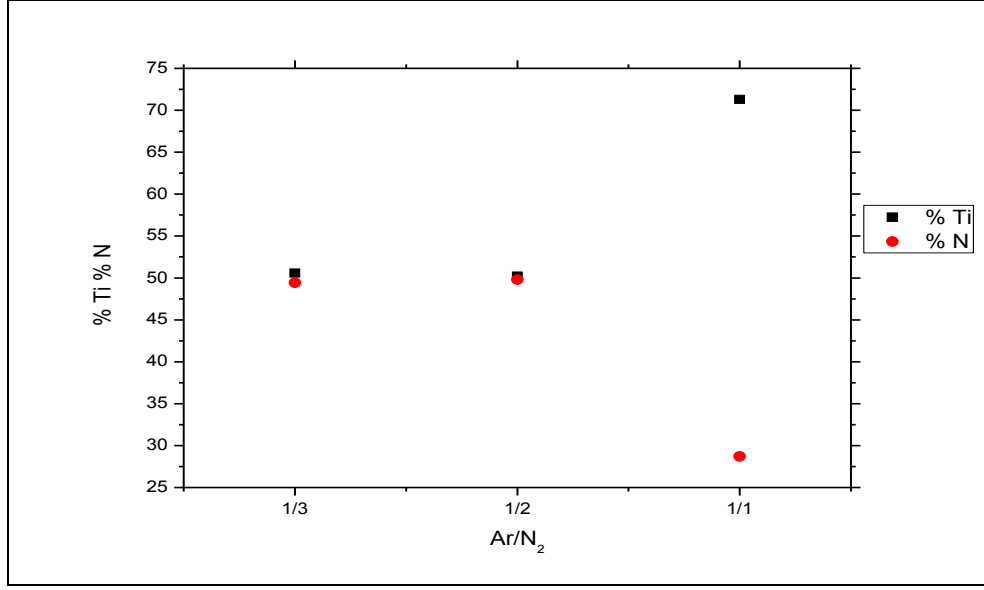
Şekil 3.3: Optimum koşullarda gerçekleştirilen TiN kaplamalarına ait N 1s spektrumu.

Farklı basınç ve farklı Ar/N₂ parametreleriyle yapılan TiN kaplamaların elektronik yapılarını ve film içerisindeki kimyasal durumlarını incelediğimizde değişen parametrelerin yüzeyde bulunan elementlerin yüzdelik dağılımlarını etkilediğini gözlemlemekteyiz. Farklı basınç ve farklı Ar/N₂ parametrelerine göre

kaplama yüzeyinde bulunan Ti ve N elementlerinin yüzdeleri oranlarını incelediğimizde % 50'e yakın değerlerde olan Ti ve N elementlerinin yüzdesi, artan basınç sonucunda N elementinin yüzdesinde az da olsa bir artışa Ti elementinde ise azalışa sebep olmaktadır. Ama genel olarak birbirlerine yakın değerlere sahip olmaktadır. Bu durumu değişen Ar/N₂ parametrelerine göre incelediğimizde ise benzer şekilde % 50 civarlarında olan Ti ve N elementlerinin yüzdeleri N₂ gazının oranının azalmasıyla N elementinin yüzdesinde doğal olarak azalmaya neden olmaktadır. Özellikle (1:1) olan en düşük N₂ gazı içeren Ar/N₂ parametresinde N elementinin oranı % 30 kadar düşmüş ve Ti elementinin oranı % 70'i bulmuştur. Yukarıda bahsettiğimiz bu koşulları tespit ederken yararlandığımız grafikler şekil 3.4. ve 3.5'te aşağıda yer almaktadır.



Şekil 3.4: Farklı basınç değerlerine göre Ti ve N elementlerinin yüzdesi.



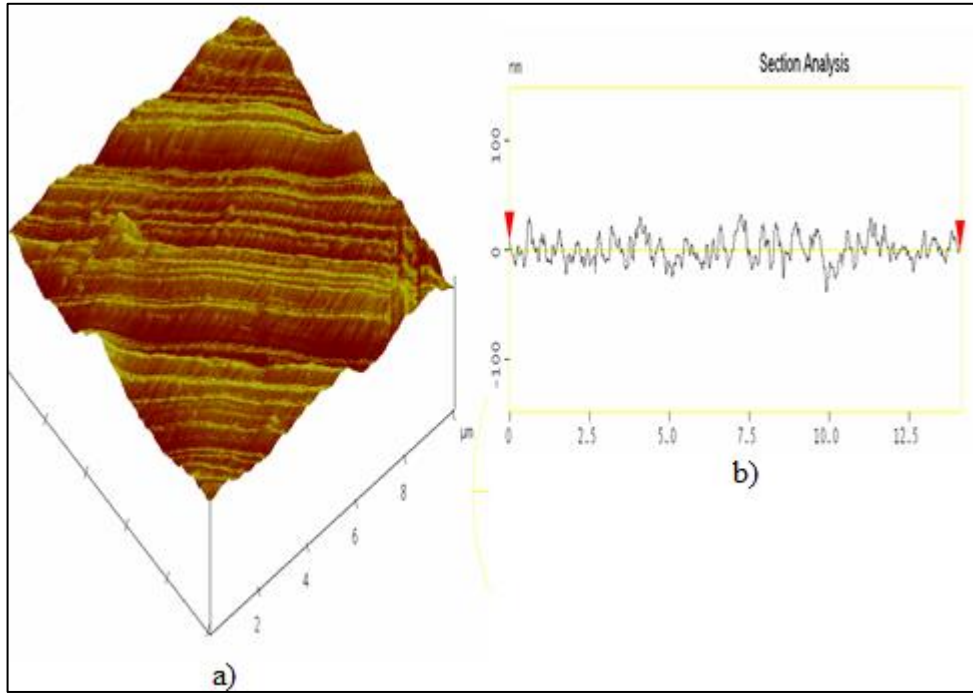
Şekil 3.5: Farklı Ar/N₂ değerlerine göre Ti ve N elementlerinin yüzdesi.

XPS sistemi ve magnetron saçırma sistemi birbirine bağlı olduğu için kaplama yapıldıktan sonra numune yüzeyinde her hangi bir karbon kirliliğine rastlanmamıştır. Fakat değişen Ar/N₂ oranları sonucunda oksijen içeriğinde değişimler olduğu gözlemlenmiştir. Bu oksijen altlık malzemeden kaynaklanmaktadır ve oksijen altlık malzemeye film arasında ara yüzey oluşmasına neden olmaktadır. RF saçırma yöntemi uygulanan kaplamalarda magnezyum alaşımı üzerinde bulunan oksijen atomlarının ilk aşamalarda kaplama yapısına dahil olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum RF saçırma yöntemiyle 100W güç ile uygulanan TiN kaplamalarının kalınlığa bağlı XPS spektrumları analizinden anlaşılmaktadır [59].

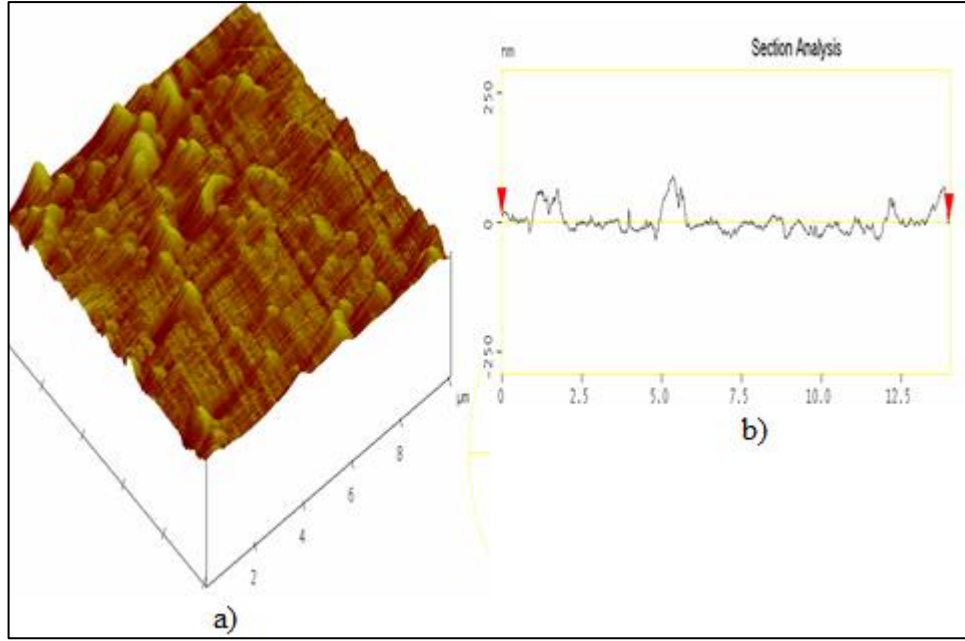
Farklı basınç ve farklı Ar/N₂ parametreleriyle gerçekleştirilen TiN kaplamaların yüzey pürüzlülüklerine etkisini de AFM kullanarak gerçekleştirdik. Aşağıdaki şekillerde farklı parametrelerle gerçekleştirilen kaplamaların AFM görüntüleri verilmektedir ve bu görüntülerle ilişkili iki boyutlu köşeden köşeye yüzey pürüzlülük profilleri de sunulmuştur. İlk olarak farklı Ar/N₂ oranlarıyla gerçekleştirilmiş kaplamaların yüzey pürüzlülüğünü incelediğimizde (1:3), (1:2) ve (1:1) Ar/N₂ oranlarına sahip kaplamaların yüzey pürüzlülükleri sırasıyla 9,15 nm, 11,62 nm ve 4,47 nm dir. Bunlar içerisinde en az yüzey pürüzlülüğüne sahip kaplama (1:1) Ar/N₂ oranında gerçekleştirilmiş kaplamadır ve bu kaplamanın yüzeyinde dalgalanma neredeyse yok denecek kadar azdır. Bu kaplamaların AFM görüntüleri incelendiğinde (1:3) Ar/N₂ oranında gerçekleştirilen kaplamanın yüzeyi diğerlerine

göre daha çok dalgalı olmuştur. (1:2) Ar/N₂ parametresine sahip kaplamanın yüzey görüntüsündeki pürüzler ise oldukça fazladır ve belirgin şekilde gözükmektedir.

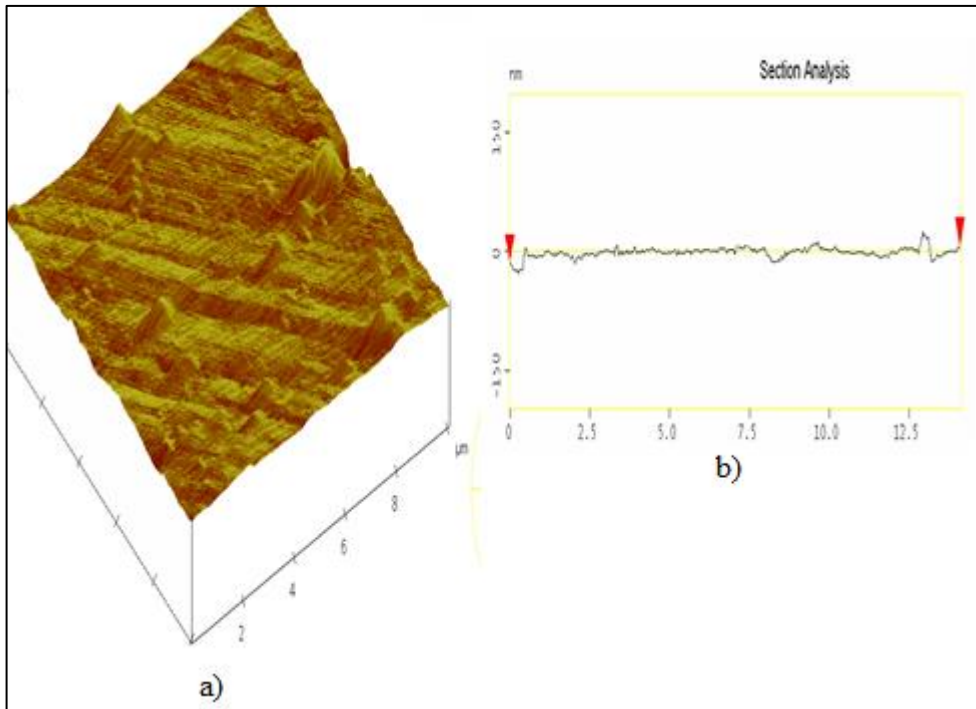
Ar/N₂ oranlarının kaplamaların yüzey pürüzlülüğünü etkilemesinin kaplamaların kalınlığından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Çünkü nitrojen oranı arttıkça büyütme oranı düşmekte ve bu yüzden daha ince kaplamalar olduğu için daha az pürüzsüz kaplamalar olmuştur. Ama buna rağmen aradaki farklar çok fazla olmamıştır.



Şekil 3.6: (1:3) Ar/N₂ parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü. a) Yüzey görüntüsü, b) Yüzey pürüzlülük profili.



Şekil 3.7: (1:2) Ar/N₂ parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü. a) Yüzey görüntüsü, b) Yüzey pürüzlülük profili.

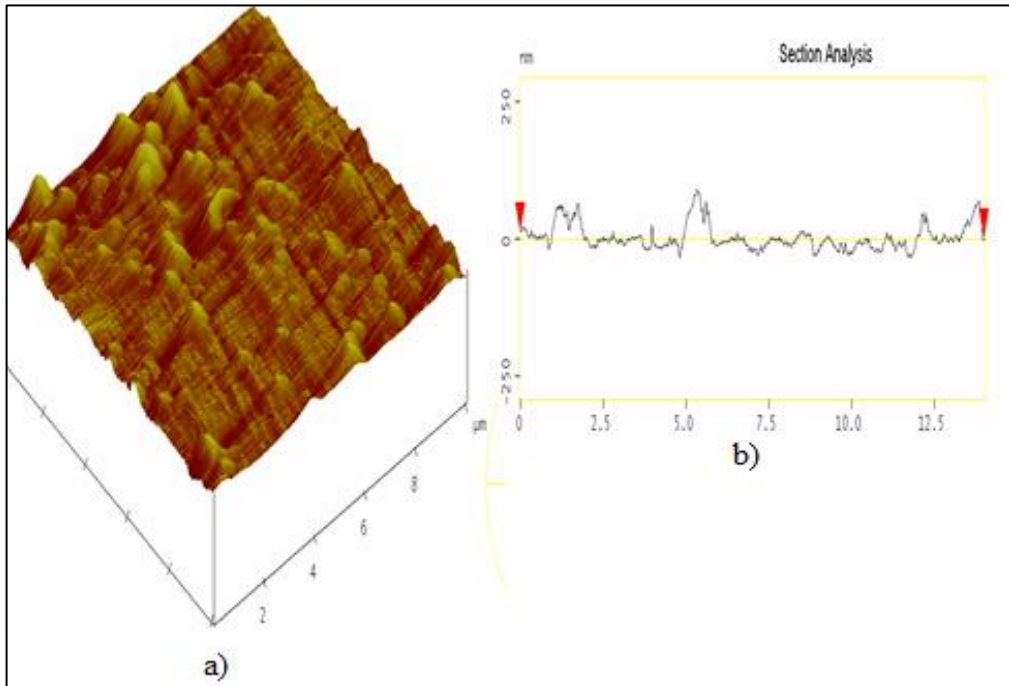


Şekil 3.8: (1:1) Ar/N₂ parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü. a) Yüzey görüntüsü, b) Yüzey pürüzlülük profili.

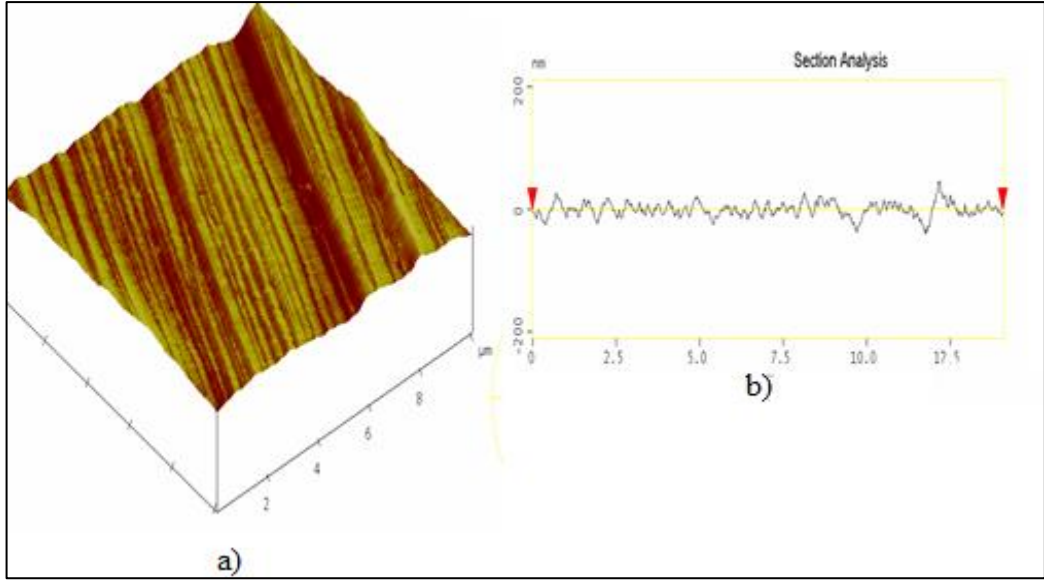
Farklı basınç parametreleriyle gerçekleştirilmiş TiN kaplamaların yüzeylerini incelediğimizde ise sırasıyla 1.9×10^{-3} , 5×10^{-3} ve 10^{-2} mBar basınç parametrelerinin kullanıldığı kaplamaların yüzey pürüzlülük oranları sırasıyla 11.62 nm, 7,5 nm ve

16.4 nm olmuştur. Benzer şekilde bunlarında AFM görüntüleri ve bu görüntülerle ilişkili olan iki boyutlu yüzey pürüzlülük profillerini inceledik.

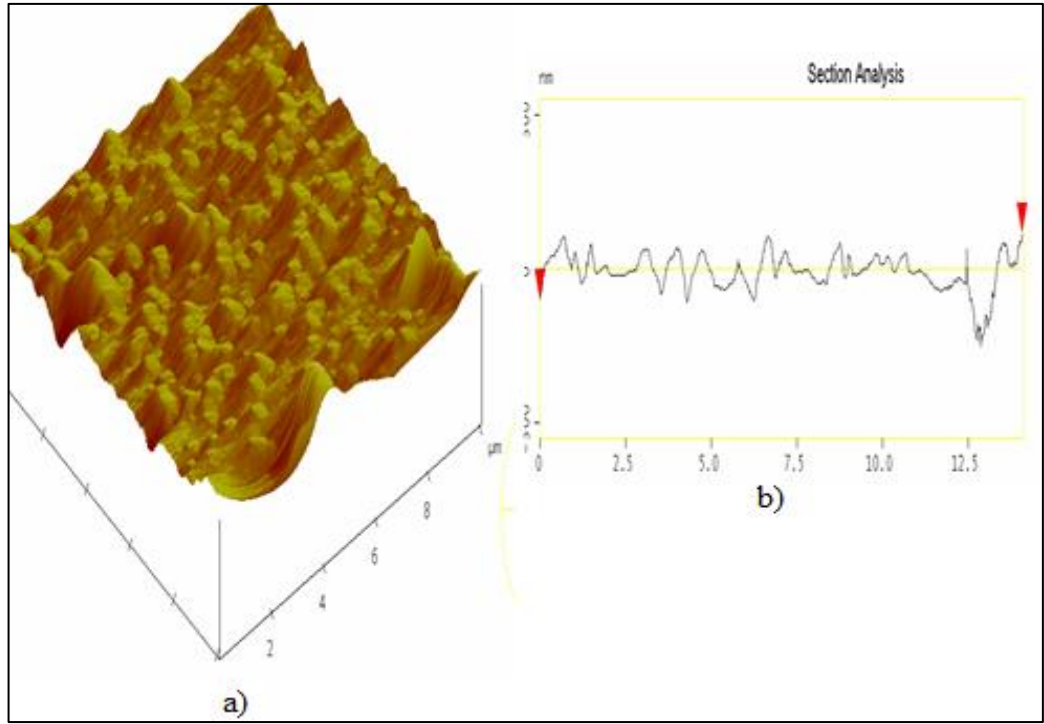
AFM görüntülerinde görüldüğü gibi 10^{-2} mBar basınç parametresiyle gerçekleştirilen kaplamanın yüzeyi oldukça pürüzlü bir yapıya sahiptir. Bu kaplamalar içerisinde 5×10^{-3} mBar parametresiyle gerçekleştirilen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü oldukça düşüktür ve diğerlerine göre daha iyi bir yüzey görüntüsüne sahip bu kaplamanın yüzeyi azda olsa belirli bir düzendeki dalga şeklindeki nanometrik yapılardan oluşmuştur, bu yapılar film yüzeyinin parlatılması esnasında oluşan pürüzlerdir. 1.9×10^{-3} mBar parametresiyle gerçekleştirilen kaplamanın yüzeyi görüntüsü ise yine pürüzlü bir yapıya sahip olmuştur.



Şekil 3.9: 1.9×10^{-3} mBar basınç parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü. a) Yüzey görüntüsü, b) Yüzey pürüzlülük profili.



Şekil 3.10: 5×10^{-3} mBar basınç parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü. a) Yüzey görüntüsü, b) Yüzey yüzey pürüzlülük profili.



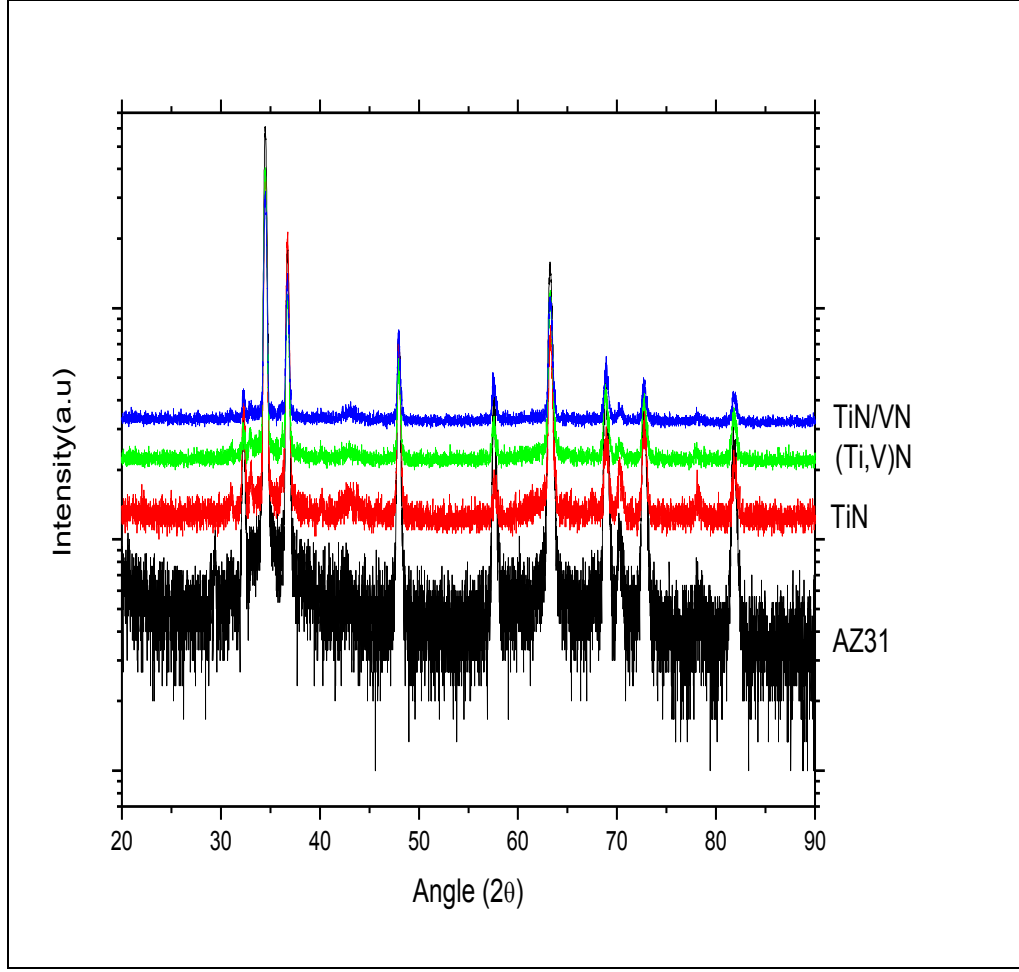
Şekil 3.11: 1×10^{-2} mBar basınç parametresiyle gerçekleştirilen TiN kaplamanın AFM görüntüsü. a) Yüzey görüntüsü, b) Yüzey pürüzlülük profili.

3.2. TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN 4 Katmanlı Kaplamaları

RF magnetron saçtırma tekniği kullanılarak AZ31 magnezyum alaşımı üzerine uygun parametreler kullanarak gerçekleştirdiğimiz kaplamaların yapısal karakterizasyonunu incelemek için XRD ile ölçümleri alınmış ve numunelerin kristal yapısı incelenmiştir. Şekil 3.12’de hem altlık malzemesi olan AZ31 Mg alaşımının hem de üzerine uygun değer parametrelerle gerçekleştirilen TiN, (Ti,V)N, ve TiN/VN kaplamalarıyla kaplanan alaşımın XRD görüntüleri verilmiştir. Kaplama yapılmayan numunedan alınan spektrumda gözlemlenen tepecikler literatürle uyumlu bir şekilde AZ31 Mg alaşımının katı çözeltili fazına aittir [60].

Metal alaşımının yüzeyinin TiN ve (Ti,V)N ve TiN/VN kaplanmasıyla birlikte sadece daha güçlü olan α - Mg fazına ait tepecikler görülmektedir. Alttaştan kaynaklanan tepeciklerin yanı sıra kaplamalara ait her hangi bir tepecik gözlemlenmemiştir. Bu durum kaplamalar oda sıcaklığında gerçekleştirildiği için, yüzeye yaklaşan parçacıkların tek kristal yapıdaki TiN ve TiVN oluşturacak aktivasyon enerjilerine sahip olmamalarından kaynaklanmaktadır. Sonuçta magnetron saçtırma yöntemiyle AZ31 Mg alaşımı üzerine gerçekleştirilen kaplamalar amorf bir yapıya sahiptirler benzer şekilde literatürde AZ31Mg alaşımı üzerine yapılan nitrit kaplamalar başta olmak üzere diğer kaplamalarda amorf bir yapıya sahiptirler [61].

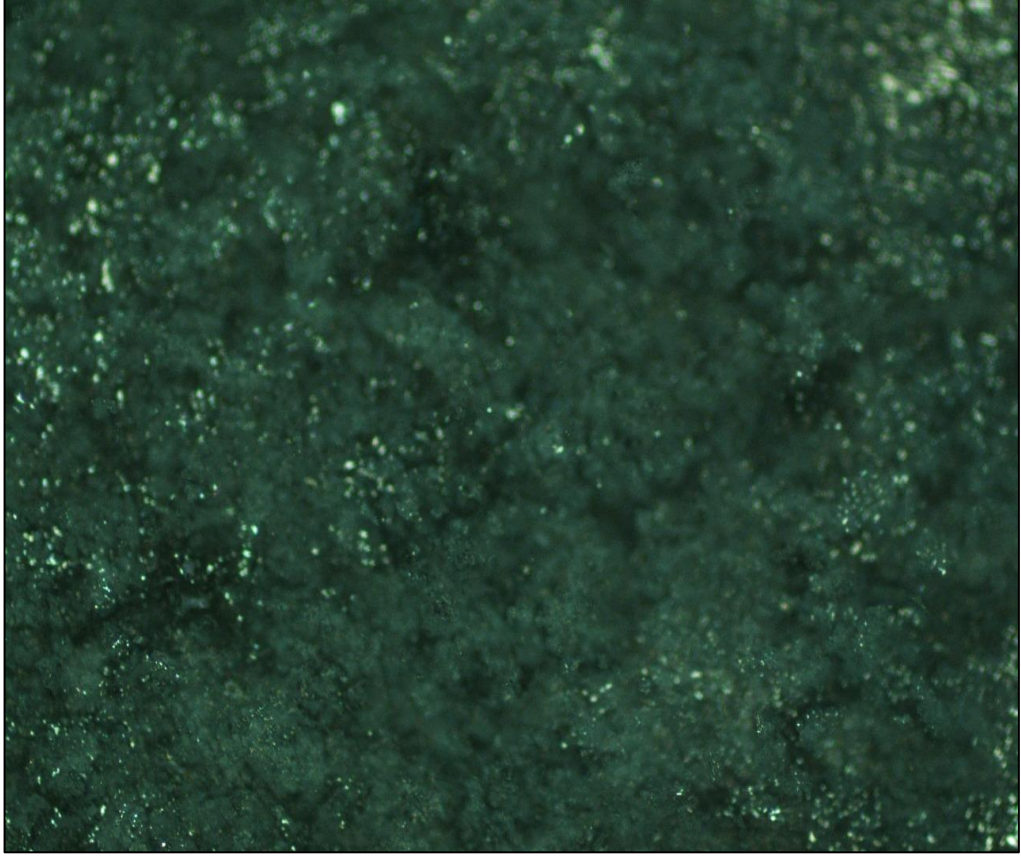
RF saçtırma tekniğiyle elde edilen ince film kaplamaların XRD analizlerinde uygulanan kaplamaların amorf yapıda olduğu görülmüştür. Yüzeye kaplanan filmin tek bir kristal yapı oluşturamamasının sebebi yüzeye yaklaşan parçacıkların enerjilerinin ve kaplama kalınlığının oldukça düşük olmasıdır fakat literatürde yapılan diğer çalışmalarda yüksek plasma gücüne çıkılarak ve alttaş sıcaklığının 300°C’de tutularak gerçekleştirilen kalın kaplamalarda TiN ve VN’ye ait pikler gözlemlenebilmiştir [61], [62].



Şekil 3.12: AZ31 Mg alaşımının ve bu alaşım üzerine yapılan dört katmanlı kaplamaların XRD grafikleri.

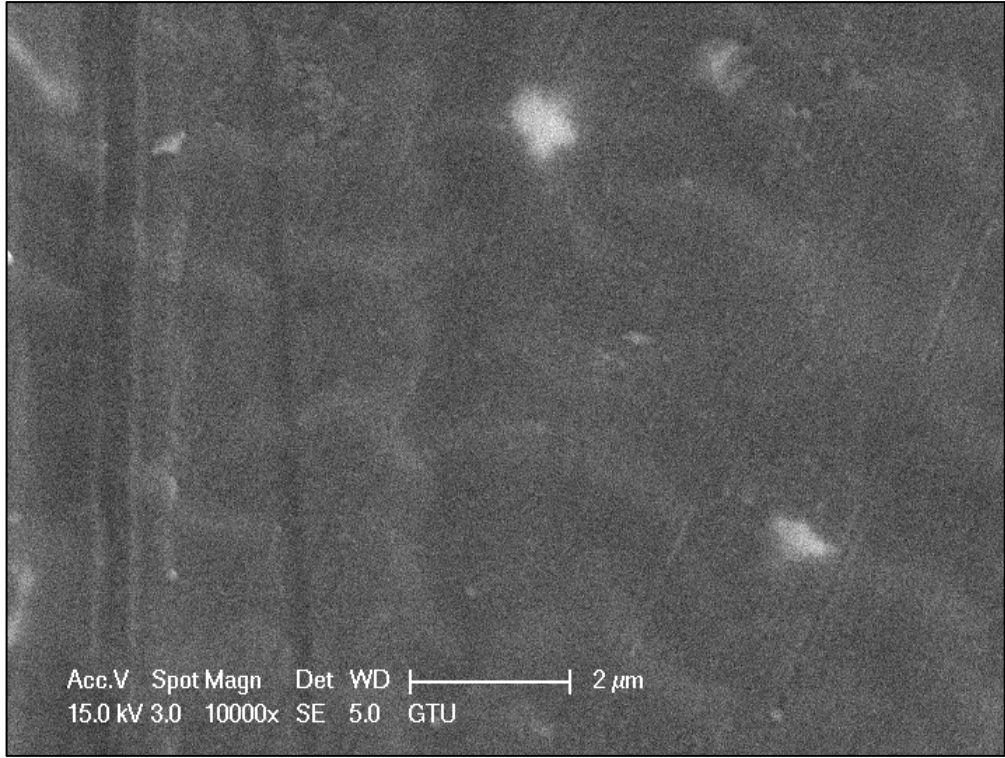
3.2.1. TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN Katmanlı Kaplamaların Yüzey Morfolojisi

Kaplama gerçekleştirilen alaşımların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve optik mikroskop görüntüleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.13'de kaplama yapılmadan önceki AZ31 Mg alaşımının optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Bu alaşımın kaplama yapılmadan önceki görüntüsünde sadece taş damarlı bir yapıya sahip olduğu görülüyor ve arada yüzey çatlakları mevcuttur. γ fazının hâkim olduğu bölgeler daha parlak ve pürüzsüzken, daha az alüminyum içeren α fazına sahip olan bölgeler daha pürüzlü bir yapıya sahiptir [63].

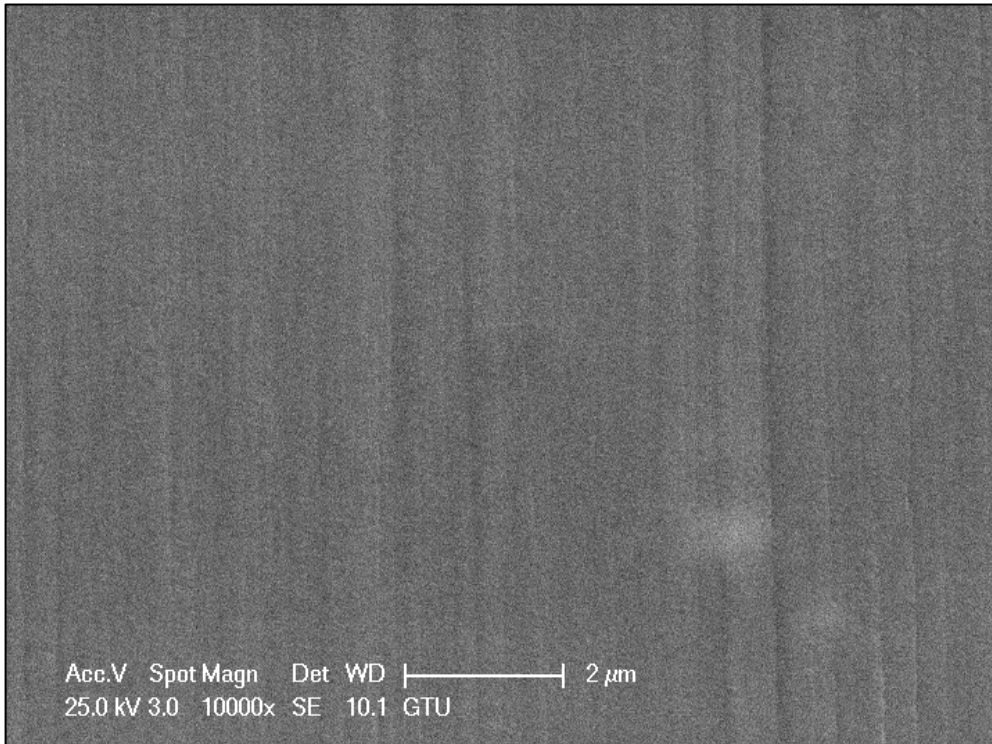


Şekil 3.13: Kaplama öncesi AZ31 magnezyum alaşımının optik mikroskop görüntüsü.

Şekil 3.14’de ise TiN kaplaması yapıldıktan sonraki SEM görüntülerinde görüldüğü gibi film yüzeyi düzgün bir şekilde kaplanmıştır. Farklı faza sahip olan bölgeler ve bunlar arasındaki morfolojik farklılıklar kaplama yapıldıktan sonraki görüntüde az da olsa görülmektedir. Film yüzeyinin görüntüsünü incelediğimizde taş damarlı bir yapıya sahip olduğu görülüyor ve arada yüzey çatlakları mevcuttur. TiN/VN kaplanmış numunelerde ise farklı faza sahip olan bu bölgeler ile bunlar arasındaki morfolojik farklar neredeyse tamamen kaybolmuştur. Yüzeyi TiN kaplamaya göre daha homojen bir yapıya sahip olup ancak iki farklı filmin ardışık katmanlar halinde büyütülmesinden dolayı biraz pürüzlü bir yüzey elde edilmiştir. Yüzeydeki çiziklerin Mg alaşımı yüzeyindeki pürüzlülüklerden kaynaklandığını düşünmekteyiz.

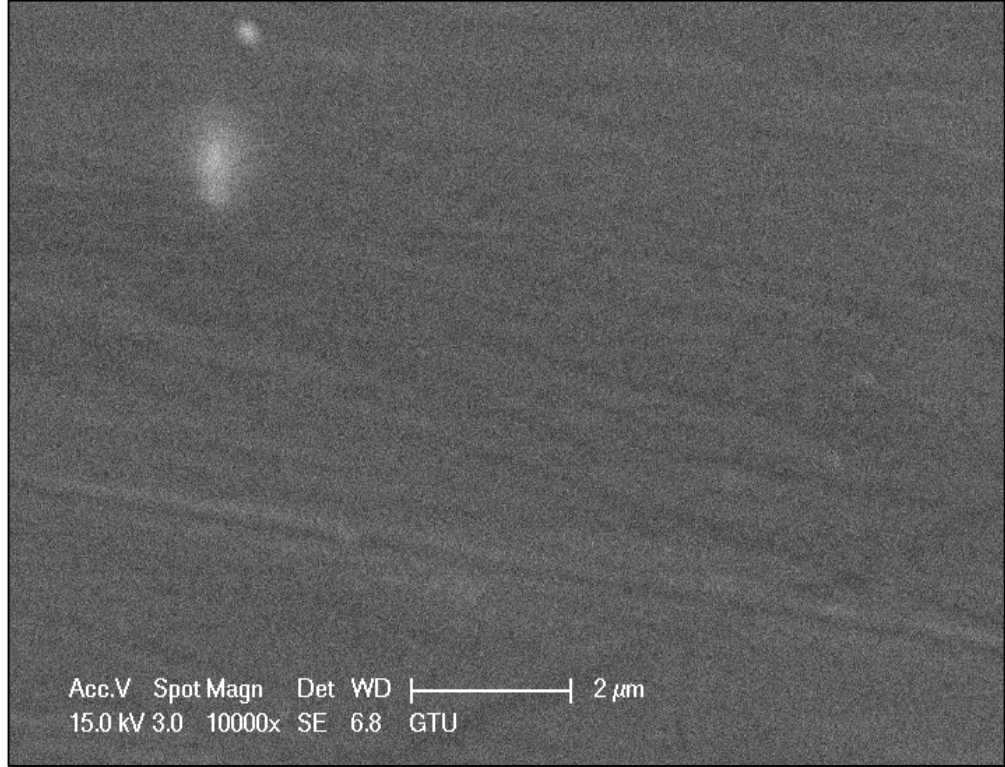


Şekil 3.14: TiN kaplanmış AZ31 Mg alaşımının SEM görüntüsü.



Şekil 3.15: TiN/VN kaplanmış AZ31 Mg alaşımının SEM görüntüsü.

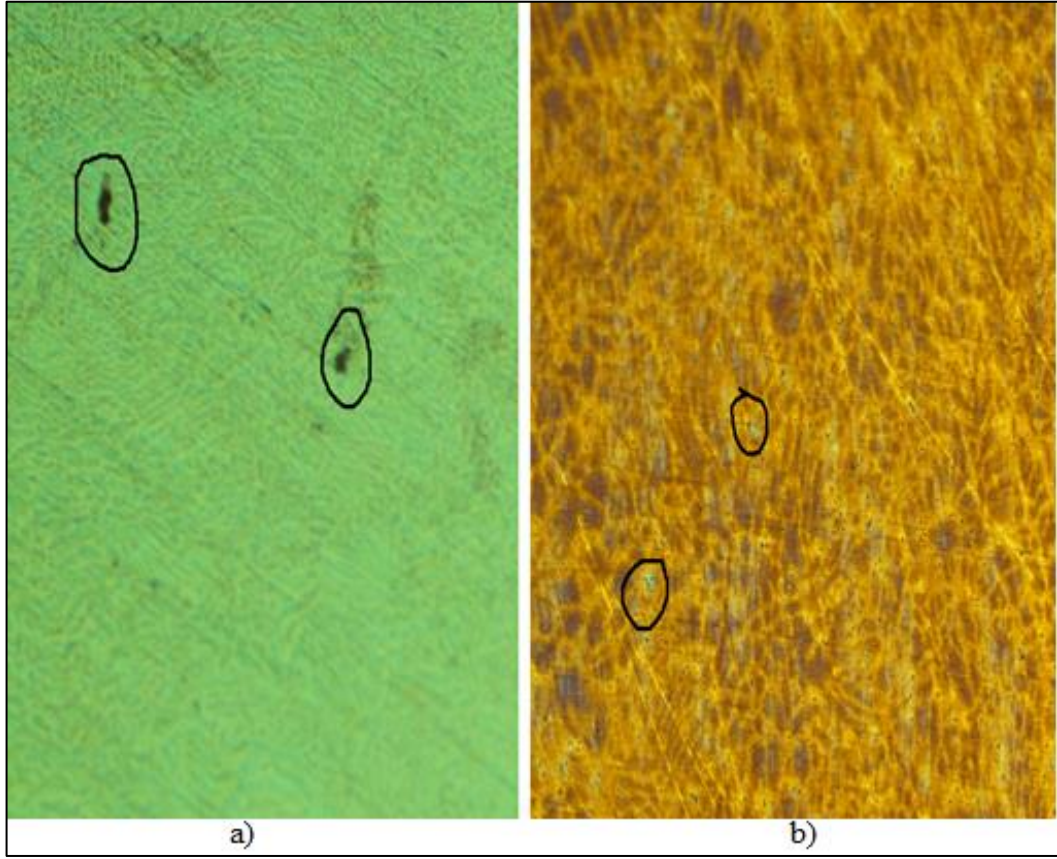
(Ti,V)N kaplanmış kaplamanın SEM görüntüsünü incelediğimizde yüzeydeki çiziklerin ve kusurların daha çok azaldığını ve diğerlerine göre çok daha iyi bir yüzey görüntüsüne sahip olduğunu görmekteyiz. Kaplamanın diğerlerine göre daha iyi ve homojen bir yapıya sahip olduğunu da bu görüntülere bakarak söylemek mümkündür. Fakat bu kaplamada da çok az da olsa Mg alaşımının yüzeyindeki pürüzlerden kaynaklanan hatalar mevcuttur.



Şekil 3.16: (Ti,V)N kaplanmış AZ31 Mg alaşımının SEM görüntüsü.

Ayrıca kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin yüzey pürüzlülüğünü mikroskopik olarak incelemek için optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Kaplamadan önce AZ31 Mg alaşımı zımparalanıp parlatıldıktan sonra optik mikroskopla incelenmiştir. Ancak optik mikroskop görüntüleri bize yüzeydeki pürüzlülüğü parlatarak ne kadar aza indirgemeye çalışırsak çalışalım alaşım içerisindeki faz ve yoğunluk farkından kaynaklanan boşluklu yapıların var olduğu görülmektedir. Kaplama yapılacak Mg alaşımının yüzeyindeki kusurlar kaplamaların film yüzeyinde tutunmasını engellemekte ve kaplama kalitesini düşürerek başta malzemenin korozyon direnci olmak üzere diğer mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Şekil 3.15’de görüldüğü gibi kaplama yapıldıktan sonra Mg

alaşımının yüzeyindeki kusurlar ve boşluklar büyük oranda küçülmekte ancak tamamen ortadan kaybolmamaktadır.



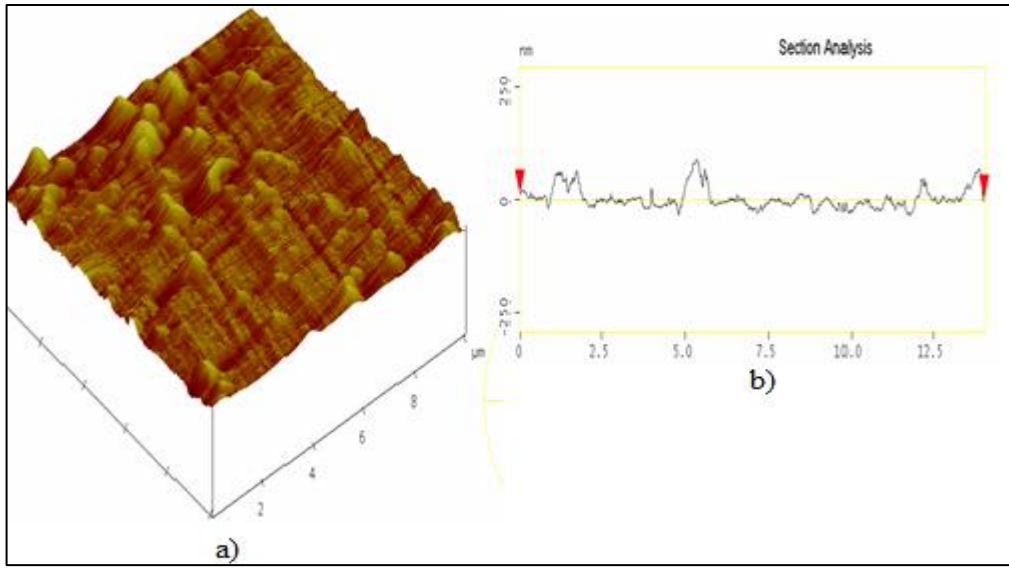
Şekil 3.17: Numunelerin yüzeyinin mikroskobik görüntüsü. a) Mg alaşımının, b) TiN ile kaplanmış Mg alaşımının yüzeyinin mikroskobik görüntüsü.

Karşılıklı temas eden yüzeylerin pürüzlülükleri, yüzeyin sürtünme ve aşınma davranışını etkiler. Bu nedenle kaplama işlemi sonrasında, yüzey pürüzlülüğünün bilinmesi gerekir. Gerek taban malzemesinin, gerek de kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün düşük olması beklenir.

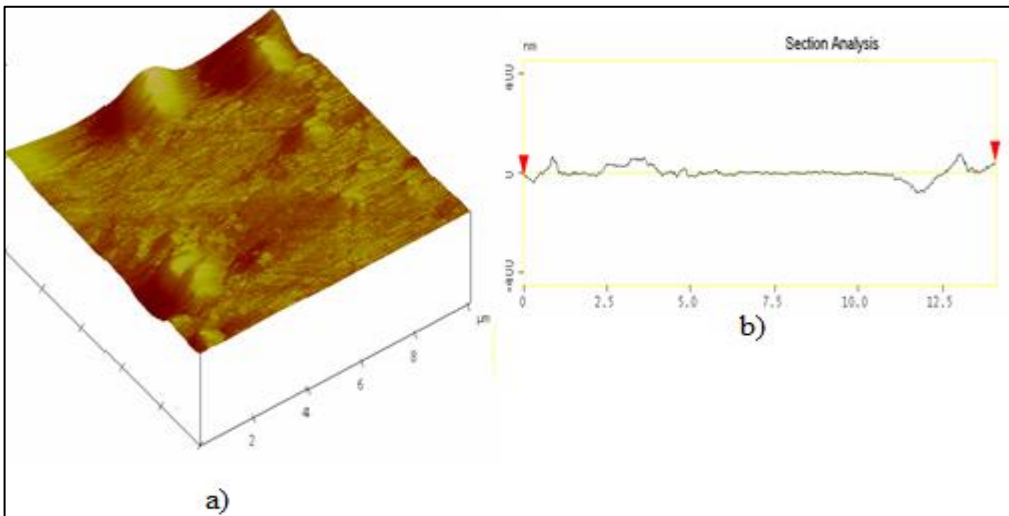
Büyütülen kaplamaların yüzey pürüzlülükleri AFM ile belirlenmiştir. Aşağıdaki şekillerde sırasıyla TiN (Ti,V)N ve TiN/VN dört katmanlı kaplamaların AFM görüntüleri görülmektedir. Bu görüntülerle ilişkili iki boyutlu köşeden köşeye pürüzlülük profili verilmiştir. Bu kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla 11,62 nm 8,22 nm ve 6,16 nm civarındadır. Bu oranlar incelendiğinde içerisinde V' nin bulunduğu kaplamaların daha az yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu anlaşılmaktadır. Kaplamaların AFM görüntüleri incelendiğinde TiN kaplaması en yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahiptir ve film yüzeyinde dalgalanmalar mevcuttur.

TiN'den daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olan (Ti,V)N kaplamasının yüzeyinde dalgalanmalar oldukça azdır.

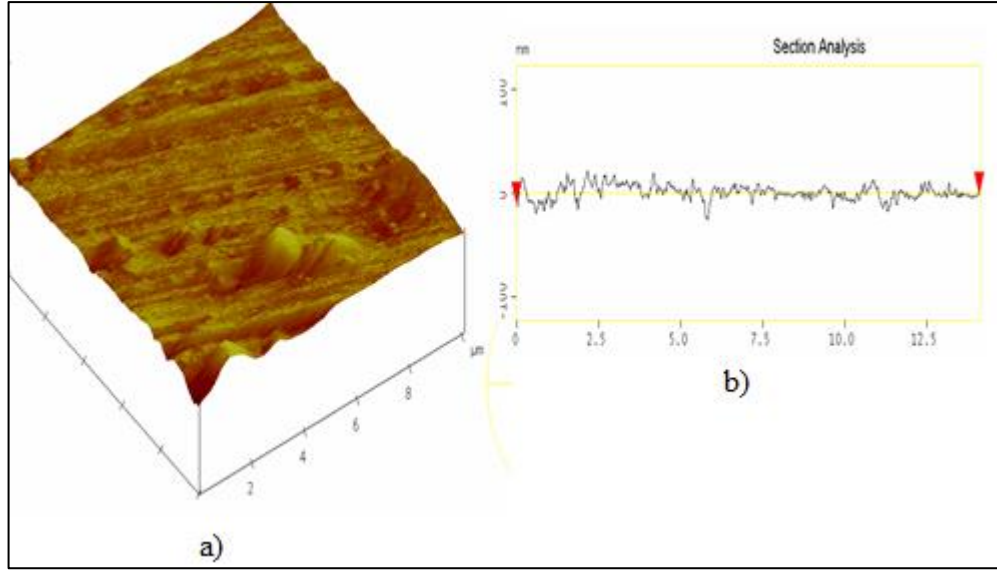
TiN/VN kaplamasının ise diğerlerinden daha az pürüzlülük oranına sahip olduğu anlaşılmaktadır ancak iki farklı filmin ardışık katmanlar halinde büyütülmesinden dolayı film yüzeyinde dalgalanmalar oluşmaktadır ve azda olsa alttaş malzemenin parlatılması esnasında oluşan pürüzlerden dolayı kaplamanın yüzeyinde belirli bir düzendeki dalga şeklindeki nanometrik yapılar göze çarpmaktadır.



Şekil 3.18: TiN kaplanmış numunenin AFM görüntüsü. a) Yüzey görüntüsü, b) Yüzey pürüzlülük profili.



Şekil 3.19: (Ti,V)N kaplanmış numunenin AFM görüntüsü. a) Yüzey görüntüsü, b) Yüzey pürüzlülük profili.



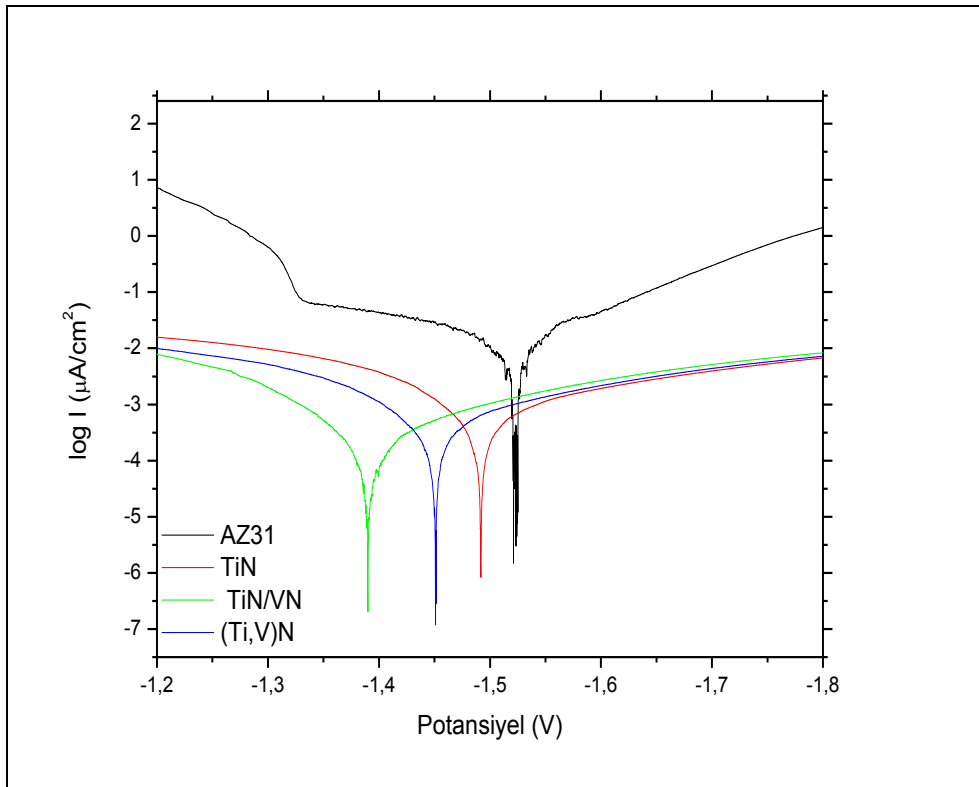
Şekil 3.20: TiN/VN kaplanmış numunenin AFM görüntüsü. a) Yüzey görüntüsü, b) Yüzey pürüzlülük profili.

3.2.2. TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN Katmanlı Kaplamalarının Korozyon Özellikleri

Magnezyum alaşımının mekanik özelliklerini ve korozyon dayanımını iyileştirmek için RF magnetron saçırma tekniğini kullanarak çeşitli parametrelerde kaplamalar gerçekleştirilmiştir. RF büyütme yöntemiyle uygulanan kaplamaları 100W güç uygulayarak gerçekleştirilmiş, çalışmalarımızda 1.9×10^{-3} mBar basıncında Ar ve N₂ (1:2) oranında gaz karışımı kullanarak oda sıcaklığında AZ31 Mg alaşımı üzerine TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN dört katmanlı kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Dört katmanlı kaplamaların uygulanmasındaki amaç, AZ31Mg alaşımının yüzeyinin mekanik yönden iyileştirici olduğu bilinen TiN'n yanı sıra yüksek sıcaklıklarda da etkili oksitlenme dayanımı gösteren ve ayrıca yüzeyde kendiliğinden kayganlaştırıcı bir oksit tabaka oluşturan VN ile beraber ardışık katmanlar halinde kaplanması durumunda Mg alaşımlarının mukavemet ve korozyon dayanımını artırmaktır. Bu amaç doğrultusunda AZ31 magnezyum alaşımı üzerine TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN tabakaları kaplayıp elde edilen malzemelerin korozyon özellikleri incelenmiştir. Kullandığımız büyütme sistemimizde iki tane RF kaynağı bulunduğu için RF saçırma yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamalarda Ti ve V'nin beraber büyütüldüğü kaplamaları araştırma olanağı elde ettik. İlk olarak referans olması açısından AZ31 Mg alaşımının yüzeyi incelenmiş, korozyon direnci belirlenmiş ve korozyon sonrası

SEM görüntüleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Daha sonra TiN ile kaplanmış AZ31 Mg alaşımının korozyon direnci ve korozyon sonrası SEM görüntüleri incelenmiştir.

Kaplanmamış saf AZ31 Mg alaşımına ait ve kaplanmış AZ31 Mg alaşımına ait tafel eğrileri şekilde verilmiştir. Korozyon potansiyelleri 1mV/s hızla alınmış ve %3.5 NaCl çözeltisinde 45 dakika bekletildikten sonra potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Referans olarak alınan AZ31 Mg alaşımının korozyon sonuçları literatürde yapılan diğer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve benzer sonuçlara ulaşılmıştır [63].



Şekil 3.21: Kaplanmamış AZ31 ve kaplanmış AZ31 Mg alaşımına ait tafel eğrileri.

Korozyon potansiyelleri, korozyon akım yoğunlukları ve anodik/katodik tafel eğimleri (β_A ve β_C) bu testler sonucunda hesaplanmıştır. Daha sonra korozyon potansiyelindeki (E_{corr}) yaklaşık lineer polarizasyona göre, polarizasyon direnci (R_p) değeri aşağıdaki denklem ile belirlenmiştir.

$$R_p = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 i_{corr} (\beta_A + \beta_C)} \quad (3.1)$$

Bu denklemde, \dot{I}_{corr} korozyon akım yoğunluğunu ifade etmektedir. Bu denklemde elde edilen elektrokimyasal aşınma parametrelerinin hem AZ31 Mg alaşımı için hem de kaplanmış AZ31 Mg alaşımı için tablo 3.1’de listelenmiştir.

Tablo 3.1: Kaplanmış ve kaplanmamış AZ31 Mg alaşımlarının elektrokimyasal aşınma parametreleri.

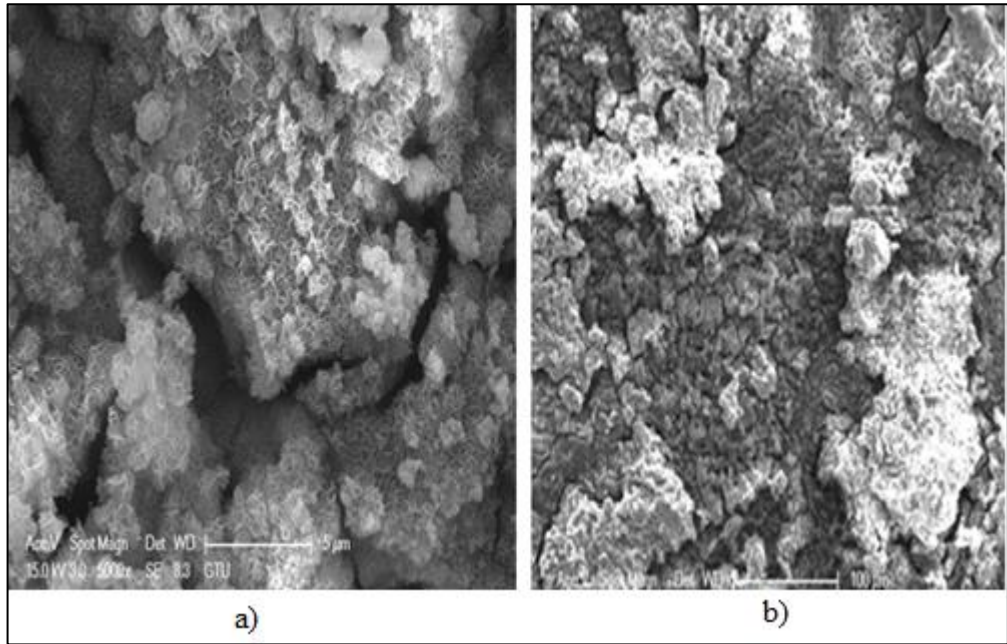
	\dot{I}_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	C.R ($\mu\text{m}/\text{y}$)
AZ31	12	-1538,3	133,7
TiN	-1,8325	-1491,5	26,44
(Ti,V)N	-2,0629	-1451,2	24,12
TiN/VN	-2,2611	-1389,9	14,65

Kaplanmış numunelerin korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu kaplamaların korozyona karşı özelliklerini karakterize etmede sıklıkla kullanılır. Kaplamaların yüksek korozyon potansiyeli ve düşük akım yoğunluğu kaplamaların düşük korozyon hızına ve iyi korozyon direncine sahip olduğunu gösterir. Tabloda görüldüğü gibi saf magnezyuma kıyasla kaplanmış numunelerin korozyon potansiyelinde artma olmuştur ve korozyon akım yoğunlukları azalmıştır.

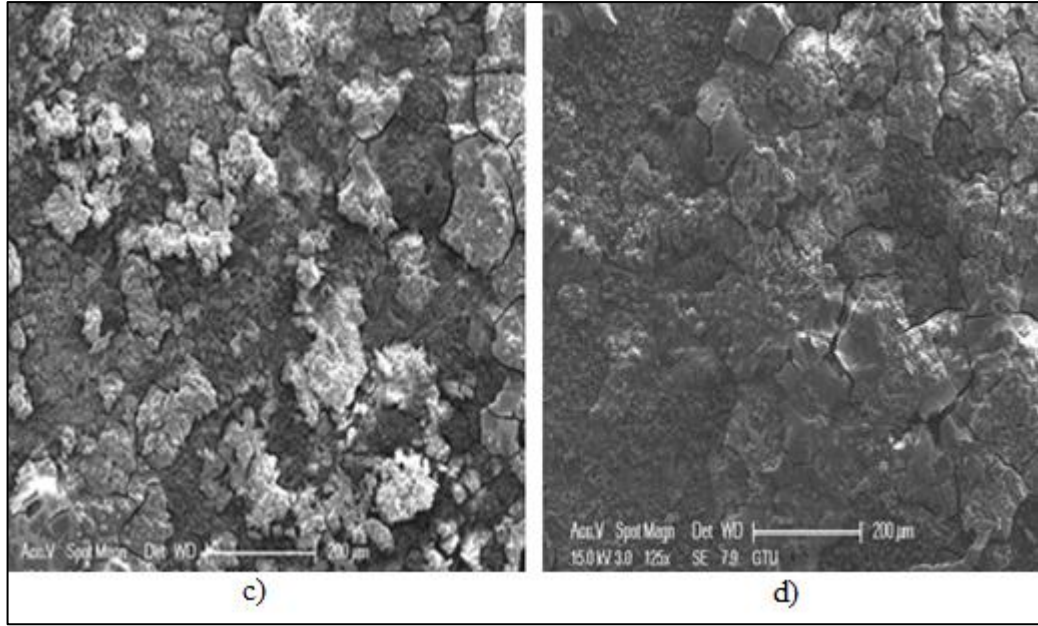
Grafikten de anlaşılacağı üzere RF saçtırma yöntemiyle elde edilen numunelerin korozyon dayanımı kaplanmamış AZ31 Mg alaşımına oranla oldukça iyidir. RF yöntemiyle büyütülen numuneler kendi içlerinde karşılaştırıldığında, korozyon akım yoğunluklarının azaldığı ve korozyon potansiyellerinin arttığı görülmüştür. En iyi korozyona karşı direnç kazanan numunenin dört katmanlı olarak gerçekleştirilen TiN/VN kaplaması olduğu belirlenmiştir. (Ti,V)N kaplamaların korozyon dayanımı da kaplanmamış ve TiN kaplanmış AZ31 Mg alaşımına kıyasla oldukça iyidir. Ama vanadyum TiN katmanları arasına yerleştirilmesiyle oluşturulan TiN/VN katmanlarının korozyon dayanımına etkisi daha yüksektir. Bilindiği gibi TiN birçok kimyasal çözelti içerisinde pasif olan bir malzemedir ve korozyon kaplama içerisindeki kırıklardan yada bozukluklar dolayısıyla çözeltinin alt malzeme yüzeyine temas etmesiyle meydana gelir. Bu sebeple TiN katmanları arasına VN koymak korozyona karşı aktif bir bariyer oluşturmakta ve Mg alaşımının aşınmasını düşürmektedir. Bu yöntemle geliştirilen kaplamalara genel olarak bakıldığında, magnezyum alaşımları içerisinde korozyona karşı en dayanıksız alaşım olan AZ31 alaşımına kıyasla korozyon dirençlerinde iyileşmeler olmaktadır. Ama korozyona karşı çok daha iyi bir koruma sağlamak için kaplamada kullanılacak numuneyi ve

altlık malzemeyi doğru seçmek gerekir. Mg alaşımları içerisinde korozyona karşı en dayanıksız alaşım olan AZ31 alaşımı yerine içerisindeki yüksek Al oranı ile korozyona karşı daha iyi direnç gösteren AZ91 alaşımı seçilerek ve altlık malzeme üzerine içerisinde Al' nin de bulunduğu çoklu katmanlardan oluşturulan kaplamalar yapılarak beklentilerin üstünde çok daha iyi sonuçlara ulaşılabilir [63], [64].

AZ31 Mg alaşımına kaplama öncesi ve kaplama sonrası uygulanan korozyon testi sonrası mikro yapı görüntüleri şekildeki gibidir. Üzerinde kaplama olmayan Mg alaşımının yüzeyinde korozyona dayalı derin çukurlar oluşurken, kaplandıktan sonra sadece yüzeysel çatlaklar meydana gelmiştir. Korozyon testleri sonucuyla uyumlu gerçekleştirilen kaplamalar AZ31 Mg alaşımına korozyona karşı başarılı bir şekilde koruma sağlamaktadır. Şekilde üç farklı yöntemle uygulanan kaplamaların korozyon testleri sonrasındaki görüntüleri verilmiştir. Her üç numunede de bir takım çatlaklar ve aşınmalar görülmekle birlikte, korozyon testleriyle uyumlu olarak en az aşınan numune çok katmanlı numunedir.



Şekil 3.22: AZ31, TiN, (Ti,V)N, TiN/VN kaplanan AZ31Mg alaşımlarının korozyon testinden sonraki SEM görüntüleri. a) AZ31 Mg alaşımı, b) TiN kaplama, c) (Ti,V)N kaplama, d) TiN/VN kaplama.



Şekil 3.22: Devam.

3.2.3. TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN Katmanlı Kaplamaların Mekanik Özellikleri

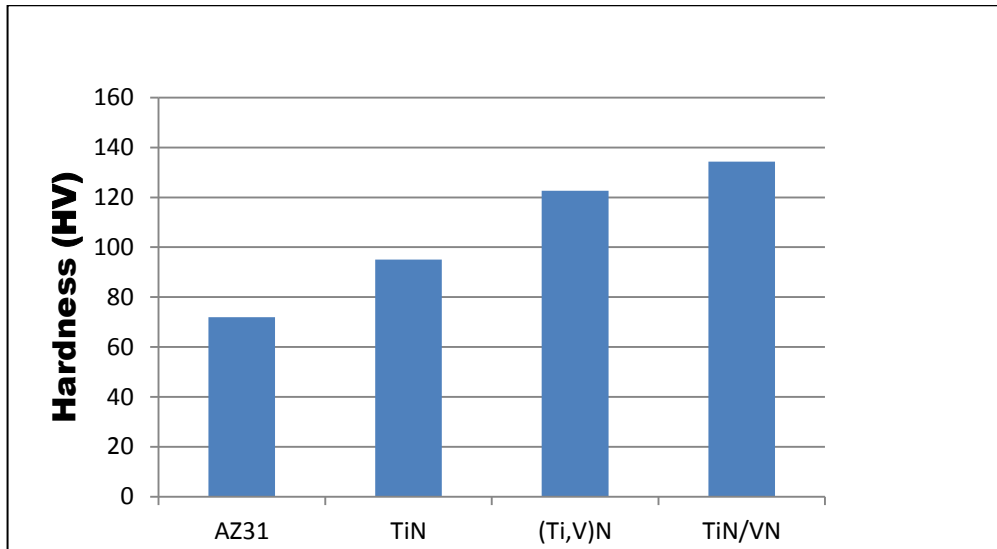
Kaplanan alttaş Mg alaşımlarının Vickers sertlik ölçümleri CSM Instrument marka nano- mikro mekanik test cihazı ile yapılmıştır. Kaplanmış numunelerin yüzeyinden ana malzemeye doğru (enine kesitinden) mikro sertlik ölçümleri yapılarak oluşan yapıların sertlikleri ölçülmüştür. Kimyasal bileşim, mikro yapı, gözeneklilik, faz yapısı, iç gerilmelerin yanı sıra kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve tokluğun kaplamaların tribolojik performansı üzerinde güçlü bir etkisi vardır.

Uygulanan kaplamaların ortalama Vickers sertlik değerleri nanoindentasyon cihazı kullanılarak ve 2mN'a kadar yük uygulanarak belirlenmiştir. Her bir numune için en az altı farklı noktadan data alınarak ortalama Vickers sertlik değerleri belirlenmiştir. Kaplanmamış ve farklı şekilde kaplanmış AZ31 Mg alaşımlarının sertlik sonuçları şekilde gösterilmiştir. Bu değerlere göre uygulanan kaplamalar AZ31 Mg alaşımlarının Vickers sertliğini artırmıştır. Elde edilen sertlik değerleri incelendiğinde TiN/VN dört katmanlı kaplamanın en yüksek sertlik değerine sahip olduğu anlaşılmaktadır bunda TiN ve VN' in ardışık katmanlar halinde büyütülmesinin etkisinin olduğunu düşünmekteyiz. Ayrıca TiN/VN kaplama (Ti,V)N kaplamadan daha yüksek sertliğe sahip olmuştur, ve Ti ve V'nin birbirine göre oranı

ve katmanların kalınlıklarının bu malzemelerin sertliğini belirlemede önemli bir rol oynadığını göstermiştir [65].

Gerçekleştirilen kaplamaların sertlik değerlerinde en düşük sertlik değerine TiN kaplamanın sahip olduğu anlaşılmaktadır, içerisinde V'nin bulunduğu kaplamalar ile daha yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Bu durum Ti ve V'nin atomik çaplarının birbirine uyumundan ve katmanlar arasında birbiriyle etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu katmanlar birbiri üzerine büyütülürken hem Ti hem de V'nin ara tabakada birbiriyle etkileşerek daha kararlı bir yapının oluşmasını sağlamaktadır [65]. Sonuçta 72 HV olan sertlik miktarı alümin magnezyum alaşımının kaplama işlemleri ile birlikte sertlik değerleri oldukça yükselmiştir. Bunun sebebi oluşan farklı faz yapılarından kaynaklanmaktadır [66].

Gerçekleştirilen kaplamaların sertlik değerine olan etkileri, bu kaplamaların korozyona karşı kazanmış oldukları direnç ile aynı yönlü olmuştur. Yani gerçekleştirilen kaplamalar alümin Mg alaşımının sertlik ve korozyon özelliklerinde aynı etkiyi göstermiştir. TiN/VN dört katmanlı kaplama hem en yüksek sertlik değerine hem de gerçekleştirilen üç farklı kaplama içerisinde korozyona karşı en yüksek dirence sahip olurken benzer şekilde yapılan kaplamalar içerisinde en düşük sertlik değerine sahip olan TiN kaplama korozyona karşı en düşük direnç gösteren kaplama olmuştur.



Şekil. 3.23: AZ31 Mg alaşımının ve üzerine gerçekleştirilen kaplamaların sertlik değeri.

3.3. TiVN/VN Çok Katmanlı Kaplamaları

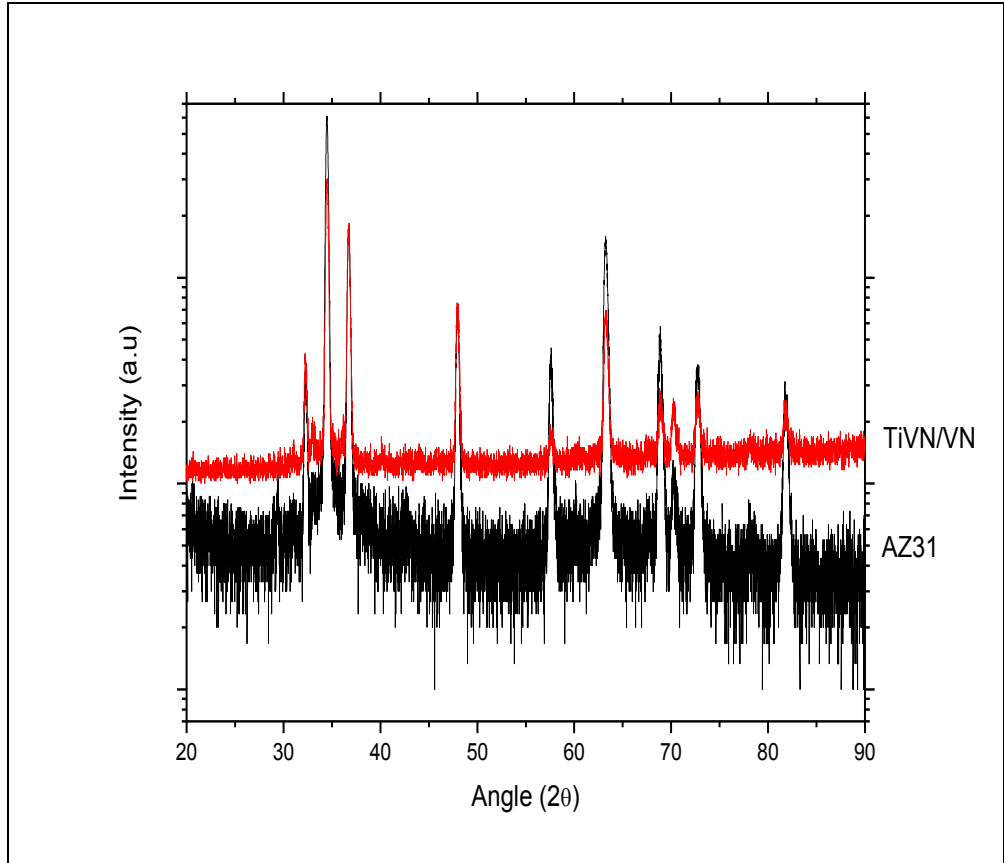
Deneysel çalışmalarımız kapsamında yaptığımız diğer bir çalışma da TiVN ve VN'nin ardışık katmanlar şeklinde büyütülerek TiVN/VN çok katmanlı film kaplamaları elde edilip, bu kaplamaların Mg alaşımının mekanik özelliklerinde ve korozyon direncinde meydana getirdiği değişiklikleri incelemektir. Çok katmanlı kaplamaların TiN'n mekanik yönden iyileştirici özelliklerinin yanı sıra, yüksek sıcaklıklarda da etkili oksitlenme dayanımı gösteren ve ayrıca yüzeyde kendiliğinden kayganlaştırıcı bir oksit tabaka oluşturan VN filmleri de TiVN ile ardışık katmanlar halinde kaplanması durumunda, Mg alaşımlarının mukavemet direncini ve korozyon dayanımını artırılabilir bir etkisinin olacağını düşündük. Bu fikir doğrultusunda AZ31 Mg alaşımı üzerine TiVN/VN çok katmanlı tabakalar kaplayarak elde edilen malzemelerin mekanik özelliklerini ve korozyon dirençlerini araştırdık. Daha önceden belirttiğimiz gibi AZ31 Mg alaşımı üzerine gerçekleştirilen TiN, (Ti,V)N ve TiN/VN dört katmanlı kaplamaları için kullanılan optimum büyütme parametreler uygulanmak istenen çok katmanlı kaplamalar için referans olarak alınmıştır. Bu kaplama parametrelerini baz alarak, altlık malzeme üzerine çok katmanlı kaplamalar uygulanmıştır. Atom numaraları birbirine çok yakın olduğu için bu kaplamaların aynı koşullarda büyütme oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Gerçekleştirilen TiVN/VN çok katmanlı kaplamaların uygulama parametreleri tabloda verilmiştir.

Tablo 3.2: AZ31 Mg alaşımı üzerine gerçekleştirilen çok katmanlı TiN/VN filmlerin kaplama parametreleri.

Uygulanan Güç	Ar/N ₂ Oranı	Basınç	Kaplama Süresi
100W RF	4/8 sccm	1.9×10^{-3} mBar	30 dk TiVN/30 dk VN Toplam 11 katman

RF magnetron saçırma sistemi kullanılarak altlık malzeme olarak kullanılan AZ31 Mg alaşımının yüzeyinin çok katmanlı TiVN ve VN kaplanmasıyla elde edilen yapının yapısal karakterizasyonunu incelemek için XRD ölçümü alınmış ve numunelerin kristal yapısı incelenmiştir. Bu incelemeler neticesinde sadece oldukça güçlü olan α Mg fazına ait tepelikler görülmüştür. Dört katmanlı olarak gerçekleştirilen kaplamalarda olduğu gibi alttaş zeminden kaynaklanan tepeliklerin yanı sıra gerçekleştirilen kaplamalara ait her hangi bir tepelik gözlemlenmemiştir.

Bunun sebebi daha önce de belirttiğimiz gibi kaplamaların oda sıcaklığında gerçekleşmesinden dolayı yüzeye yaklaşan parçacıkların single kristal TiVN ve VN oluşturacak aktivasyon enerjilerine sahip olamayışdır. Sonuç olarak AZ31 Mg alaşımı üzerine gerçekleştirilen çok katmanlı kaplama amorf bir yapıya sahip olmaktadır.

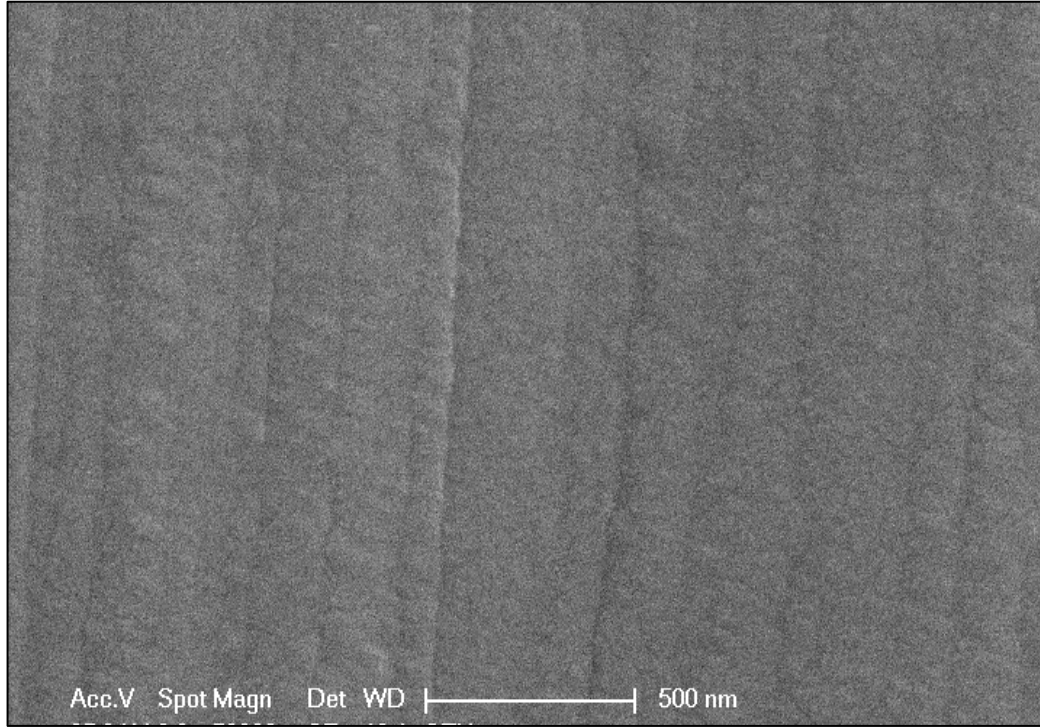


Şekil 3.24: AZ31 Mg alaşımı ve TiVN/VN kaplanmış AZ31 Mg alaşımının XRD grafiği.

3.3.1. Çok Katmanlı Kaplamanın Yüzey Morfolojisi

Çok katmanlı kaplamanın yüzey morfolojisinde, diğer kaplamalarda olduğu gibi SEM ve AFM görüntülerinden yararlanılarak yapılmıştır. Yine magnezyum alaşımının yüzeyinde genelde gözlemlenen nano boyutlardaki deliklere de rastlanmamıştır. Çok katmanlı kaplamanın yüzeyi Mg alaşımının ve diğer dört katmanlı kaplamaların yüzeyine göre daha homojen bir yüzeye sahiptir ve alaşımda ve diğer kaplamalarda gözlemlenen farklı faz yapıları gözükmemektedir. Ancak iki farklı filmin ardışık katmanlar halinde büyütülmesinden dolayı oldukça pürüzlü bir

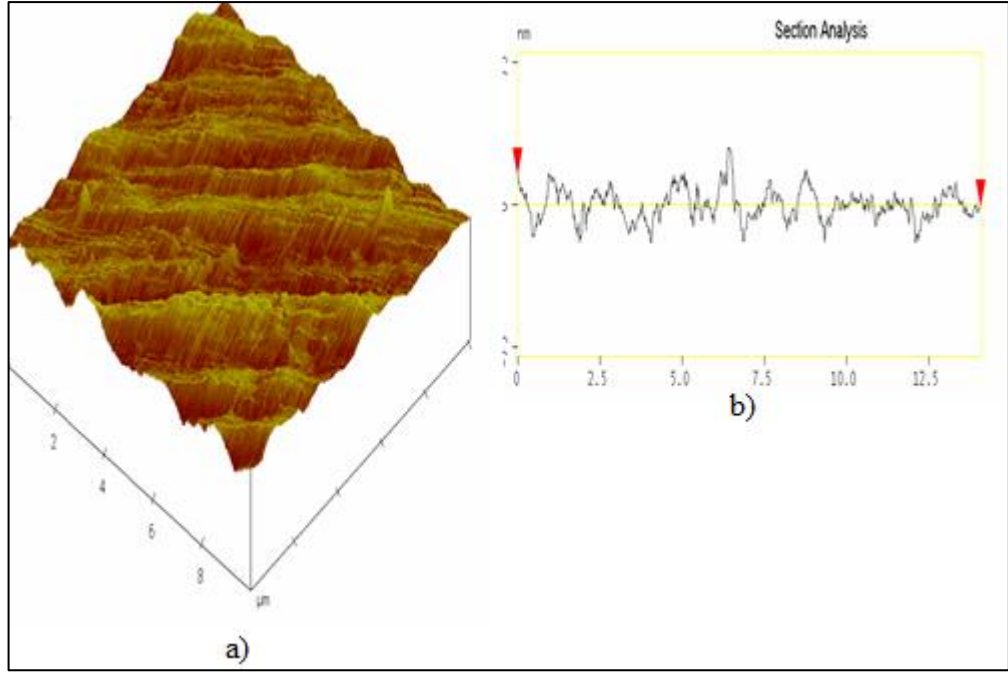
yüzey elde edilmiştir. Film yüzeydeki çiziklerin ise alttaş Mg alaşımının yüzeyindeki pürüzlerden kaynaklandığını düşünmekteyiz.



Şekil 3.25: TiVN/VN kaplanmış AZ31 Mg alaşımının SEM görüntüsü.

Malzemelerin yüzey morfolojileri karakterize edilirken dikkate alınan bir diğer parametrede yüzeylerin sahip olduğu yüzey pürüzlülük oranıdır. Çünkü karşılıklı temas eden yüzeylerin pürüzlülükleri, yüzeyin sürtünme ve aşınma davranışını etkilemektedir bu yüzden gerek taban malzemesinin gerek de kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün düşük olması istenir.

Büyütülen çok katmanlı kaplamanın yüzey profili yine AFM kullanılarak belirlenmiştir. Aşağıda TiVN/VN çok katmanlı kaplamanın AFM görüntüsü ve bu görüntü ile ilişkili iki boyutlu köşeden köşeye yüzey pürüzlülük profili de verilmiştir. 5,4 nm civarında yüzey pürüzlülük oranına sahip olan çok katmanlı kaplama diğer kaplamalardan daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olmasına rağmen TiN/VN kaplamasında olduğu gibi iki farklı filmin ardışık katmanlar halinde büyütülmesinden dolayı film yüzeyinde diğer kaplamalardan daha çok dalgalanmalar mevcuttur. Ve çok katmanlı bu kaplamanın yüzeyi belirli bir düzendeki dalga şeklindeki nanometrik yapılardan oluşmaktadır.

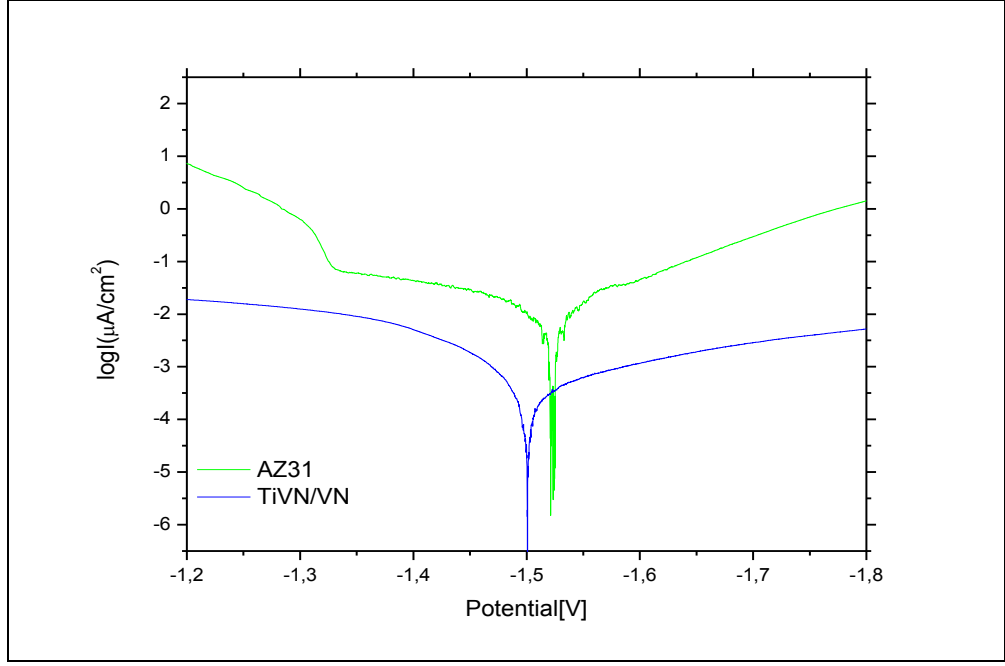


Şekil 3.26: TiVN/VN kaplanmış numunenin AFM görüntüsü. a) Yüzey görüntüsü, b) Yüzey pürüzlülük profili.

3.3.2 Çok Katmanlı Kaplamanın Korozyon Özellikleri

Çok katmanlı TiVN/VN kaplamanın korozyon özelliklerini belirleyebilmek için dört katmanlı numunelerin korozyon dirençlerini ölçmek için daha önceki korozyon çalışmamızda olduğu gibi %3,5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal korozyon deneyi yapılmıştır.

Kaplanmamış saf AZ31 Mg alaşımına ait ve çok katmanlı kaplanmış AZ31 Mg alaşımına ait tafel eğrileri şekilde verilmiştir. Korozyon potansiyelleri 1mV/s hızla alınmış ve %3,5 NaCl çözeltisinde 45 dakika bekletildikten sonra potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Şekil 3.27' de elde edilen bu kaplamanın korozyon etkisini gösteren tafel eğrisi verilmektedir.



Şekil 3.27: Kaplanmamış AZ31 ve kaplanmış AZ31 Mg alaşımına ait tafel eğrileri.

Korozyon potansiyelleri, korozyon akım yoğunlukları ve anodik/katodik tafel eğimleri (β_A ve β_C) önceki bölümde olduğu gibi bu test sonucunda hesaplanmıştır. Daha sonra korozyon potansiyelindeki (E_{corr}) yaklaşık lineer polarizasyona göre, polarizasyon direnci (R_p) değeri aşağıdaki denklem ile belirlenmiştir.

$$R_p = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 \dot{I}_{corr} (\beta_A + \beta_C)} \quad (3.2)$$

Bu denklemde, \dot{I}_{corr} korozyon akım yoğunluğunu ifade etmektedir. Bu denklemden elde edilen elektrokimyasal aşınma parametrelerinin hem AZ31 Mg alaşımı için hem de çok katmanlı kaplanmış AZ31 Mg alaşımı için tablo 3. 3'de listelenmiştir.

Tablo 3.3: Kaplanmamış ve çok katmanlı AZ31 Mg alaşımlarının elektrokimyasal aşınma parametreleri.

	\dot{I}_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	C.R ($\mu m/y$)
AZ31	12	-1538,3	133,7
TiVN/VN	-1,8652	-1495,6	25,17

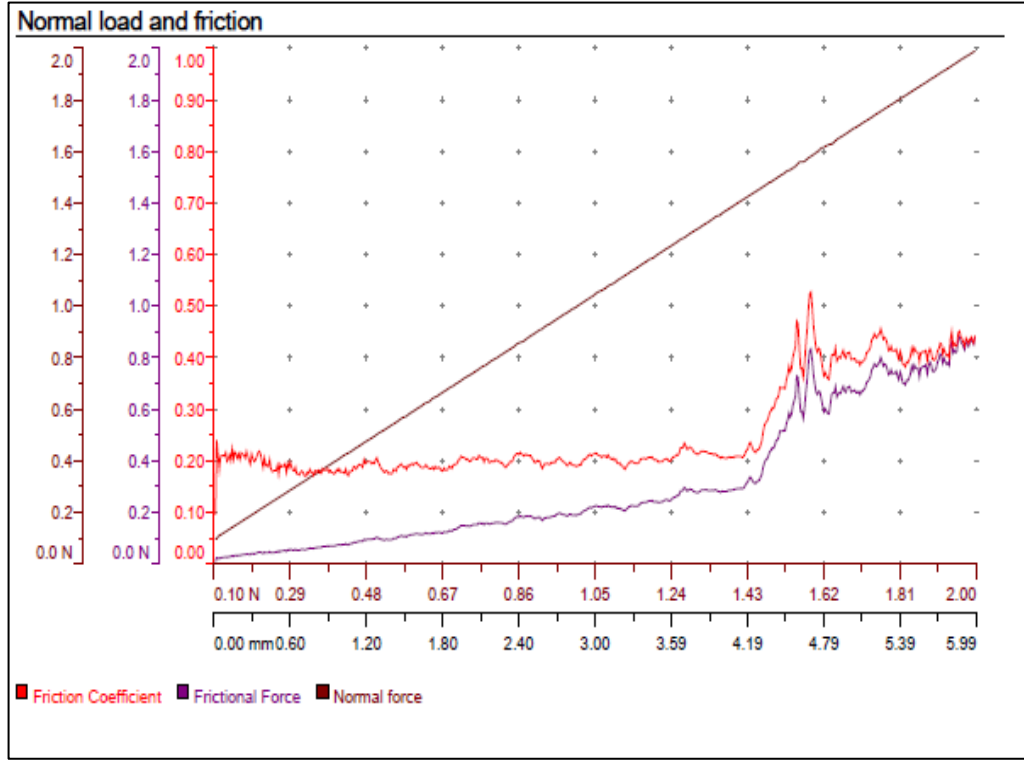
Kaplanmış numunelerin korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu gibi parametreler kaplamaların korozyona karşı özelliklerini karakterize etmede yaygınca başvurulan yöntemlerdendir. Kaplamaların yüksek korozyon potansiyeli ve düşük akım yoğunluğuna sahip olmaları düşük korozyon hızına ve iyi korozyon direncine sahip olduğunu gösterir. Tablo 3.3'te görüldüğü gibi saf magnezyuma kıyasla kaplanmış çok katmanlı numunenin korozyon potansiyelinde artma olmuş ve korozyon akım yoğunluğu azalmıştır.

Grafik 3.27'den de anlaşılacağı üzere RF saçtırma yöntemiyle elde edilen TiVN/VN çok katmanlı numunenin korozyon dayanımı kaplanmamış AZ31 Mg alaşımına oranla oldukça iyidir. RF yöntemiyle büyütülen numuneler kendi içlerinde karşılaştırıldığında, korozyon akım yoğunluklarının azaldığı ve korozyon potansiyellerinin arttığı görülmüştür. En iyi korozyona karşı direnç kazanan numunenin dört katmanlı olarak gerçekleştirilen TiN/VN kaplaması olduğu belirlenmiştir. Kaplamadaki katman tabakasının ve kaplama kalınlığının artırılmasına rağmen, ince kaplamalarla kıyaslandığında korozyon direncinde belirgin bir iyileşme görülmemiştir. Bu duruma tabakalar arasındaki etkileşimler ya da kaplama yapısında bulunan çatlaklar neden olmuş olabilir. Çünkü kaplama kalınlığının artmasıyla birlikte kaplamanın yüzeye tutunma gücü düşmektedir. Bu da bize bu tabakaların Mg'nin korozyon direncini sınırlı şekilde iyileştireceğini göstermektedir.

3.3.3. Çok Katmanlı Kaplamanın Mekanik Özellikleri

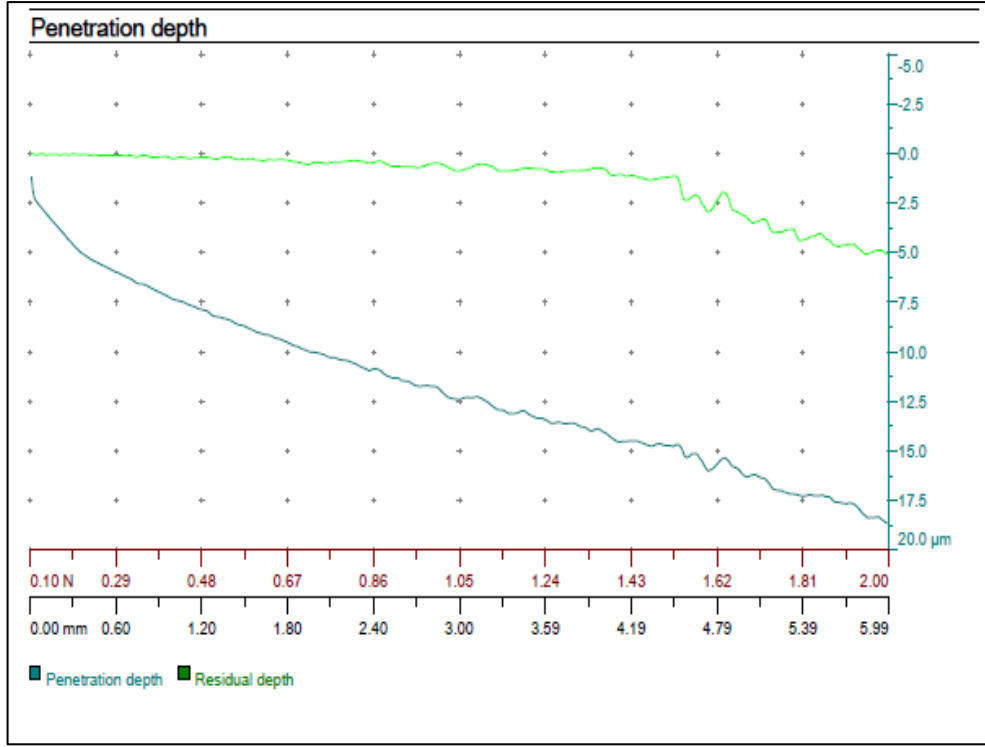
TiVN/VN kaplanan Mg alaşımının Vickers sertlik ölçümü ve aşınma dayanımı CSM Instrument marka nano mikro mekanik test cihazı ile yapılmıştır. Kaplanmış numunenin yüzeyinden ana malzemeye doğru (enine kesitinden) mikro sertlik ölçümleri yapılarak oluşan yapının sertliği ölçülmüştür. RF saçtırma yöntemiyle üretilen çok katmanlı TiVN/VN kaplamanın aşınma direncini ölçmek amacıyla aşağıda sürtünme katsayısı grafiğinde görüldüğü gibi alüminyum bilye kullanılarak 6mm'lik çizgi boyunca ve 2N'e kadar artan yük uygulanarak çizik testi yapılmıştır. Aşınma deneyi, disk üzerinde bilye yöntemine göre çalışan salınım hareketi aşınma test cihazında kuru sürtünme koşullarında gerçekleştirilmiştir. Test sonucunda ortalama sürtünme katsayısı 0,2'nin altında bir değer olarak belirlenirken kritik yük yoğunluğu 1,6 N olarak belirlenmiştir. Sürtünme katsayısı grafiğinde gözlemlendiği

gibi saf AZ31 Mg alaşımının ortalama sũrtũnme katsayısı 0,36 iken yapılan çok katmanlı kaplama sonucunda bu oran 0,2'nin altına kadar dũřũrũlmũřtũr [65]. Bu grafiği incelersek çok katmanlı kaplama kritik yũk değeri olan 1,5N'a kadar korunabilmiş, bu mesafede kritik yũk değerine ulaşılmış olduğundan kaplama yũzeyi aşınarak alttaş zemine sũrtũnme kuvveti uygulanmış ve grafikte gũrũldũęũ gibi 0,36 olan AZ31 Mg alaşımının ortalama sũrtũnme katsayısına ulaşılmıştır.



şekil 3.28: TiVN/VN çok katmanlı kaplamanın sũrtũnme katsayısı grafiği.

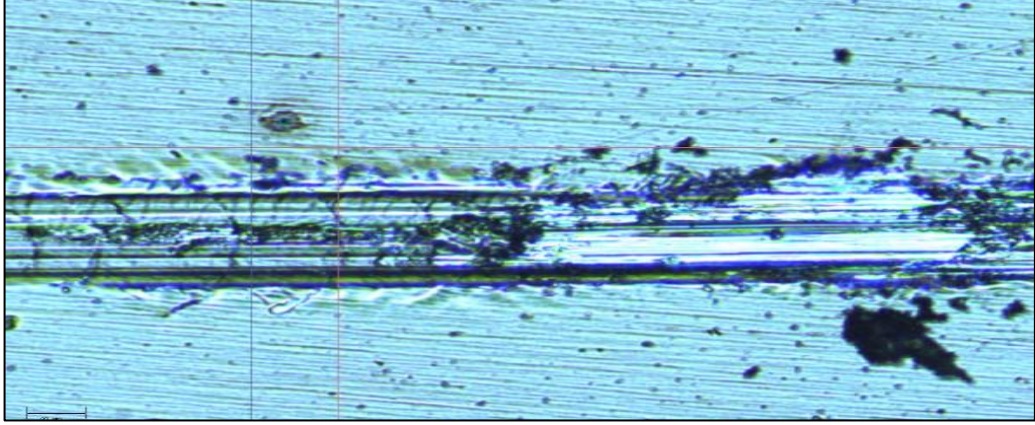
Ayrıca uygulanan çizik testi ile yũzeyin penetrasyon derinliğini de ۆğrenmek mũmkündür. Çok katmanlı kaplamanın yũzeyine uygulanan kritik yũk değerinin aşılmasıyla tip ucu aniden aşağıya inilerek alttaş zemine temas etmiştir. Tip ucunun alaşım içerisine girmesine karşılık gelen kritik yũk değeri aynı zamanda sũrtũnme katsayısının da birden arttığı değere tekabũl etmektedir.



Şekil 3.29: Çizik testi uygulanan TiVN/VN çok katmanlı kaplamanın penetrasyon grafiği.

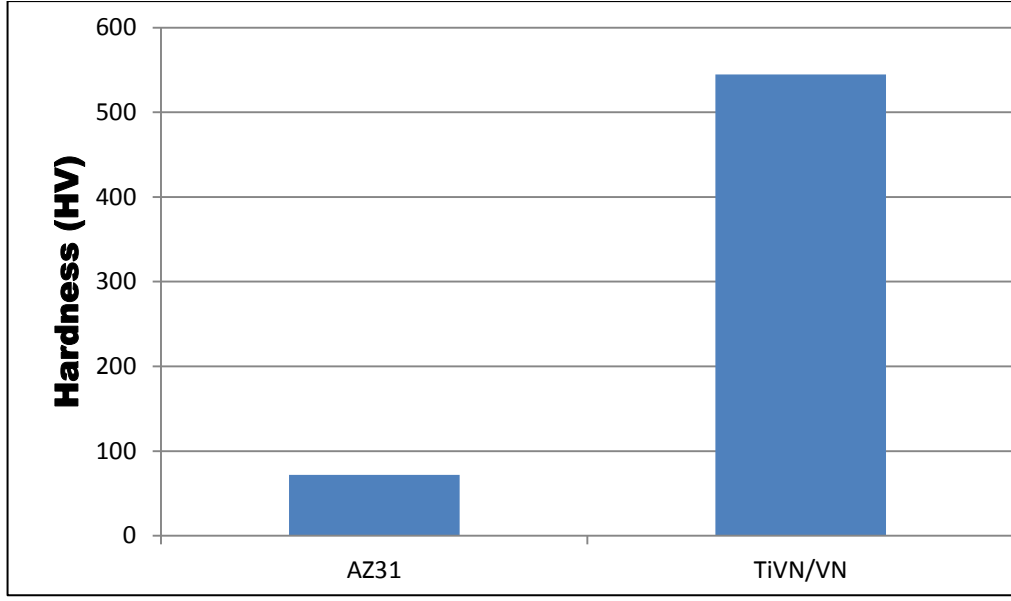
Şekil 3.30'da bu numunenin kritik yük uygulandığı andaki optik mikroskop görüntüsü görülmektedir. TiVN ve VN' nin ardışık katmanlar halinde büyütülerek AZ31 Mg alaşımına göre daha düşük sürtünme katsayısı elde edilmiştir, bu durum Ti ve V'nin atomik çaplarının birbirine uyumundan ve ayrıca katmanlar arasında birbiriyle etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu katmanlar birbirleri üzerine büyütülürken hem Ti'nin hem de V'nin ara tabakada birbirleriyle etkileşerek daha kararlı bir yapının oluşmasına sebep olmaktadır. Çizik testi sonucu çizik izinin iç kısmında oluşan bozulma kohazif, kenarında oluşan bozulma ise adeziftir. Kaplamanın bozulması yontma, çakıl taşı şeklinde atma ya da altlık malzemesinden kabuk şeklinde ayrılma gibi olur. Çizik testi boyunca izin her iki tarafından başlayan ve ilerledikçe daha da büyüyen yontmalar tespit edilmiştir. Ayrıca kaplama ince olduğu için zayıf adezyona bağlı olarak pullanmalar görülmüştür [67]. Kimyasal bileşim, mikro yapı, gözeneklilik, faz yapısı, iç gerilmelerin yanı sıra kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve tokluğun kaplamaların tribolojik performansı üzerinde güçlü bir etkisi vardır. Bu özellikler kaplama proseslerine ve alttaş üzerine kaplama yapılacak elementin özelliğine bağlıdır. Çizik testinin ilk aşamasında mikro gözeneklerin çıkıntılı kısımları alümina bilye ile temas ederek aşınır. Yüzeydeki

çıkıntılarının kaymaya karşı çok fazla direnç göstermeden bilye tarafından süpürülmesi nedeni ile sürtünme katsayısı oldukça düşmüştür. Çünkü TiVN/VN çok katmanlı kaplamanın yüzeyi iki farklı filmin ardışık katmanlar halinde büyütülmesinden dolayı pürüzlü ve belirli bir düzendeki dalga şeklindeki nanometrik yapılardan oluşmaktadır.



Şekil 3.30: Çizik testi uygulanan TiVN/VN kaplamanın optik görüntüsü.

Uygulanan TiVN/VN kaplamanın ortalama Vickers sertlik değeri diğer dört katmanlı kaplamalarda olduğu gibi nanoindentasyon cihazı kullanılarak ve 2mN' a kadar yük uygulanarak belirlenmiştir. Ölçüm için en az altı farklı noktadan data alınarak ortalama Vickers sertlik değeri belirlenmiştir. Kaplanmamış ve kaplanmış AZ31 Mg alaşımının sertlik değerleri şekil 3.31'de gösterilmiştir. Bu değerlere göre uygulanan TiVN/VN kaplama diğer kaplamalar da olduğu gibi AZ31 Mg alaşımının Vickers sertliğini artırmıştır. TiVN ve VN'nin çoklu katmanlar halinde büyütüldüğü kaplamanın sertlik değeri, diğer kaplamaların sertlik değerinden oldukça yüksektir. TiVN/VN kaplamanın sertliğinin (Ti,V)N ve TiN/VN kaplamalarının sertliğinden yüksek olması kaplama kalınlığının artmasıyla ve Ti ve V arasındaki ilişkiyle alakalıdır. Bu durum Ti ve V'nin birbirine göre oranı ve katmanların kalınlıklarının bu malzemelerin sertliğini belirlemede önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Sonuç da 72 HV olan Mg alaşımının sertlik değeri bu alaşımın TiVN/VN'nin çoklu katmanlar halinde kaplanmasıyla 544,6 HV gibi oldukça yüksek bir değere ulaşmıştır.



Şekil 3.31: AZ31 Mg alaşımı ve TiVN/VN kaplanmış AZ31 Mg alaşımın sertlik değeri.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

AZ31 Mg alaşımının mekanik özelliklerini ve korozyon dayanımını iyileştirmek için RF magnetron saçtırma yöntemi kullanarak çeşitli parametrelerde kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarımız kapsamında 1.9×10^{-3} mBar basıncında Ar ve N₂ (1:2) gaz karışımı kullanarak oda sıcaklığında AZ31 Mg alaşımı üzerine yaklaşık 400nm kalınlığında dört katmanlı TiN, (Ti,V)N, TiN/VN ve çok katmanlı TiVN/VN kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Çok katmanlı kaplamaların uygulanmasındaki amaç AZ31 Mg alaşımının yüzeyinin mekanik yönden iyileştirici özelliği olduğu bilinen TiN'nin yanı sıra yüksek sıcaklıklarda da etkili oksitlenme dayanımı gösteren ve ayrıca yüzeyde kendiliğinden kayganlaştırıcı bir oksit tabaka oluşturan VN ile beraber ardışık katmanlar halinde kaplanması durumunda, Mg alaşımlarının mukavemet ve korozyon dayanıklılığını artırmaktır. Bu amaç doğrultusunda AZ31 Mg alaşımı üzerine TiN, (Ti,V)N, TiN/VN ve çok katmanlı TiVN/VN tabakaları ile kaplayıp elde edilen malzemelerin yapısal, korozyon ve diğer mekanik özellikleri incelenmiştir. Sistemimizde iki adet RF kaynağı bulunduğu için, RF saçtırma yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamalarda Ti ve V'nin beraber büyütüldüğü kaplamaları inceleme olanağını bulunmuştur. RF saçtırma tekniği ile elde edilen ince film kaplamaların XRD analizlerinde uygulanan kaplamaların amorf yapıda olduğu görülmüştür. Yüzeğe kaplanan filmin tek bir kristal düzen oluşturmamasının sebebi yüzeğe yaklaşan parçacıkların enerjilerinin ve kaplama kalınlığının oldukça düşük olmasıdır. Elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülükleri AFM ile belirlenmiştir. Genel olarak bakıldığında V'nin dâhil edildiği çok katmanlı TiVN/VN kaplamaların daha az pürüzlülük oranına sahip olduğu anlaşılmaktadır ama iki farklı filmin ardışık katmanlar halinde büyütülmesinden dolayı film yüzeyinde dalga şeklinde pürüzler oluşmuştur. Ve çok katmanlı kaplamanın yüzeyi belirli bir düzendeki dalga şeklindeki nanometrik yapılardan oluşmaktadır. RF saçtırma yöntemiyle elde edilen kaplamaların kimyasal bağ yapıları XPS yöntemi kullanılarak incelendi. RF saçtırma yöntemiyle gerçekleştirilen TiN kaplamaların XPS spektrumları incelendiğinde kaplama yüzeylerinde Ti 2p ve N 1s piklerinin oluştuğu belirlenmiştir. Belirlenen Ti ve N elementlerinin Ti- N bağını oluşturduğu belirlenmiştir.

Yaptığımız korozyon deneyleri sonucunda RF saçırma yöntemiyle elde edilen kaplamaların korozyon dayanımı kaplanmamış alttaş olarak kullanılan AZ31 Mg alaşımına oranla oldukça iyidir. Bu yöntemle ile kaplanan numuneler kendi içlerinde karşılaştırıldığında ise en iyi korozyon dayanımı gösteren TiN/VN katmanlı kaplamaya sahip olan magnezyum alaşımı olmuştur. Bu sebeple vanadyum, TiN katmanları arasına yerleştirilip TiN/VN katmanları oluşturulduğu zaman korozyon dayanımına etkisi daha yüksektir. Kaplamaların korozyon testleri sonrasındaki SEM görüntüleri incelendiğinde her üç kaplamada da bir takım çatlaklar ve aşınmalar görülmekle birlikte, korozyon testleriyle uyumlu olarak en az aşınan kaplama TiN/VN katmanlı olarak gerçekleştirilen kaplamadır.

RF magnetron saçırma yöntemiyle, AZ31 Mg alaşımı TiVN/VN'nin ardışık katmanlar halinde kaplanarak çizik, sertlik ve korozyon testlerine tabi tutulmuştur. Çok katmanlı olarak kaplanan alaşımın alttaşa göre daha düşük sürtünme katsayısına ve yine alttaş malzemeye göre daha yüksek sertlik ve korozyon dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum Ti ve V'nin atomik çaplarının birbirine uyumundan ve ayrıca katmanlar arasında birbirleriyle etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca yapılan Vickers sertlik testleri sonucunda uygulanan kaplamaların alttaş olarak kullanılan malzemenin Vickers sertlik değerlerini büyük oranlarda artırmıştır. En iyi korozyon dayanımının elde edildiği TiN ve VN'nin katmanlar halinde büyütüldüğü TiN/VN kaplamanın sertlik değeri, diğer TiN ve (Ti,V)N kaplamalarından daha yüksek olmuştur. Bunda TiN ve VN'in ardışık katmanlar halinde büyütülmesinin etkisinin olduğunu düşünülmektedir. Ayrıca TiN/VN kaplama (Ti,V)N kaplamadan daha yüksek sertliğe sahip olmuştur, ve Ti ve V' nin birbirine göre oranı ve katmanların kalınlıklarının bu malzemelerin sertliğini belirlemede önemli bir rol oynadığını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Park S. H. C., Kokawa H., (2003), "Effect of Micro-Texture on Fracture Location in Friction Stir Weld of Mg Alloy AZ61 During Tensile Test", *Scripta Material*, 128 (4), 41-49.
- [2] Song G. L., Antunes A., (1999), "Corrosion mechanisms of magnesium alloys", *Advanced Engineering Materials*, 1 (1), 11-33.
- [3] Tan L. L., Wang Q., Geng F., Yang K., (2010), "Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (5), 648-654.
- [4] Altun H., Hakan S., (2008), "Corrosion behaviour of magnesium alloys coated with TiN by cathodic arc deposition in NaCl and Na₂SO₄ solutions", *Materials Characterization*, 59 (3), 266-270.
- [5] Guosong W., Wei D., He Z., Aiyong W., (2010), "Improving wear resistance and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy by DLC/AlN/Al coating", *Surface Coatings Technology*, 205 (7), 2067-2073.
- [6] Hollstein F., Scholz J., (2003), "Characteristics of PVD-coating on AZ31hp magnesium alloys", *Surfaca Coating Technology*, 162 (7), 261-268.
- [7] Reiners G., Griepentrong M., (1995), "Hard coatings on magnesium alloys by sputter deposition using a pulsed d.c. bias voltage", *Surfaca Coating Technology*, 76 (77), 809-814.
- [8] Hovsepian P., Lewis D. B., Muen W. D., (1999), "Chromium nitride niobium nitride superlattice coatings deposited by combined cathodic arc unbalanced magnetron technique", *Coating Technology*, 116 (119), 727-734.
- [9] Wu C. S., Zhang Z., (2007), "Study on the Anodizing of AZ31 Magnesium Alloys in Alkaline Borate Solutions", *Applied Surface Science*, 253 (4), 3893-3898.
- [10] Woo W., Choo H., Brown D. W., Liaw P. K., Feng Z., (2006), "Texture variation and its influence on the tensile behavior of a friction-stir processed magnesium alloy", *Scripta Materialia* 54 (5), 480-489.
- [11] Hoche H., Blawert C., Broszeit E., (2003), "General corrosion and galvanic corrosion properties of differently PVD treated magnesium die cast alloy AZ91", *Advance Engineer Material*, 5 (2), 896-902.
- [12] Housh S., Mikucki B., Stevenson A., (1998), "Selection and Application of Magnesium and Magnesium Alloys", 10th Edition, *Asm Handbook*.

- [13] Cheong W.J., (2009), "Development of a Protective Coating on the Magnesium AZ91D Alloy", *A Multilayer Protective Coating*, 5 (11), 458-463.
- [14] Watarai H., (2006), "Trend of Research and Development for Magnesium Alloys", *Science Technology*, 7 (18), 84-97.
- [15] Zeng X., Wu G., Yao S., (2006), "Formation by reactive magnetron sputtering of TiN coating on Ti-implanted magnesium alloy", *Material Letter*, 60 (8), 2252–2255.
- [16] Lee M. H., Bae I. Y., Kim K. J, Moon K. M, Oki T., (2003), "Formation mechanism of new corrosion resistance magnesium thin films by PVD method", *Surface Coating Technology*, 169 (170), 670–674.
- [17] Boinet M., Verdier S., Maximovitch S., Dalard F, (2005), "Plasma electrolytic oxidation of AM60 magnesium alloy: monitoring by acoustic emission technique, electrochemical properties of coatings", *Surface Coating Technology*, 199 (6), 141–149.
- [18] Yamamoto A., Watanabe A., Sugahara K., Tsubakino H., Fukumoto S., (2001), "Improvement of corrosion resistance of magnesium alloys by vapor deposition", *Scr Mater*, 44 (3), 1039–1042.
- [19] Mingzhao L., Cong L., (2009), "Effect of Nd on Microstructure and Mechanical Properties of AZ31 Magnesium Alloy", *Rare Metal Materials and Engineering*, 38 (6), 7-10.
- [20] Mizutani Y., Kim S.J., Ichino R., Okido M., (2003), "Anodizing of Mg Alloys in Alkaline Solutions", *Surface and Coating Technology*, 183 (2), 169-170.
- [21] Gray J. E, Luan B., (2001), "Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review", *Journal of Alloys and Compounds*, 336 (2002), 88–113.
- [22] Wu G., Zeng X., Li G., Yao S., Wang X., (2005), "Preparation and characterization of ceramic/metal duplex coatings deposited on AZ31 magnesium alloy by multi-magnetron sputtering", *Material Letters*, 60 (2005), 648-654.
- [23] Hollstein F., Wiedemann R., Scholz J., (2003), "Characteristics of PVD-coatings on AZ31 hp magnesium alloys", *Surface and Coating Technology*, 162 (2003), 261-268.
- [24] Liang, C. L., (2011), "Fabrication and performance of TiN/TiAlN nanometer modulated coatings", *Thin Solid Films*, 520 (2), 813- 817.
- [25] Kubel F., (1988), "Structural Phase - Transition at 205- K in Stoichiometric Vanadium Nitride", *Physical Review* , 38 (18), 12908-12912.

- [26] Chu K, Shum P. W., Shen Y. G., (2006), "Substrate bias effects on mechanical and tribological properties of substitutional solid solution (Ti, Al)N films prepared by reactive magnetron sputtering", Mater Sci Eng Bull, 131 (2006), 62–71.
- [27] Cheng H. H., Ming L. C., Kuei L. L., (2006), "Corrosion resistance of TiN/TiAlN-coated ADI by cathodic arc deposition", Mater Sci Eng A, 421 (2006), 182–190.
- [28] Web 1, (2015), <http://www.titanit.com.tr/tin.asp>, (Erişim Tarihi: 18/10/2015).
- [29] Tokmanoğlu K., (2003), "Ark Tekniği ile Seramik Kaplamalar", 1. Baskı, Metal Yüzey İşlemler Katoloğu.
- [30] Arnell R. D. P., Kelly P. J., (1999), "Recent advances in magnetron sputtering, Surface and Coating Technology, 112 (3), 170-176.
- [31] Web 2, (2015), <http://www.gencoa.com>, (Erişim Tarihi: 21/09/2015).
- [32] Web 3, (2015), <http://vacgendev.nexussolutions.net/home.htm>, (Erişim Tarihi:14/09/2015).
- [33] Arnell R. D., Kelly P.J., (1992), "Recent Advances In Magnetron Sputtering", Surface and Coatings Technology, 112 (1992), 1-3.
- [34] Musil J., Vleek J., (1999), " Magnetron Sputtering", Surface and Coatings Technology, 112 (1999), 162-169.
- [35] Bunshah R.F., (1994), "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings Science", 2th Edition, Technology and Applications.
- [36] Grill A., (1993), "Cold Plasma in materials fabrication", 2th Edition, IEEE Pres.
- [37] Kim K., Song K., Jung H. J., Choi W., Park K., (2000), "The Grain Size Effect on the PL of ZnOAl₂O₃ grown by RF Magnetron Sputtering", Journall Apply Physics, 87 (2000), 3573-3579.
- [38] Johnson R. L., (2005), "Characterization Of Piezoelectric ZnO Thin Films And The Fabrication Of Piezoelectric Micro-Cantilevers", Master Thesis, Iowa State University.
- [39] Cebulla R., Wendth R., Ellmer K., (1998), "Al-Doped Zinc Oxide Films Deposited by Simultaneous RF And DC Excitation Of A Magnetron Plasma", Journal Applied Phycs, 83 (1998), 1087-1092.
- [40] Guinier A., (1994), "Diffraction of X-rays by Crystals, in X-ray Diffraction in Crystals", Dover Publications, 6 (1994), 178-184.
- [41] Zhang Z., Yuan H., Liu D., Liu, L., (2003), "Growth of ultrafine ZnS nanowires",. Nanotechnology, 18 (2003), 145607-145612.

- [42] Bougeard D., (2006), "Clustering in a precipitate-free GeMn magnetic semiconductor" Physical Review Letters, 97 (23), 142-147.
- [43] Web 4, (2015), <http://www.slideshare.net/iuslu/taramal-elektron-mikroskobu>, (Erişim Tarihi: 16/08/2015).
- [44] Yamamoto T., Shiosaki T., Kawabata A., (1980), "Characterization of ZnO Piezoelectric Films Prepared by RF Planar-Magnetron Sputtering", Journal Applied Physics, 51 (1980), 3113-3118.
- [45] Bihler C., (2006), "Structural and magnetic properties of Mn₅Ge₃ clusters in a dilute magnetic germanium matrix", Applied Physics Letters, 88 (11), 214-219.
- [46] Ko V., (2008), "Correlation of structural and magnetic properties of ferromagnetic Mn-implanted Si(1-x)Ge(x) films", Journal of Applied Physics, 103 (5), 314-320.
- [47] Doruk M., (1982), "Korozyon Ve Önlenmesi", 1. Baskı, ODTU Yayınları.
- [48] Yalçın H., Koç T., (1998), "Mühendisler İçin Korozyon", 2. Baskı, Kimya Mühendisleri Odası.
- [49] Stephen W., (1994), "Introduction to electrochemical corrosion testin for practicing engineers and scientists", Pair O Docs Puplications, 4 (1994), 119-124.
- [50] Şirvancı M., (1997), "Kalite İçin Deney Tasarımı Taguçi Yaklaşımı", 3. Baskı, Literatür Yayıncılık.
- [51] Smith W. F., (2005), "Malzeme Bilimi ve Mühendisliği", 2. Baskı, Literatür Yayıncılık,
- [52] Web 5, (2015), "<http://lussostyle.blogspot.com.prlanta-krlr-m.html>", (Erişim tarihi: 08/09/2015).
- [53] Jingxin Y., Xiumei W., (2010), "Plasma surface modification of magnesium alloy for biomedical application", Surface & Coatings Technology, 205 (10), 182–S187.
- [54] Kutschera U., Galun R., (2000), "Wear Behaviour of Laser Surface Treated, Magnesium Alloys, Magnesium Technology", The Minerals, Metals and Materials Society, 14 (2000), 130-138.
- [55] Senf J., Berg G., Friedrich C., Broszeit E., Berger C., (1998), "Wear behaviour and wear protection of magnesium alloys using PVD coatings", Magnesium Alloys and their Application, 45 (1998), 457-462.
- [56] Zhou H., Chen F., Yao B., Han G., Jawid A., (2006), "Properties of the TiN coatings on previously Ti ion-implanted magnesium alloy substrate", Surface & Coatings Technology, 201 (2007), 6730–6733.

- [57] Yongjing S., Siyuan L., Shicai Y., Fusheng P., (2008), "Structural and tribological properties of CrTiAlN coatings on Mg alloy by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating", *Applied Surface Science*, 254 (08), 7342–7350.
- [58] Subramanian B., Ananthakumar R., Jayachandran M., (2011), "Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings", *Surface and Coating Technology*, 205 (11), 3485–3492.
- [59] Subramanian, B., Jayachandran M., (2011), "Influence of substrate temperature on the materials properties of reactive DC magnetron sputtered Ti/TiN multilayered thin films", *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 176 (11), 1-7.
- [60] Li W. P., Zhu L. Q., Liu H. C., (2006), "Preparation of hydrophobic anodic film on AZ91D magnesium alloy in silicate solution containing silica sol", *Surface & Coatings Technology*, 201 (6), 2573-2577.
- [61] Chen H. W. J., Peng J., (2013), "Characterisation of TiAlN PVD coatings on AZ31 magnesium alloy", *Springer Netherlands*, 47 (13), 1589-1594.
- [62] Xiaoqin Z., Guosong W., Shoushan Y., (2006), "Formation by reactive magnetron sputtering of TiN coating on Ti-implanted magnesium alloy", *Materials Letters*, 60 (06), 2252–2255.
- [63] Hikmet A., Sadri S., (2005), "The effect of DC magnetron sputtering AlN coatings on the corrosion behaviour of magnesium alloys", *Surface & Coatings Technology*, 197 (05), 193– 200.
- [64] Shi Y. J., (2008), "Structural and tribological properties of CrTiAlN coatings on Mg alloy by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating", *Applied Surface Science*, 254 (22), 7342-7350.
- [65] Helmersson U., (1987), "Growth of Single-Crystal Tin Vn Strained-Layer Superlattices with Extremely High Mechanical Hardness", *Journal of Applied Physics*, 62 (2), 481-484.
- [66] Lee J., Jianmin H., (2007), "Dry sliding wear of MAO-coated A356 20 vol. % SiCp composites in the temperature range 25-180°C, *Wear* ", *In Press*, 258 (07), 47-49.
- [67] Reiners G., Griepentrog M., (1995), "Hard coatings on magnesium alloys by sputter deposition using a pulsed d.c. bias voltage", *Surface and Coating Technology*, 76 (77), 809–814.

ÖZGEÇMİŞ

Gökhan EKİNCİ 1988 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimi ve orta öğrenimi Tezer Taşkıran İÖO'nda tamamladı. 2006 yılında Tuğrul Bey Lisesinden mezun olduktan sonra 2008 yılında başladığı Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2013 yılında başarıyla mezun oldu. 2014 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladı.