T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZ91 Mg ALAŞIMLARININ KOROZYON VE AŞINMA DAYANIMINI ARTIRMAK İÇİN GEÇİŞ ELEMENTİ METAL NİTRÜRLERİYLE KAPLAMALARININ İNCELENMESİ

MERVE ERTAŞ USLU
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZ91 Mg ALAŞIMLARININ KOROZYON VE AŞINMA DAYANIMINI ARTIRMAK İÇİN GEÇİŞ ELEMENTİ METAL NİTRÜRLERİYLE KAPLAMALARININ İNCELENMESİ

MERVE ERTAŞ USLU
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. LEYLA ÇOLAKEROL ARSLAN

GEBZE
2016

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

INVESTIGATION OF TRANSITION METAL NITRIDE COATINGS TO IMPROVE THE CORROSİON AND WEAR RESISTANCE OF AZ91 Mg ALLOYS

MERVE ERTAŞ USLU

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR

ASSOC.PROF.DR. LEYLA ÇOLAKEROL ARSLAN

GEBZE

2016

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25/05/2016 tarih ve 2016/34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 01/06/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Merve ERTAŞ USLU'nun tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: Doç.Dr. Leyla ÇOLAKEROL ARSLAN
ÜYE	:Prof.Dr. Sait Eren SAN
ÜYE	:Doç.Dr. Yaman ERARSLAN
ÜYE	:Doç.Dr. Hüseyin KAVAS
ÜYE	:Yrd.Doç.Dr. Serdar BÜYÜKKÖSE

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

15.../07.../2016 tarih ve 2016/47 sayılı kararı.

Prof.Dr. Muhammed Hasan ASLAN
Enstitü Müdürü

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada AZ91D magnezyum alaşımı malzemelerinin korozyon ve aşınma dayanımını artırmak hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda DC ve RF magnetron saçtırma tekniği kullanılarak AZ91D Mg alaşımlı alttaş üzerine TiN ve; (Ti,V)N ince filmleri ve bunun yanında TiN/VN, (Ti,V)N/VN çok katmanlı ince film kaplamaları yapılmıştır. Bu dört farklı kaplama türü; oda sıcaklığında, 1/2 oranında Ar/N_2 gazı, $1,9x10^{-3}$ mBar basınç ve 100 Watt RF ya da; 15 Watt DC güç uygulanarak yapılmıştır. Kaplamaların elementer kompozisyonlarını, kimyasal bağlanma durumlarını, yüzey morfolojilerini ve yapısal özelliklerini, korozyon dirençlerini, sertlik ve tribolojik özelliklerini incelemek için sırasıyla x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışını difraksiyonu (XRD), elektrokimyasal korozyon ölçümleri, sertlik testi ve çizik testi ölçümleri yapılmış ve böylelikle kaplamaların Mg alaşımının yapısal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kaplama içerisine vanadyum ilave edilmesiyle, kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, korozyon direnci ve altlık metale yapışma mukavemeti önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Bu tür kaplamaların korozyon davranışı kaplama kalınlığından ve oluşturulan tabakalardan bağımsız olmasına rağmen, kaplamaların mekanik ve tribolojik özellikleri kaplama kalınlığının artırılmasıyla iyileşmiştir. En iyi aşınma dayanımına sahip olan sert ve nispeten pürüzsüz kaplamalar, toplam kalınlığı 660 nm olan ve 11 katmandan oluşan TiVN/VN kaplamaları olarak belirlenmiştir. Son katmanı VN olmak suretiyle 11 katmandan oluşan TiVN/VN kaplamasının yüzeyi vakum ortamından çıkarılmadan yaklaşık 100ºC sıcaklıkta $1,2x10^{-6}$ mBar basınç altında 12 saat oksijen ortamında tavlanmıştır. Böylelikle yüzeyde bir V_2O_5 tabakası oluşturulmuştur. Oksitleme işleminden sonra yapılan çizik testi sonucunda, yüzeyde oluşan vanadyum oksit tabakasının malzemelerin tribolojik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: AZ91 Mg Alaşımları, Titanyum-Vanadyum Nitrür Çok Katmanlı Kaplamaları, Korozyon ve Aşınma Dayanımı, RF/DC Magnetron Saçtırma.

SUMMARY

In this study, it was aimed to increase the corrosion and wear resistance of AZ91D Mg alloys materials. For this purpose, TiN and; (Ti,V)N thin films and besides TiN/VN, (Ti,V)N/VN thin film multilayer thin films were coated on AZ91D Mg alloys by the RF/DC magnetron sputter technique. These four different coating types was implemented at room temperature, with Ar/N_2 gas ratio of 1/2, under $1,9x10^{-3}$ mBar pressure and at 100 Watt RF or; 15 Watt DC power. In order to examine elemental compositions, the chemical bonding conditions, surface morphologies and structural properties, corrosion resistance, hardness and tribology properties of the coatings; respectively, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM) and x-ray diffraction (XRD), electrochemical measurements, nano hardness tester and scratch tester measurements were made and thus the effects these coatings on the structural and mechanical properties of the Mg alloys were investigated. Surface roughness, corrosion resistance and adhesion strength were all improved significantly with the incorporation of V into the coatings. While the corrosion behavior of this type of coatings is independent of coating thickness and multilayer structures, the mechanical and tribological properties of these coatings have been improved with the increase of coating thickness. The hard and relatively smooth coatings with the best adhesion strength are the TiVN/VN coatings which are composed of 11 layers with a total thickness of 660 nm. Surface of TiVN/VN coating which contains 11 layers with the last layer being VN was annealed approximately at 100°C under $1,2x10^{-6}$ mBar O_2 partial pressure for 12 hours without leaving the vacuum environment. By the way, V_2O_5 layer was formed on the surface. It was determined that the vanadium oxide layer formed on the surface significantly improved the tribology properties of these materials.

Key Words: AZ91 Mg Alloys, Titanium-Vanadium Nitride Multilayer Coatings, Corrosion and Wear Resistance, RF/DC Magnetron Sputter.

TEŞEKKÜR

Başta, akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Doç. Dr. Leyla ÇOLAKEROL ARSLAN'a, GTÜ Malzeme Mühendisliği laboratuvar imkânlarından yararlanmam konusunda yardımcı olan ve değerli yorumlarıyla bana yol gösteren Prof. Dr. Metin USTA ve Yrd. Doç. Dr. Salih DURDU'ya, tezimi okuyup değerli yorumlarını benimle paylaşan Prof.Dr. Sait Eren SAN, Doç. Dr. Yaman ERARSLAN, Doç.Dr. Hüseyin KAVAS ve Yrd.Doç.Dr. Serkan BÜYÜKKÖSE'ye bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşlarıma, çok kıymetli arkadaşım Özge MERCAN ve Işılay YATKIN'a, manevi desteği, laboratuvarda deneysel çalışmalarımdaki yardımları ve akademik yol göstericiliğinden dolayı Dr.Ali Cemil BAŞARAN, Dr. Erdem DEMİRCİ ve Dr. Mustafa ÖZTÜRK'e, manevi destekleri için Prof.Dr.Savaş BERBER, fizik bölümü başkanı Prof.Dr. Rauf SÜLEYMANLI ve Dr.Doğan ERBAHAR'a, her zaman yanına gittiğimde taramalı elektron mikroskobu ölçümü almama yardımcı olan Uzman Ahmet NAZIM'a ve atomik kuvvet mikroskobu ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen Adem ŞEN'e

ve göstermiş olduğu desteklerinden dolayı her zaman yanımda olan sevgili eşim Semih USLU'ya ve uzaktan da olsa desteklerini esirgemeyen her iki aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 113M134 proje numarası ile desteklenerek gerçekleştirilmiştir. Başta TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu olmak üzere, Gebze Teknik Üniversitesi (GTÜ) Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne, GTÜ Fizik Bölümü Nanoteknoloji ve Spintronik Merkezi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon	3
2. MAGNEZYUM ve ALAŞIMLARININ GENEL ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Magnezyum Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.2. Magnezyum Elementinin Alaşımlandırılması ve Etkileri	5
2.2.1. AZ91 Mg Alaşımı ve Teknolojideki Kullanım Alanları	8
2.2.2. Mg Alaşımlı Malzemelerini Kaplama Metotları	10
2.2.3. Mg Alaşımları Üzerine Koruyucu Kaplama Olarak Geçiş Metal Nitrür Uygulamaları	12
2.2.3.1.Titanyum Nitrür (TiN) ve Vanadyum Nitrür (VN)	12
2.2.3.2. Geçiş Metallerinin Üçlü Nitrür olarak ve Çoklu Katman Olarak Kaplaması	14
3. UYGULANAN DENEYSEL TEKNİKLER	16
3.1. Korozyon Teorisi	16
3.1.1. Magnezyum ve Alaşımlarında Oluşan Elektrokimyasal Korozyon Mekanizması	17
3.1.2. Galvonik Korozyon	19
3.1.3. Çatlak Korozyonu	20
3.1.4. Çukurcuk Korozyonu	21
3.1.5. İpliksi Korozyon	21
3.1.6. Korozyon Oranının Belirlenmesi	21
3.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri	24

3.2.1 Kimyasal Buhar Kaplama (CVD) Yöntemi 25
3.2.2. Fiziksel Buhar Kaplama (PVD) Yöntemi 26
3.2.2.1. Termal Buharlaştırma Yöntemi 26
3.2.2.2. İyon Kaplama (Ion Planting) Yöntemi 27
3.2.2.3. Magnetron Saçtırma (Sputtering) Yöntemi 27
3.2.2.3.1. Doğru Akım (DC) Magnetron Saçtırma (Sputtering) Yöntemi 29
3.2.2.3.2. Radyo Frekansı (RF) Magnetron Saçtırma (Sputtering) Yöntemi 30
3.3. İNCE FİLM YAPISAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ 32
3.3.1. X-Işını Kırınım Analiz Yöntemi 33
3.3.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) Yöntemi 37
3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Yöntemi 39
3.3.4. Atomik Kuvvet Mikroskop (AFM) Yöntemi 40
3.3.5. Sertlik Testi 43
3.3.6. Çizik Testi 45
4. UYGULANAN DENEYSEL TEKNİKLER ve SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ 47
4.1. Giriş 47
4.1.1 DC Magnetron Saçtırma Yöntemiyle AZ91D Üzerine TiN ve TiN/VN Kaplanması 48
4.1.2. RF Magnetron Saçtırma Yöntemiyle AZ91D Üzerine TiN, (Ti,V)N ve Çok Katmanlı TiN/VN Kaplanması 62
4.1.2.1. RF Magnetron Saçtırma Yöntemiyle Kaplanan TiN, TiVN ve TiN/VN Kaplamalarının Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi 73
4.1.2.2. RF Magnetron Saçtırma Yöntemiyle Kaplanan TiN, TiVN ve TiN/VN Kaplamalarının Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi 74
5. VN/(Ti,V)N KAPLAMALARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNDE OKSİT ETKİSİNİN İNCELENMESİ 77
5.1. Çok Katmanlı VN/(Ti,V)N Kaplamalarının Elde Edilmesi 77
5.1.1. Ardışık 11 Katmanlı VN/(Ti,V)N Kaplamaların XPS Analizi 80

5.1.2. Oksijenin Çok Katmanlı VN/(Ti,V)N Kaplamalarının Tribolojik Özelliklerine Etkisi 86
5.1.3. Farklı Katman Sayısında Gerçekleştirilen VN/(Ti,V)N Kaplamalarının Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi 92
5.1.4. Çok Katmanlı VN/(Ti,V)N Kaplamalarının Sertlik Özelliklerinin İncelenmesi 95
5.1.5. Çok Katmanlı VN/(Ti,V)N Kaplamaların Korozyon Testi Analizi 97
6. SONUÇLAR 99

KAYNAKLAR 101
ÖZGEÇMİŞ 110
EKLER 111

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
E_{kor}	:	Korozyon Potansiyeli
I_{kor}	:	Korozyon akımı
E_c	:	Katot korozyon potansiyeli
E_a	:	Anot korozyon potansiyeli
β	:	Alaşımlandırma esnasında oluşan ikincil faz
F	:	Kuvvet
R_a	:	Anod korozyon direnci
R_c	:	Katot korozyon direnci
K	:	Piezoelektrik uca bağlı bir sabiti
ω_r	:	Salınım Frekansı
P	:	Piezoelektrik uca bağlı bir sabit
I_g	:	Galvonik Korozyonu
T	:	Sıcaklık
R_p	:	Polarizasyon Direnci
d	:	Korozyona uğramış bölgenin yoğunluğu
A	:	Korozyona uğramış bölgenin alanı
E_A	:	Aktivasyon Enerjisi
R	:	Gaz Sabiti
B	:	Manyetik alan
E	:	Elektrik alan
q	:	Elektronun yükü
λ	:	Gelen x ışını dalga boyu
v	:	Elektronun hızı
d	:	Kristal yapıdaki birbirine paralel düzlemler arasındaki mesafe
h	:	Plank sabiti
Θ	:	Gelen x ışını ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı
AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ASTM	:	American Society for Testing and Material
AZ91	:	İçeriğinde %9 Alüminyum ve %1 Çinko bulunan Mg Alaşımı

CVD	:	Kimyasal Buhar Kaplama
DC	:	Doğru Akım
ESCA	:	Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi
GTÜ	:	Gebze Teknik Üniversitesi
MBE	:	Moleküler Işın Epitaksi
MOKE	:	Manyeto-Optik Kerr Etkisi
NASAM	:	Nanoteknoloji ve Spintronik Merkezi
ODTÜ	:	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
PLD	:	Darbeli Lazer Yığma
PVD	:	Fiziksel Buhar Kaplama
RF	:	Radyo Frekansı
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	:	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	:	X-ışını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Hegzagonal sıkı paket yapının örnek gösterimi.	5
2.2:	2000-2015 yılları arasında magnezyum ve alaşımlarının tüketim grafiği.	7
2.3:	Otomobillerdeki mekanik parçaların içerdiği malzemeye göre CO_2 emisyonundaki etkileri.	8
2.4:	TiN ve VN çoklu katmanlarının örgü uyumu.	13
3.1:	Mg malzemesinin korozyonu esnasında gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonların şematik gösterimi.	18
3.2:	Korozyon reaksiyonu sonucu, korozyon akımı-potansiyeli grafiği.	23
3.3:	GTÜ Malzeme Mühendisliği laboratuvarındaki VoltaLab PGZ402 model potansiyometre cihazı ve test hücresi.	24
3.4:	Magnetron saçtırma tekniğinin şematik gösterimi.	29
3.5:	a) Frank-van der Merwe(F-M), b) Volmer-Weber(V-W), c) Stramski-Krastanov(S-K) Film Büyütme Modelleri.	31
3.6:	GTÜ NASAM Laboratuvarında bulunan büyütme ve karakterizasyon sistemi.	32
3.7:	X-ışını kırınım olayının geometrik açıklaması.	34
3.8:	Farklı kristal yapıdaki malzemelerin kırınım desenlerinin grafiksel gösterimi.	35
3.9:	GTÜ NASAM Laboratuvarında bulunan XRD Karakterizasyon cihazı.	36
3.10:	Fotoemisyon Olayı.	37
3.11:	XPS sisteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi.	38
3.12:	GTÜ Malzeme Mühendisliğindeki SEM cihazı.	40
3.13:	Atomik Kuvvet Mikroskobunu meydana getiren parçalarının şematik gösterimi.	42
3.14:	Nanoindentasyon Metodu.	44
3.15:	ODTÜ NMTL'de bulunan nano-mikro test cihazı.	45
3.16:	Çizik testinin şematik gösterimi.	46

4.1: Korozyon deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücre. 50
4.2: AZ91D alttaş malzemesinin, DC magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanmış TiN ve TiN/VN kaplamaları için ölçülen XRD spektrumları. 52
4.3: AZ91D alttaş malzemesinin yüzeyine TiN kaplandıktan sonraki altın sarısı rengi. 52
4.4: a) Saf AZ91D, b) 220 nm kalınlığında TiN kaplanmış AZ91D malzemelerinin SEM görüntüleri. 53
4.5: TiN Kaplama a) öncesi, b) sonrası optik mikroskop görüntüsü. 54
4.6: TiN kaplanmış Silikon malzemesinin yanal alan SEM görüntüsü. 54
4.7: AZ91D, TiN ve TiN/VN kaplamalarından ölçülen Tafel Eğrileri. 56
4.8: a) Saf AZ91D malzemesinin, b) TiN, c)TiN/VN elde edilen kaplamaların korozyon deneyinden sonraki SEM görüntüleri. 57
4.9: TiN kaplamalarının a) T 2p, b) N 1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları. 58
4.10: TiN/VN kaplamalarının a) Ti 2p3/2, b) V 2p3/2, c) N 1s XPS spektrumu. 61
4.11: TiVN kaplamalarının kesit alan görüntüsü. 63
4.12: a) TiN, b) TiVN, c) TiN/VN kaplamaları için üç boyutlu AFM görüntüleri. 64
4.13: a)TiN, b)TiVN kaplamalarının XPS spektrumundan elde edilen kaplama kalınlığına bağlı kimyasal kompozisyon. 65
4.14: RF magnetron saçtırma yöntemiyle elde edilen TiN kaplamalarına ait a) Ti 2p, b) N 1s XPS spektrumları. 67
4.15: RF magnetron saçtırma yöntemiyle elde edilen TiN/VN çok katmanlı kaplanmasının a) Ti 2p3/2, b) V 2p3/2 bölgelerinin XPS spektrumları. 68
4.16: RF magnetron saçtırma yöntemiyle elde edilen TiN/VN çok katmanlı kaplanmasının N 1s bölgesinin XPS spektrumu. 69
4.17: RF magnetron saçtırma yöntemiyle elde edilen TiVN kaplanmasının a) V 2p3/2, b) Ti 2p3/2, c) N 1s bölgelerinin XPS spektrumları. 70

4.18: TiN, TiN/VN ve TiVN kaplamalarının a) Ti 2p3/2, b) V 2p3/2, c) N 1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları. 71
4.19: Yapılan her üç kaplama ve AZ91D için ölçülen Tafel eğrileri. 74
4.20: Sertlik testi sonucunda her bir malzeme için sertlik ve elastik modülüs değerlerini gösteren grafik. 75
4.21: a)TiN, b) (TiN/VN), c) TiVN kaplamalarının kritik yükleme değerlerinde elde edilen optik mikroskop görüntüleri. 76
5.1: Toplamda 11 katmanlı TiVN/VN kaplamalarının 5. katmanından itibaren a) Ti2p, b) V2p ve O1s, c) N1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları ve d) % konsantrasyonu. 81
5.2: Ardışık 11 katmanlı TiVN/VN kaplamalarının herbir katmandan sonra a) V2p, b) N1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları. 83
5.3: Ardışık 11 katmanlı TiVN/VN kaplamalarının oksitlenmeden önce ve sonra a) V 2p, b) O 1s, c) N 1s, bölgelerinden alınan XPS spektrumları. 85
5.4: a) x20 Çizik testinden sonra oluşan izin, x50 büyütmede b) ilk kırılmanın oluştuğu, c) kaplamanın kalkarak elmas ucun tamamen alttaşa ulaştığı bölgeden alınan optik mikroskop görüntüleri. 87
5.5: Oksijen ortamında tavlanan ardışık 11 katmanlı örneğin çizik testinden sonra oluşan 6 mm'lik iz boyunca a) 10N yük uygulanarak, b) 2N yük uygulanarak elde edilen, c) ilk kırılmanın gerçekleştiği izin optik mikroskop görüntüleri. 88
5.6: Kaplama kalınlığı toplamda aynı olan a) toplamda 11 katman, b) yüzeyi oksitlenmiş toplamda 11 katman olan kaplamaların SEM görüntüleri. 89
5.7: Elde edilen kaplamalar için ölçülen sürtünme katsayı değerleri. 90
5.8: Kaplama kalınlığı aynı a), b), c) 5 katman, d), e), f) 33 katman TiVN/VN kaplamasından sonra yüzeyi oksitlenen malzemelerin 6mm'lik çizgi boyunca 10N ve 2N'a kadar artan yük uygulayarak yapılan çizik deneyi sonucunda oluşan izin optik mikroskop görüntüleri.. 93

5.9: Kaplama kalınlığı toplamda aynı olan a) yüzeyi oksitlenmiş toplamda 5 katman, b) yüzeyi oksitlenmiş 33 katman olan kaplamaların SEM görüntüleri. 94
5.10: Elde edilen kaplamalar için ölçülen sürtünme katsayı değerleri. 95
5.11: Elde edilen kaplamalar için ölçülen sertlik ve elastik modülüs değerleri. 96

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
4.1:	En iyi fiziksel ve mekanik özellik gösteren TiN, TiN/VN kaplamaları için ideal kaplama değerleri.	49
4.2:	Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	55
4.3:	Farklı koşullarda uygulanan kaplamaların büyütme parametreleri.	63
4.4:	Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri sonucunda elde edilen elektrokimyasal parametreler.	73
5.1:	AZ91D Mg Alaşımı Üzerine Çok Katmanlı (Ti,V)N/VN Yapıların Oluşturulmasında Uygulanan Parametreler.	79
5.2:	Toplamda 11 katmanlı TiVN/VN kaplamalarının herbir katmandan sonra Ti2p, V2p, N1s ve O1s bölgelerinden alınan XPS spektrumlarından elde edilen % konsantrasyon değerleri.	82
5.3:	Elde edilen kaplamalar için ölçülen korozyon potansiyeli ve akım yoğunluğu değerleri.	91
5.4:	Elde edilen kaplamalar için ölçülen korozyon potansiyeli ve akım yoğunluğu değerleri.	98

1. GİRİŞ

İnsanoğlu geçmiş tarihlerden günümüze kadar olan süreçte elinde var olan aletleri, artan ihtiyaçlarından ötürü hep geliştirme eğilimindedir. Artan nüfusla beraber günümüzde ise teknolojik gelişmeler çok hızlı ilerlemektedir. Artık bu hıza yetişebilmek için daha hızlı çalışan elektronik aletlere, daha verimli ve çok fonksiyonlu kullanabileceğimiz cep telefonlarına, daha az yakıtla daha hızlı ve uzun ömürlü kullanabileceğimiz araçlara vs. ihtiyaç duymaktayız. Ayrıca teknolojik gelişmelerin en güzel yanı şüphesiz ki birbirlerinin dolaylı olarak gelişmelerine olanak sağlamalarıdır. Örneğin daha hafif malzemelerle elde edilen elektronik aletleri ele aldığımızda; hem kullanımı kolay, hem görsel olarak zevkimize hitap etmesinin yanında hafif olmasından mütevellit daha az enerji sarfiyatı sağlar. Ayrıca sanayi kuruluşlarının bu tür malzemeler geliştirmeye yönelik teşvikler vermesi araştırmaların bu yöne yönelmesini ivmelendirmektedir.

Günümüzde enerji kaynaklarının ve ekolojik dengenin korunması gerekliliği düşüncesi otomotiv, uçak ve uzay araçları sektöründeki yakıt tüketiminin azaltılmasını zorunlu hale getirmiştir. Tonlarca ağırlığındaki otomobil, uçak ve uzay araçlarının daha verimli kullanılmasının yolu en basit olarak daha hafif malzemeler kullanmaktan geçmektedir. Bu endüstri alanlarında kullanılan malzemelerin hafifliği en önemli tercih sebeplerinden biridir. Çünkü yakıt tasarrufu sağlamanın en etkili yolu budur. Bundan dolayı büyük şirketler alternatif hafif malzeme yapmaya yönelik projeler geliştirmektedirler [1]. Özellikle hafif metalik malzemelere yöneliş sadece günümüz ulaşım teknolojileri için gerekli değildir. Aynı zamanda güneş enerjisi, elektrik ve hidrojen gibi alternatif enerji kaynakları ile çalışabileceği düşünülen geleceğin otomobillerinde hafiflik çok daha önemli olacaktır [2, 3]. Bu teknolojilerde en yaygın kullanım alanına sahip mühendislik malzemesi metal ve alaşımları olarak bilinmektedir. Metal malzemelere ilginin artmasındaki diğer önemli etken, çelikten daha az bir ağırlığa sahip olmasına rağmen çelik kadar dayanıklı olmasıdır. Otomotiv parçaları günümüzde metal alaşımlarından üretilmektedir. Bu ise otomobil ağırlıklarının, dolayısıyla yakıt tüketiminin ve çevreye bırakılan zararlı gaz miktarının azalmasını sağlamıştır. Bu sebepten dolayı, 1980'lerin başlarında Volvo'nun yürütmüş olduğu "hafif parçalar projesi" bu alanda gösterilen çabalara bir örnektir [4].

Ulaşım araçlarının şekilleri de yakıt tüketimini ve performansını etkiler. Bugün teknolojik gelişmelerin geldiği noktada, taşıtlarda tasarımı geliştirme yönünde de uygulamalar mevcuttur. Bu sebepten dolayı yoğurulma kapasitesi yüksek, daha iyi ısıl genleşme katsayısına sahip malzemeler olarak metalik malzemeler bu ihtiyaca da karşılık vermiştir.

Ayrıca ülkemizin ekonomik gelişmesine katkı sağlayan deniz ticaretini ele aldığımızda, pek çok petrol ve doğalgaz aramaları için inşa edilen platformlarda ve gemilerde deniz suyunun sebep olduğu korozyon etkilerinden dolayı, metal alaşımlı malzemeler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Sadece otomotiv, uçak, gemi ve uzay araçlarını kapsayan sanayide değil, bunun yanında tıp sahasında da metalik malzemeler büyük önem arz etmektedir. Bunun sebebi metalik malzemelerin vücut sıvısı içerisindeki korozyon şartlarına ve yüksek zorlamalara karşı mükemmel dayanıklılığıdır. Tıp ve mühendislik biliminin disiplinler arası çalışması neticesinde vücudumuzda biyomalzeme kullanımı mümkün olmuştur. Biyomalzemeler; insan vücudundaki canlı organların çeşitli sebeplerden ötürü deformasyona uğrayıp işlevini yerine getirememe sebebiyle ilgili organı iyileştirmeye yönelik kullanılan malzemelerdir. Kemik, diş ve ortopedik rahatsızlıklarda kemiğe binen yük önemli bir parametredir. Bu sebepten kullanılacak implantın hafif malzeme içermesi gerekmektedir. Ayrıca kullanılan malzemelerin yüksek mekanik sağlamlığa ve kırılma dayanıklılığına sahip olmaları da gereken diğer bir husustur. Tüm bu ihtiyaçları ele aldığımızda, metal ve alaşımları muazzam şekilde hepsini bir arada barındırmaktadır. Biyomalzemelerin korozyona karşı direncinin olması da istenen diğer bir özelliktir. Bilindiği gibi insan vücudunda dokular ve organlar sıvı ihtiva etmektedir. Dolayısıyla korozyona oldukça elverişli bir ortamdır. Bu sebeple geliştirilen biyomalzemelerin korozyon dirençleri önemli bir parametredir. Sağlık alanında tedavi amacıyla kullandığımız biyomalzemelerin vücut tarafından yabancı olarak algılanmadan kendisinden beklenen fonksiyonu problemsiz bir şekilde yerine getirmesi yani biyouyumlu olması beklenir. İnsan vücudu, içerisine giren yabancı maddeleri tehdit olarak algılamakta ve onu hemen yok etme veya dışarı atma eğiliminde olmasından dolayı biyouyumluluk önemli bir mevzudur. Son zamanlarda biyomalzeme alanındaki araştırmaların çoğu malzemelerin tasarımına, sentezine ve seri üretimine geçilmesine odaklanmış durumdadır. Beklentiler, bu seçilecek malzemelerin özellikle; uygun mekanik özelliğe, dayanıklılığa ve işlenebilir olması durumuna işaret etmektedir. Eğer bir karşılaştırma yapılacak olursa metal grupları

içerisinde ihtiyaca en uygun gelen biyomalzemenin magnezyum olduğu açık bir şekilde göze çarpmaktadır [5].

Bu malzemelerin bugünkünden daha kolay ve ucuz üretilmeye başlanması durumunda, kalbimizdeki stentten, vücudumuzdaki implanta, arabalarımızdaki ve uçaklardaki parçalara kadar daha birçok alanda hayatımızın içindeki pratik uygulamalardaki varlık yelpazesini genişletecektir. Ayrıca bu tür malzemelerin elde edilmesiyle gelişen teknoloji ülkemizin dışa bağımlılığını azaltacak ve ekonomik olarak gelişmesine katkı sağlayacaktır.

1.1. Motivasyon

Bu tez çalışmasında daha çok magnezyum alaşımı olan AZ91D malzemeleri üzerinde yapılan çalışmalara yoğunlaşılmıştır. AZ91D Mg alaşımlı malzemeler, günümüzde kullanmaktan vazgeçemediğimiz pek çok alanda karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan en önemli saha olarak otomotiv sektörünü gösterebiliriz. Günümüzde çevreye duyarlı araçların üretilmesindeki hassasiyetin arttığı göz önünde bulundurulduğunda AZ91D Mg alaşımlı malzemelerin önemi anlaşılmaktadır. Çünkü daha öncede ifade ettiğimiz gibi araçların ağırlığındaki azalma doğrudan yakıt tüketiminde de bir tasarruf sağlayacaktır. Volkswagen, Mercedes, BMW gibi büyük otomotiv firmalarını ele aldığımızda; vites kutusu, ön akslar, yakıt tankı gibi parçalarda Mg alaşımlı malzemeleri kullanmışlardır [6]. Ayrıca Savunma Sanayii tarafından yürütülen "Havacılıkta kullanılan Magnezyum Döküm Teknolojisi Geliştirilmesi" projesi ile helikopter platformlarında kullanılmak üzere magnezyum alaşım (Alüminyum ve Çinko bazlı Mg alaşımları) döküm teknolojisi ve sürecinin kazanılması, insanlı ve insansız helikopterlerde yüksek yoğurulma direncine sahip hafif gövde parçalarının üretilmesi gerçekleştirilmiştir [7]. Yukarıda ifade edilen tüm açıklamalar "Neden Mg alaşımı ve özellikle AZ91D?" sorusunu cevaplamaktadır.

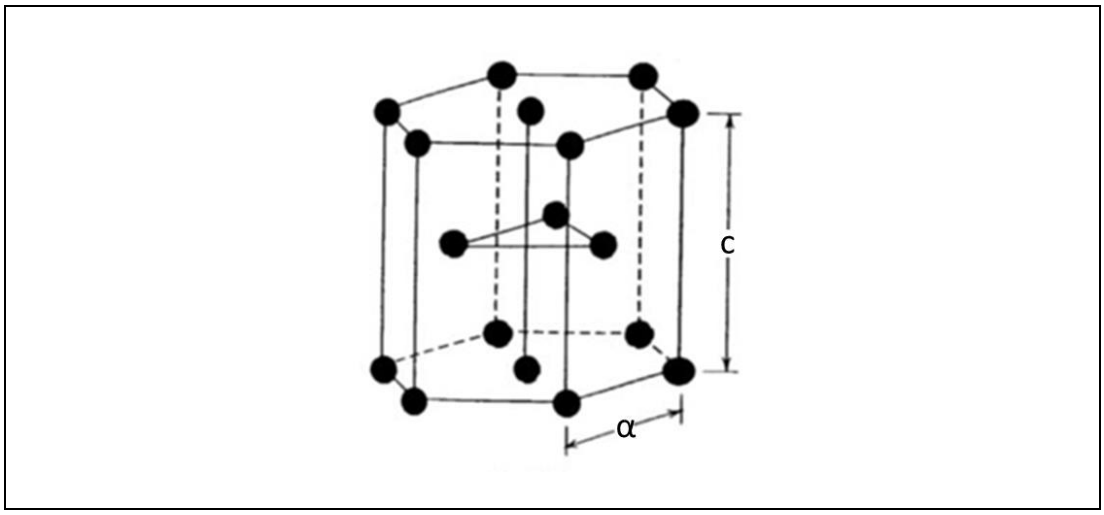
2. MAGNEZYUM ve ALAŞIMLARININ GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Magnezyum Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Günümüze kadar yapılan çalışmaları göz önünde bulundurduğumuzda üzerinde en çok araştırma ve geliştirmeler yapılan metal malzemesi olarak karşımıza alüminyum ve magnezyum çıkmaktadır. Magnezyumun yoğunluğu 1,74 g/cm^3'tür. Ayrıca alüminyum metalinin yoğunluğunun 2/3'ü ve çeliğin yoğunluğunun 1/4'ü kadar bir yoğunluğa sahip olmasından mütevellit en hafif metallerden biridir. Yüksek mukavemet/ağırlık oranına sahiptir ve kolayca şekillendirilebilir. Bu özelliği sayesinde magnezyum, malzemelerin tasarımı sahasında geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Magnezyumun erime noktası 649,5 ^{o}C ve kaynama noktası 1107 ^{o}C'dir [8, 9].

Teknolojik gelişmelerde öne çıkan malzemeler kadar, onların elde edilişindeki kolaylık ve yeryüzündeki miktarları da önemli bir parametredir. Magnezyum kaynakları pratik olarak sınırsızdır, çünkü deniz suyu içeriğinde % 0,13'ü magnezyum ihtiva etmektedir. Bu miktarı daha somut bir şekilde örneklendirecek olursak; 1 km^3 deniz suyu, 1,3 milyon ton magnezyum içerir [10]. Ayrıca yerkabuğunun çeşitli yerlerinde magnezyum karbonat ($MgCO_3$) ve beyaz mermer ($MgCO_3.CaCO_3$) formunda bulunmaktadır [11-13]. Zaten magnezyum adı magnezit olarak adlandırılan magnezyum karbonat bileşiğinden türemiştir.

Magnezyum elementi doğada, hegzagonal sıkı paket kristal yapısında bulunmaktadır (Şekil 2.1). Oda sıcaklığında bulunan bir magnezyum kristalinin atomlarının arasındaki mesafeler hesaplandığında; $a = 0{,}32092\,nm$ ve $c = 0{,}52105\,nm$'dir. Bu parametreleri kullanarak magnezyumun c/a oranını hesapladığımızda, bu değeri 1,6232 olarak bulabiliriz; ki bu değer ideal olan 1,633 değerine çok yakındır [14]. Bunun yanı sıra magnezyum malzemesi iyi bir termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir.



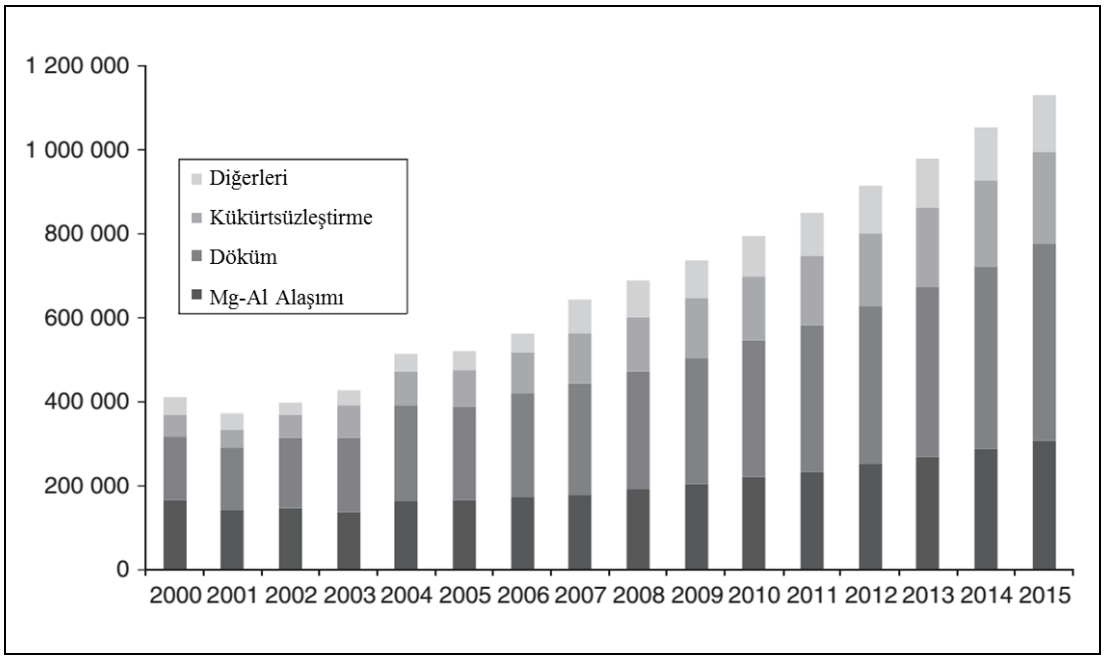
Şekil 2.1: Hegzagonal sıkı paket yapının örnek gösterimi.

Saf magnezyum elementi atmosfer ortamında çok çabuk oksitlenebilen bir malzeme olduğu için korozyon direnci düşüktür. Bu sebepten ötürü mühendislik uygulamalarındaki kullanım potansiyeli sınırlıdır. Ayrıca bilindiği gibi araştırma geliştirme çabalarının çoğu günlük yaşantımızda kullandığımız araç-gereçlere uyarlanabilen malzemeler geliştirmeye yöneliktir. Bu sebepten dolayı, daha yaygın bir çevrede kullanılabilmesi ve mekanik performansındaki etkilerin artırılması için diğer metallerle alaşım oluşturulması ve bazı işlemlere tabi tutularak geliştirilmesi düşünülmüştür.

2.2. Magnezyum Elementinin Alaşımlandırılması ve Etkileri

Magnezyum elementinin eksikliklerini gidermek için ilk olarak yapılan çalışmalar, çeşitli malzemelerle alaşımlandırmak yönünde olmuştur. En yaygın olarak kullanılan alaşım elementleri; alüminyum, çinko, gümüş, toryum, zirkonyum vs. olarak karşımıza çıkmaktadır. Aynı zamanda yüksek sıcaklık uygulamalarında daha yüksek dayanım göstermesi için nadir toprak elementleri ile de alaşımlandırılmıştır. Literatürde, alaşım malzemesi olarak kullanılan her bir malzemenin, magnezyumun hangi özelliklerini iyileştirdiği geniş olarak ele alınmış ve kullanıma en uygun malzemeler geliştirilmiştir. Döküm malzemesi olarak en yaygın kullanılan magnezyum alaşımları Mg-Al-Zn ve eser miktarda Fe, Mn vs. gibi malzemeler ile alaşımlandırılan yeni nesil Mg alaşımlarıdır. Daha önceki bölümlerde altını çizerek vurgulamıştık ki; Mg alaşımlarının teknolojik araştırmalarda çoğunlukla ön plana

çıkmasını sağlayan özelliği hafif olmasıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda çok iyi mekanik performans sergilemektedir. Magnezyumun endüstriyel uygulamalarında, alaşımlandırıldığı zaman mekanik özelliklerini olumlu yönde iyileştirdiği malzemeleri ele alacak olursak; Mg-Al alaşımına çinko eklenmesi, magnezyum ile alüminyumun sünebilirliğini etkilemeden dayanıklı biçimde bağlanmasını sağlar. Ayrıca ağırlıklı olarak Mg-Al içerikli alaşım malzemelerinde, muhteva ettiği $Mg_{17}Al_{12}$ (intermetalik beta fazı) sayesinde malzemelerin gerilme mukavemetinde önemli ölçüde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Mg-Al-Zn alaşımlı malzemelerde beta fazı katot olarak davranmaktadır ve geniş pH aralığında pasif davranış sergilemektedir [15]. Ayrıca literatürde magnezyum alaşımlarının muhteva ettiği Al miktarına bağlı olarak korozyon direncinde iyileşmeler rapor edilmiştir. Örnek olarak Lunder ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; magnezyum alaşımı içerisindeki alüminyum miktarını % 8'e kadar artırdıklarında, Mg alaşımının korozyon direncinin önemli ölçüde iyileştiği tespit edilmiştir [16]. Ayrıca Salman ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir başka çalışmada AZ91 Mg alaşımının anti korozyon özelliğinin, AZ31 Mg alaşımına göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu da Mg alaşımındaki Al miktarına bağlı olarak korozyon direncinin artmasını kanıtlamıştır. Aynı çalışmada; % 3,5'luk NaCl çözeltisinde 5 saat süreyle bekletilen malzemelerin yüzey morfolojisi incelendiğinde, AZ91 Mg alaşımlı malzemenin intermetalik beta fazının, AZ31 Mg alaşımlı malzemeye göre daha fazla olduğu belirlenmiştir [17]. Bunun yanında Mg-Al bazlı alaşımlara az miktarda manganez eklenmesi, malzemelerin NaCl çözeltisi içerisindeki beklemesinden kaynaklanan korozyon etkilerini aza indirerek malzemelerin kullanım ömrünü uzatmıştır [18]. Bilindiği gibi paslanmaz çelik malzemelere bakır ilave edilmesinin sebebi, mekanik dayanımını artırmaktır. Aynı etkiyi magnezyum ile alaşımlandırıldığında da göstermektedir ve malzemelerin dayanıklılığını iyileştirici etki sergilemektedir. Şekil 2.2'de Mg ve alaşımlarının 2000-2015 yılları arasında kullanım alanlarının genişlemesiyle tüketim oranının artmasını gösteren grafiği [19] görmektesiniz.



Şekil 2.2: 2000-2015 yılları arasında magnezyum ve alaşımlarının tüketim grafiği.

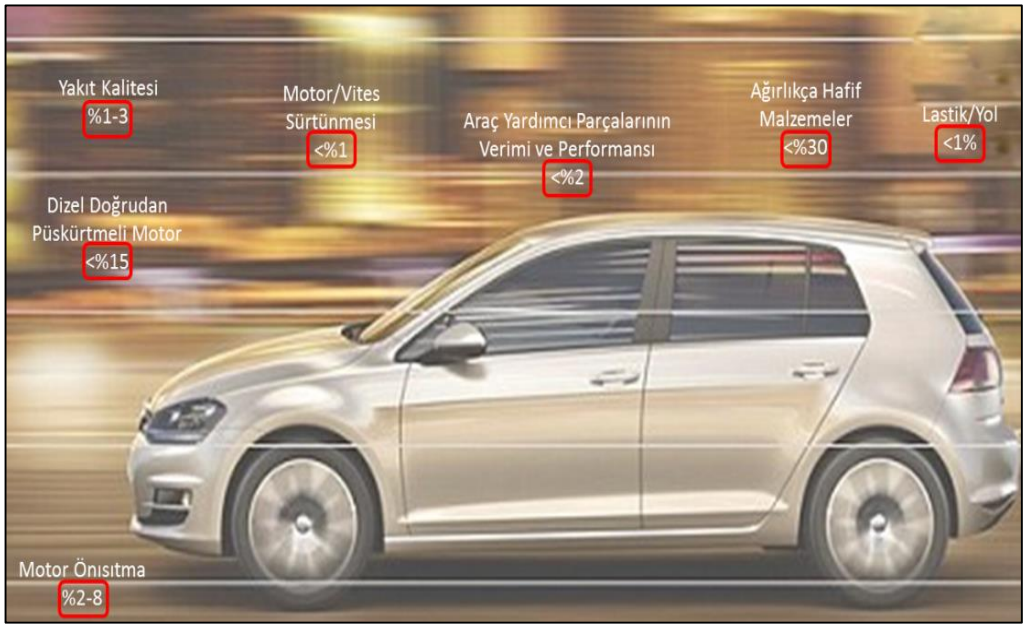
Tüm bu alaşımlandırma çalışmaları neticesinde pek çok yeni tür Mg bazlı alaşım geliştirilmiştir. Tabi bu malzemelerin bir isimlendirme metoduyla gruplandırılması yapılmıştır. Magnezyum alaşımlarının evrensel literatürdeki kaynaklarda gösteriminden kısaca bahsedecek olursak; ilk iki kısımdaki yazım harflerden, sonraki iki kısım rakamlardan oluşmaktadır. Harfsel gösterim, Mg alaşımı içeriğinde bulunan miktarca baskın olan iki malzemenin baş harflerinden oluşur. Rakamsal gösterimde ise bu baskın olarak bulunan iki malzemenin ağırlıkça yüzde miktarını göstermektedir. Bu gösterim American Society for Testing and Material (ASTM) tarafından belirlenmiştir [20]. Bunu bir örnekle açıklayacak olursak; AZ91 Mg alaşımının içerisinde ağırlıkça yaklaşık % 9 miktarında Al, ağırlıkça yaklaşık % 1 miktarında Zn bulunmaktadır. Tabi bu malzemenin içerisinde çok çok az miktarda Mn, Fe, Sn vs. gibi malzemelerde bulunmaktadır ama gösterimde miktarca baskın olarak bulunan iki malzemenin baş harfleri kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında AZ91 Mg alaşımlı malzemelerin üzerinde çalışmalara yoğunlaşılmıştır. Alaşımdaki Al miktarı ne kadar fazla ise hem dayanım ve sertlik, hem de korozyon etkilerinde önemli iyileşmeler gözlendiği için bu malzeme geliştirilmeye değer bulunmuştur.

2.2.1. AZ91 Mg Alaşımı ve Teknolojideki Kullanım Alanları

AZ91 Mg alaşımı içeriğinde çoğunluk olarak ağırlıkça % 9 Al, ağırlıkça % 1 Zn ve ağırlıkça % 0,2-0,3 Mn bulundurmaktadır. Kolay dökülebilir olması, mekanik dayanımı, bu malzemenin ticari olarak çok yaygın kullanılmasının sebeplerindendir.

AZ91 Mg alaşımlı malzemeler günümüzde kullanmaktan vazgeçemediğimiz pek çok alanda karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan en önemli saha olarak otomotiv sektörünü gösterebiliriz. Günümüzde çevreye duyarlı araçların üretilmesindeki hassasiyetin arttığı göz önünde bulundurulduğunda AZ91 Mg alaşımlı malzemelerin önemi anlaşılmaktadır. Çünkü daha önceki bölümlerde ifade ettiğimiz gibi araçların ağırlığındaki azalma doğrudan yakıt tüketiminde de bir tasarruf sağlayacaktır. Mercedes, BMW, Volkswagen gibi büyük otomotiv firmaları; vites kutusu, ön akslar, yakıt tankı gibi parçalarda Mg alaşımlı malzemeler kullandıkları için araştırma-geliştirme bölümlerinde bu malzemelerin geliştirilmesine yönelik projeler geliştirmektedirler [6]. Aşağıda gösterilmekte olan Şekil 2.3'de otomobillerde kullanılan yedek parçalar ve bunların ihtiva ettiği malzemenin türüne göre CO_2 emisyonunun rakamsal gösterimi verilmiştir [21].



Şekil 2.3: Otomobillerdeki mekanik parçaların içerdiği malzemeye göre CO_2 emisyonundaki etkileri.

AZ91 Mg alaşımlı malzemeler sadece otomotiv sektöründe değil, aynı zamanda uçak ve uzay araçlarının dış yüzeylerindeki kaplama malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Uzay araçlarında kullanılan malzemelerin ağırlıkça hafif olması büyük önem arz etmektedir, yakıt tasarrufu başta olmak üzere, yüksek sıcaklıklara dayanımı, ozona maruz kalmaya ve yüksek enerjili parçacıkların çarpmasına dayanım göstermesi gibi pek çok avantajları mevcuttur. Bunların yanında spor malzemelerinde de AZ91 Mg alaşımının kullanıldığını görmekteyiz. Bunlara ek olarak şunları söyleyebiliriz ki; yakın zamanda Nikon markası yeni piyasaya sürdüğü fotoğraf makinelerinin dış yüzeylerini Mg-Al alaşımlı malzemeler kullanarak üretmiştir, böylelikle Mg alaşımlı üst ve arka kısımları sayesinde daha fazla sağlamlık ön plana çıkmıştır. Ayrıca tasarım açısından incelik ve sağlamlık batarya ömrü açısından çok ısınmaya olan direnci günümüz telefon ve bilgisayarlarında da çok önemlidir.

Ayrıca, biyomalzeme biliminde, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni tür malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çabalar harcanmaktadır. Aslında biyomalzemelerin kullanım alanlarına çok eski zamanlarda da rastlamaktayız. Örneğin; altın veya gümüş diş kaplamaları, kemik eklemlerinde kullanılan bakır implantlar eski zamanlardan beri kullanılmaktadır. Daha sonraki zamanlarda bakır iyonunun zehirleyici etkisi bulunmuş ve alternatif malzemeler geliştirilmiştir. Bunlara alternatif olarak geliştirilen malzemenin vücudumuzun farklı bölgelerinin ihtiva ettiği sıvıların pH değeriyle uyumlu olması gerekmektedir. Aynı zamanda günlük aktivitelerimizde kemiklerimiz ve dokular arasındaki bağlarımız bazı gerilmelere maruz kalmaktadır, bundan dolayı geliştirilen malzemenin mekanik özelliklerinin de uyumlu olması gerekmektedir. Gerek mekanik dayanımı, gerekse sıvı içerisindeki anti korozif davranışı AZ91 malzemesini bu alanda da ön plana çıkarmaktadır. Ayrıca AZ91 Mg alaşımının içerisinde bulunan çinko elementi insan vücudu içinde besin öğesi olarak bulunmaktadır [22].

Genellikle AZ91 Mg alaşımı saf halde çok az kullanılmaktadır. Alaşımlandırma esnasında içeriğine belirli miktarlarda Ca, Sr, Sn, Si, Y, Pb malzemeleri ilave edilerek mekanik özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Literatürde yapılan çalışmaların bazıları, AZ91 Mg alaşımı içeriğine bu malzemelerin ilave edilmesiyle çekme-uzama dayanımları, sertlik gibi yapısal özelliklerinde, korozyon ve aşınma dayanımında iyileşmeler tespit etmişlerdir [23-25]. Ancak alüminyum ve çinko bazlı Mg malzemelerini alaşım halinde geliştirmek, bu malzemelerin mekanik özelliklerinde bir takım iyileşmeler meydana getirse de diğer metaller ile temas ettiğinde oluşan korozif

etkileri ortadan kaldıramamıştır [3]. Yapılan araştırmalar neticesinde malzemelerden istenen neticeler alınamayınca, Mg alaşımlı malzemelerin yüzeylerinin farklı malzemeler ile kaplanması yöntemine başvurulmuştur. Çünkü yüksek kaliteli malzemeleri kütlesel olarak bir başka malzeme ile alaşımlandırarak üretmek teknolojik ve ekonomik olarak zordur. Aynı malzemeyi yüzeye kaplayarak bu gibi olumsuzlukların üstesinden gelinebilir.

2.2.2. Mg Alaşımlı Malzemelerini Kaplama Metotları

Yukarıda da bahsettiğimiz gibi malzemelerin yüzeylerine uygulanan işlemler arasında üzerlerine bir başka malzemenin herhangi bir metotla yerleştirilmesiyle elde edilen kaplamalar daha çok tercih edilmektedir. Bu duruma en basit örnek olarak, çevresel etkenlerden korunması amacıyla malzeme yüzeylerinin boyanmasını verebiliriz. Malzemelerin yüzeyleri kaplanırken seçilen kaplama yöntemi, kaplanacak malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleriyle uyumlu olmalıdır. Çünkü her malzemeyi, her yöntemle kaplamak mümkün değildir. Aynı zamanda kaplama yönteminin maliyeti de önemli bir unsurdur. Kaplama yöntemlerinin arasında maliyeti en düşük kaplama metodu olarak elektrokimyasal kaplama tekniğini gösterebiliriz. Bu kaplama yöntemi, temel olarak elektrikli ve elektriksiz kaplama olmak üzere iki çeşittir. Her iki durumda da çözelti içerisinde bulunan metal tuzu, çalışılan yüzeyin metalik formuna indirgenir. Bu yöntemle elde edilen kaplamaların yüzey korozyon özelliklerinde iyileşmeler görülmüştür. Elektrokimyasal kaplama esnasında magnezyum içerikli malzemeler sıvı çözeltilere maruz kaldığından dolayı yüzeyde oksitlenmeler meydana gelmekte ve yapılan kaplamaların kalitesi yüzeylerinde oluşan gözenekli yapılardan dolayı düşük olmaktadır. Birçok araştırmacı tarafından nikel-fosfor ve çinko kaplamaları denenmiş ancak yüzeyde çatlakların oluşması önlenememiştir. Ayrıca kaplama esnasında metal magnezyum ara yüzeyinde bozulmalar meydana gelmiştir [26-28].

Diğer bir kaplama yöntemi, dönüşümlü kaplamadır. Bu kaplama tekniğinde kromat, fosfat ve diğer kimyasal bileşiklerin kaplanmasıyla malzemelerin dış yüzeylerinde elektrokimyasal iyileşmelerin olacağı belirtilmiştir. Dönüşümlü kaplama tekniğinde, altlık malzeme çevresel etkilerden kaynaklanan korozyondan korunur, çünkü kaplanan korozyon önleyici bileşik, çevre ve metal yüzey arasında düşük

çözünürlüklü yalıtkan bir tabaka gibi davranır. Bu kaplama tekniğinin en yaygın kullanılan türü kromat dönüşümlü kaplamadır. Yapısında $Cr(OH)_3$ ihtiva ettiği için Mg alaşımı yüzeyinde korozyona karşı koruyucu bir tabakanın oluşmasını sağlamaktadır [29]. Fakat kaplama malzemesi olarak kullanılan solüsyon için kanserojen bir madde olan altı değerlikli krom iyonu (Cr^{+6}) kullanılmaktadır. Kromat bileşiklerinin kullanımı çevresel tehlike taşıdığından, magnezyum alaşımlı malzemelerin yüzeyine koruyucu tabaka kaplanabilmesi için farklı kaplama tekniklerinin geliştirilmesine yol açmıştır.

Alternatif bir kaplama yöntemi olarak Mg alaşımlarının kaplanması için kullanılan ticari kaplama tekniklerinden en yaygını anotlama yöntemidir. Anotlama yöntemi, metal ve alaşımlarının yüzeylerinde kalın ve kararlı oksit film tabakası oluşturmaya imkân sağlayan elektrolitik bir yöntemdir [30]. Bu kaplama yöntemi, elektrokimyasal kaplama, dönüşümlü kaplama gibi diğer yöntemlere göre daha karmaşık ve kaplama süreci birçok aşamadan meydana geldiği için de oldukça yüksek maliyetli bir yöntemdir.

Bunların yanında Wu ve arkadaşları, fiziksel buhar biriktirme tekniği ile Mg alaşımlı malzeme üzerine Cr kaplamışlar ve yaptıkları çalışmalar neticesinde elde edilen malzemelerin mikro sertlik özelliklerinde iyileşmelerin olduğunu, ancak NaCl solüsyonuna daldırılan malzemelerin, solüsyona maruz kaldığı süre arttıkça yüzeyde galvonik korozyona bağlı oyukların oluştuğu ve yüzeyde paslanmanın meydana geldiği rapor edilmiştir [31].

Bu kaplama tekniklerinin sebep olduğu kısıtlamaların magnetron saçtırma tekniği ile giderileceği öngörülmektedir. Yüzey modifikasyon tekniklerinin birçok çeşidi olmakla beraber magnetron saçtırma tekniği yaygın olarak kullanılan bir fiziksel buharlaştırma yöntemlerinden biridir. Bu teknik basit ve birçok malzemeye uygulanabilen, uygun kaplama parametreleri belirlendiğinde homojen kaplamaların elde edilmesine olanak sağlayan bir tekniktir. Magnetron saçtırma tekniğinin sunduğu; çalışma maliyetindeki ekonomiklik, kaplama esnasındaki işlevsel karmaşanın azlığı, kaplama vakum şartlarında gerçekleştirildiğinden dolayı kaplama esnasında altlık malzemenin havayla veya elektrolitlerle temasının olmaması gibi avantajlar bu kaplama tekniğini Mg alaşımlarını kaplamada cazip hale getirmektedir. Bazı diğer kaplama tekniklerinden farklı olarak düşük alttaş sıcaklıklarında çalışabilmesi, elde edilen film yapılarıyla yüzey arasında mükemmel bağların oluşması ve filmlerin kristalografik düzen göstermesi bu tekniğin avantajlarındandır. Ayrıca magnetron

saçtırma tekniğiyle kaplama işlemi sırasında sıcaklık, film kalınlığı, kaplama oranı ve gazın kimyasal bileşimi gibi kaplama parametrelerinin kolaylıkla değiştirilerek ideal koşullar sağlanıp oldukça kaliteli kaplamaların yapılması mümkündür. Tüm bunların yanında diğer saydığımız kaplama tekniklerine kıyasla çevreye çok az zarar veren bir yöntemdir. Bu teknik kullanılarak yüksek saflıktaki AZ91 Mg alaşımlı malzemelerin yüzeyleri, TiN, CrN, TiAlN, NbN/TiAN, TiN/AlN, CrN/TiCrN gibi çeşitli malzemelerle kaplanmış ve bu kaplamların AZ91D Mg alaşımının mekanik davranışlarında ve korozyon direncinde ne gibi etkiler gösterdiği araştırılmıştır [32-36].

2.2.3. Mg Alaşımları Üzerine Koruyucu Kaplama Olarak Geçiş Metal Nitrür Uygulamaları

Son yıllarda yapılan çalışmalarla birlikte, malzemeler üzerine uygulanan metal nitrür kaplamaların korozyon, aşınma ve dayanım gibi yapısal özelliklerindeki koruyucu karakteristiği ön plana çıkmıştır. Çünkü bazı sert malzemelerin aşınma dayanımı yüksek olurken, kırılganlıkları da o derece yüksek olabilmektedir. Fakat Mg alaşımları gibi yumuşak malzemelerin üzerleri sert malzemelerle kaplanarak iç kısmı yumuşak tutulurken, yüzeyin aşınma direnci artırılmıştır.

Geçiş metal nitrür kaplamalarının; yüksek korozyon ve aşınma direncinin olmasının yanına kimyasal kararlılıklarından mütevellit çekici renklerinin olması, oksitlenmelerden kaynaklı renklerini yitirmemeleri, elektriksel iletkenliklerinin iyi olması, yüksek sıcaklıklarda karalılıklarını korumaları gibi özellikleri bu malzemeleri cazip hale getirmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda, geçiş metal nitrür kaplamaları olarak TiN, ZrN, VN, NbN, TaN, WN gibi kaplamaların ön plana çıktığını söyleyebiliriz. Bu tez çalışmasında TiN, VN kaplamaları üzerine yoğunlaşıldığı için bunları kısaca açıklayalım.

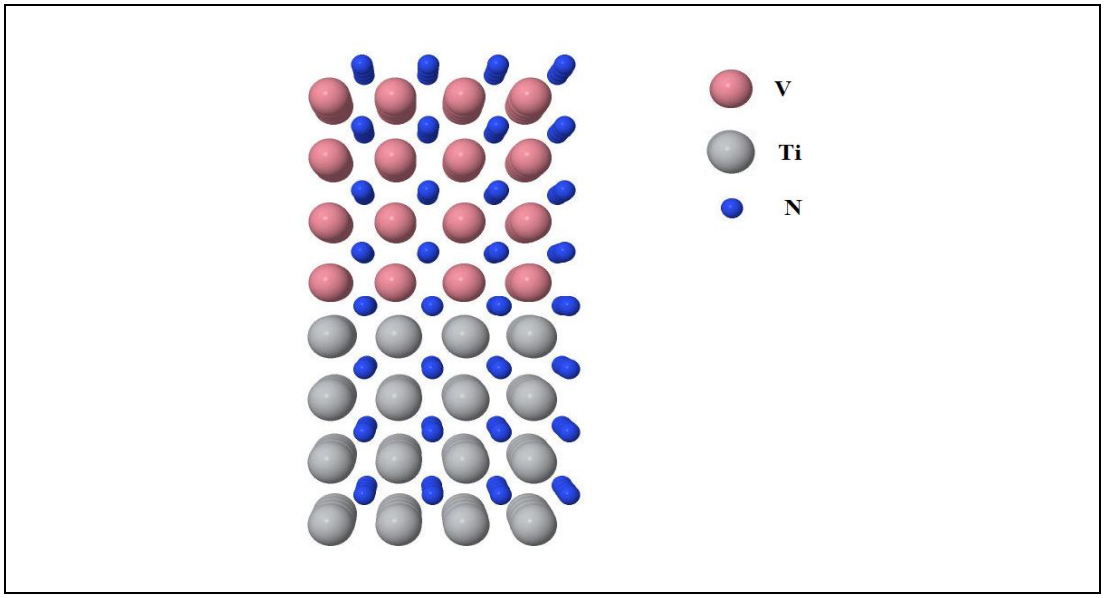
2.2.3.1. Titanyum Nitrür (TiN) ve Vanadyum Nitrür (VN)

Mg alaşımları için, Ti ve TiN kaplamaları yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. TiN malzemesi NaCl kübik kristal yapısına sahiptir. TiN malzemesinin örgü parametresi α_{TiN}=4,24 Å'dır [37]. Saf halde bulunan Ti metalinin kristal yapısındaki

boşluklara, atom yarıçapı daha küçük olan azot atomunun yerleşmesiyle metal nitrür formu oluşur. Kristal yapısındaki atomlar arası mesafelerin azalmasıyla, kimyasal bağ kuvvetleri artacaktır. Bu durum saf Ti ile karşılaştırdığımızda, TiN malzemesinin sertlik özelliğindeki artışı açıklamaktadır.

TiN kaplamalarının sanayide kullanılan kesici aletlerin dayanımını artırdığı pek çok çalışma ile ispatlanmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalarda, AZ91D Mg alaşımı üzerine katodik ark biriktirme yöntemiyle TiN kaplandıktan sonra korozyon direncinin arttığı gözlemlenmiştir [34, 38-40].

Son zamanlardaki çalışmalarda en çok ilgi çeken geçiş metal nitrürlerinden bir diğeri de VN'dir. VN malzemesi NaCl kübik kristal yapısına sahiptir ve örgü parametresi α_{VN}=4,13 Å'dır [41]. 2-9 K aralığında geçiş sıcaklığına sahip bir süper-iletken olması, süper kapasitörlerin elektrodlarında kullanılmasına olanak sağlamıştır. Kimyasal kararlılığı ve mekanik özelliklerindeki avantajlardan dolayı sanayinin pek çok kolunda kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda oluşan kaygan V_2O_5 vanadyum oksit fazı sürtünme etkilerinden oluşan olumsuz şartları en aza indirmiştir. Bu özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıklarda çalışan aletlerde ekstra bir madde kullanmaksızın aşınmaları ortadan kaldırmıştır [42-44].



Şekil 2.4: TiN ve VN çoklu katmanlarının örgü uyumu.

Geçiş metal nitrür kaplamalarının tek kristal yapıda kaplanmasının yanı sıra bunların üçlü sert kaplamaları da endüstride özellikle kesici aletlerin yüzeyindeki

uygulamalarda başarıya ulaşmıştır. TiN ve VN malzemelerinin örgü parametreleri birbirine çok yakın değerlerde olduğu için büyütme sırasında ara yüzeyde meydana gelebilecek gerilim ve stres şekil 2.4'de de görüldüğü gibi çok az olacaktır. Bu da yüksek kalitede filmlerin kaplanmasına olanak sağlayacaktır.

2.2.3.2. Geçiş Metallerinin Üçlü Nitrür olarak ve Çoklu Katman Olarak Kaplaması

Sertlik, adezyon ve korozyon gibi mekanik özellikler açısından üçlü olarak kaplanan malzemelerin daha avantajlı olduğu görülmüştür. Geçiş metallerinin üçlü nitrür formunda kaplanması için, seçilen malzemelerin kristal yapı parametreleri uyumlu olmalıdır.

Saçtırmalı magnetron biriktirme yöntemiyle çeşitli Mg alaşımları üzerine AlN/TiN kaplamaları gerçekleştirilmiş ve en iyi kaplamaların AZ91 alttaş üzerinde olduğu tespit edilmiştir [45]. Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada AZ91 alttaş üzerine multi ark iyon kaplama yöntemiyle sırasıyla TiN ve $Ti_{70}Al_{30}N$ kaplanmıştır. Yapılan analizler neticesinde kaplamaların sertlik değerlerinin alttaş malzemeye göre iki kat fazla olduğu rapor edilmiştir. Aynı çalışmada elde edilen kaplamalar ile sürtünme katsayısında azalma olduğu ortaya konularak, kaplamaların mekanik özelliklerinde meydana getirdiği iyileşmeler vurgulanmıştır [34]. Wei ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada AZ31 Mg alaşımı üzerine TiAlN kaplanmış ve saf AZ31'e göre kaplanmış malzemelerin sertlik değerlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Bu artışın sebebi, yüzeyde oluşan Al_2O_3 fazından ya da aşınma direncindeki iyileşmeden kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Ayrıca yüzeyde oluşan alüminyum oksit tabakasının korozyona karşı koruyucu özellik gösterdiği söylenmiştir [46].

Yüksek sertlik, yüksek tokluk, malzemelerin yapışabilirliliğinin yüksek olması gibi çok yönlü özelliklerin bir arada bulunmasının çok katmanlı yapıların kaplanmasıyla mümkün olabileceği düşünülmüştür. Çok katmanlı yapılarda ara tabakaların türleri, katman sayısı, kaplanacak olan malzemenin alttaş ile ve diğer kaplanacak malzeme ile uyumu iyi belirlenerek optimum parametrelerin belirlenmesi önemlidir. TiN/CrN çok katmanlı kaplamaların, tek tabaka kaplamalarına göre daha iyi korozyon koruması gösterdiği tespit edilmiştir [47]. Başka bir çalışmada Altun ve arkadaşları, DC magnetron saçtırma yöntemiyle AlN(AlN+AlN+AlN) ve AlN/TiN

çoklu katman kaplamalarının mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan analizler neticesinde, çok katmanlı kaplamaların malzemelerin korozyon direncini artırdığı belirlenmiştir. Kaplama sonrasında kaplama yüzeyinde meydana gelen çatlaklar, delikler gibi yüzey kusurlarının kaplama yönteminden ya da alttaştan kaynaklandığı ve bu durumun koruyucu korozyon tabakasını olumsuz etkilediği belirtilmiştir [48]. Saoula ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada RF magnetron saçtırma yöntemiyle Si alttaş üzerine kaplama esnasında farklı bias voltajı uygulayarak Ti/TiN çoklu katman kaplanmış ve kaplamaların sertlik değerlerinde artış rapor edilmiştir [49]. Bu çalışmada aynı zamanda kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün azaltılmasıyla sertlik değerinde artış olduğu belirtilmiştir. Miao ve arkadaşaları yaptıkları çalışmada ark-glow plazma kaplama yöntemiyle 12 katmanlı CrN/TiN çoklu tabakalar kaplamışlardır. Toplam kaplama kalınlığı 12 µm'dir. Bu çalışmada katman sayısına bağlı olarak, kaplamaların mekanik özelliklerinde iyileşmeler meydana geldiği belirtilmiştir. Yapılan kaplamaların aşınma direnci belirlenmiş ve AZ91 malzemesinden fazla olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca % 5'lik NaCl çözeltisinde 64 saat bekletilmek suretiyle korozyon direnci ölçülmüş ve saf metale göre 16 kat daha korozyona dayanıklı olduğu tespit edilmiştir [50]. Caicedo ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada AISI 1045 çeliğin üzerine TiN/TiAlN çoklu katman kaplanmış ve katman sayısının artırılmasına bağlı olarak korozyon korumasının arttığı gözlemlenmiştir [51]. Çelik üzerine gerçekleştirilen TiN/VN çok katmanlı kaplamalarında korozyon direncindeki artışın yanı sıra kalınlığa bağlı olarak sertlik mukavemetinin de arttığı rapor edilmiştir. Subramanian ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, çelik üzerine DC magnetron saçtırma yöntemiyle TiN/VN çoklu katman tabakaları kaplanmış ve potansiyometre ile tafel eğrileri analiz edildiğinde tek katmanlı TiN ve VN kaplamalarına kıyasla TiN/VN çoklu katman kaplamalarının daha yüksek korozyon direnci gösterdiği belirtilmiştir [52].

Bu tez çalışması kapsamında AZ91 Mg alaşımının üzerine TiN, TiN/VN, (Ti,V)N, $Ti_xV_{1-x}N$/VN kaplamaları magnetron saçtırma yöntemi ile büyütülmüş ve elde edilen malzemelerin yapısal karakterizasyonları incelenmiştir. Geniş bir literatür taramasından sonra AZ91 Mg alaşımı üzerine $Ti_xV_{1-x}N$/VN çoklu katman kaplamalarının ilk defa bu tez kapsamında yapıldığı ortaya çıkmıştır.

3. UYGULANAN DENEYSEL TEKNİKLER

3.1. Korozyon Teorisi

Ekonomik olarak gelişmiş ülkelerin son derece önem verdiği konulardan biri de korozyon etkilerinin vermiş olduğu zararları en aza indirerek ülke ekonomilerine katkıda bulunmaktır. Son yıllarda yapılan istatistiklere göre, korozyon etkilerinin Amerika Birleşik Devletleri'ne olan maliyeti yaklaşık 276 milyar dolar olarak açıklanmıştır [53]. Bu durum, otomotiv, uçak ve uzay sanayi gibi devletlerin önemli sanayi kuruluşlarında kullanılan parçaların kaliteleştirme süreci için büyük önem taşımaktadır. Magnezyum ve alaşımlarının korozyon özelliklerinin iyileştirilmesinde dünya çapında bir farkındalığın olduğunu söyleyebiliriz. Kuzey Amerika otomotiv endüstrisi, 2025'e gelindiğinde sera gazı emisyonunu 163 g/mil değerine kadar azaltmayı hedeflemiştir. Böylelikle 100 km'de 4,5 litre yakıt tasarrufu sağlayabileceklerini öngörmüşlerdir [54].

En basit olarak korozyon, metal ve alaşımlı malzemelerin bulunduğu ortamlardaki diğer metal ve alaşımlı malzemeler ile kimyasal, biyokimyasal ve elektrokimyasal olarak etkileşmelerinden kaynaklanan bozulmalar olarak tanımlanır. Korozif ortamlar; nem, oksijen, organik ve inorganik asitler, yüksek basınç, sıcaklık ve klorid ihtiva eden ortamlardır. Bütün metaller doğada mineral olarak bulundukları hale yani daha düşük serbest enerjili hale dönüşmek isterler. Korozif bir ortama maruz kalan metaller, oksitler, hidroksitler, tuzlar ve karbonatlar gibi termodinamik olarak daha kararlı bileşiklere dönüşme eğilimindedir.

Korozyon etkileşmelerini; kimyasal, elektrokimyasal ve biyokimyasal olarak sınıflandırmak mümkündür [55]. Kimyasal korozyon etkileşmesi, reaktif parçacıkların ortamda bulunan transfer elektronları ile etkileşmeye girmesiyle meydana gelmektedir. Termodinamik olarak, reaksiyon iç enerjinin aktivasyon enerjisine oranı şeklinde yönetilir. Bu türe örnek olarak, metallerin iletken olmayan organik bileşiklerle etkileşimi sonucu oluşan korozyonunu ya da agresif gaz ortamlarında oluşan yüksek sıcaklık korozyonlarını verebiliriz.

Son yıllarda tıp alanında yapılan gelişmelerle, vücudumuza yerleştirilen stentlerin veya çeşitli biyomalzemelerin yerleştirildikleri ortamlara uyum sağlaması açısından hem malzemelerin içeriği hem de korozif dayanımı da göz önünde

bulundurularak malzemeler geliştirilmiştir. Sülfit, organik ve inorganik asit üreten mikrobiyal işlemler, direk metallerin oksitlenmesine sebep olabilir. Durgun sular, vücut sıvıları ve toprak biyokimyasal korozyona fazlasıyla zemin hazırlayan ortamlardır.

Elektrokimyasal korozyon, elektrolitik yani sıvı ortamlarda meydana gelen bozunmalardır. Korozyon tepkimelerinin elektrokimyasal olarak gerçekleşmesi için; potansiyel farkı, anot ve katot arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletim yolu koşullarının gerçekleşmesi gerekir. Elektrokimyasal korozyon kısmi olarak anodik (metallerin oksidasyonu ve çözülmesi) ve katodik (suyun, hidrojen veya oksijen gazının indirgenmesi) korozyon olmak üzere iki şekilde incelemek mümkündür. Korozyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi ve kinetik özellikleri, kimyasal tepkimeye giren malzemelerin kimyasal potansiyeli, sıcaklığı gibi özelliklerine bağlıdır [55].

3.1.1. Magnezyum ve Alaşımlarında Oluşan Elektrokimyasal Korozyon Mekanizması

Magnezyum alaşımlarındaki korozyon mekanizması, diğer mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerin korozyon mekanizmasından farklıdır. Saf Mg elementinde ve Mg alaşımlarında meydana gelen korozyon reaksiyonlarını aşağıdaki eşitliklerle ifade edebiliriz;

$$Mg + 2H^{+} \rightarrow Mg^{2+} + H_2 \qquad \text{(asitli ortamlarda)} \qquad (3.1)$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg^{2+} + H_2 + 2OH \qquad \text{(doğal veya bazik ortamlarda)} \qquad (3.2)$$

Reaksiyon (3.1) ve (3.2)'de görüldüğü gibi bir Mg atomunun bozunmasıyla bir hidrogen gaz molekülü açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan hidrojen gaz molekülü, korozyona uğrayan magnezyumun ağırlık kaybı ile doğru orantılıdır. Elektrokimyasal reaksiyonların, anodik ve katodik reaksiyon olmak üzere iki reaksiyon türünden meydana geldiğini söylemiştik, katodik reaksiyonu;

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2 \qquad \text{(asidik ortamda)} \qquad (3.3)$$

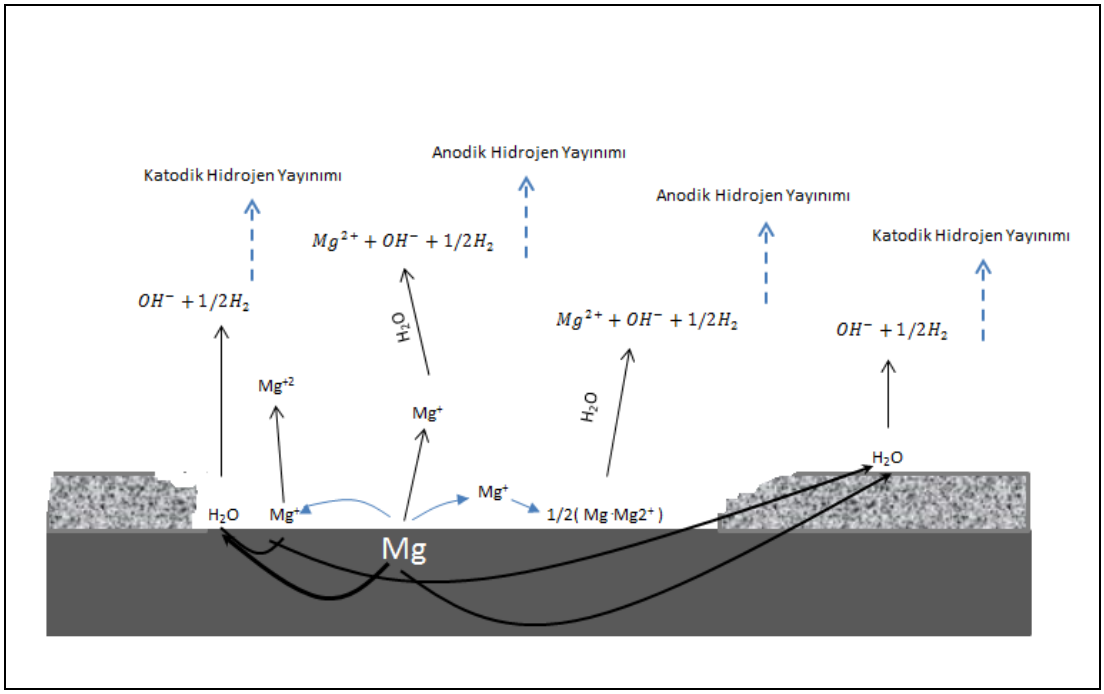
$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \text{(doğal veya bazik ortamda)} \qquad (3.4)$$

(3.3) ve (3.4) eşitlikleriyle yazabiliriz. Anodik reaksiyonu;

$$Mg + \left[\frac{1}{(1+y)}\right] H^+ \rightarrow Mg^{2+} + \left[\frac{1}{(2+2y)}\right] H_2 + \left[\frac{(1+2y)}{(1+y)}\right] e \qquad \text{(asidik ortamda)} \qquad (3.5)$$

$$Mg + \left[\frac{1}{(1+y)}\right] H_2O \rightarrow Mg^{2+} + \left[\frac{1}{(1+y)}\right] OH^- + \left[\frac{1}{(2+2y)}\right] H_2 + \left[\frac{(1+2y)}{(1+y)}\right] e \qquad \text{(doğal ve bazik ortamlarda)} \qquad (3.6)$$

verilen bu (3.5) ve (3.6) eşitliklerindeki y, aşırı hidrojen üretimi reaksiyonlarındaki anodik reaksiyonların oranıdır. Genellikle anodik reaksiyon, film kaplı olmayan bölgelerde meydana gelirken katodik reaksiyon hem film kaplı hem de film kaplanmamış bölgelerde meydana gelir. Bu reaksiyonların tamamı şekil 3.1'de gösterilmektedir [56].



Şekil 3.1: Mg malzemesinin korozyonu esnasında gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonların şematik gösterimi.

Korozyon sırasında birden çok yükseltgenme ve birden çok indirgenme tepkimesi olabilir. Bir metal korozyona uğradığında, kendi iyonları ayrışır ve çözeltiye

geçebilir. Ama önemli olan korozyon sırasında birden çok indirgenme tepkimesinin gerçekleşebilmesidir. Yükseltgenme hızının indirgenme hızına eşit olması gerektiğinden, toplam indirgenme hızındaki artış yükseltgenme hızını da artıracaktır. Bundan dolayı çözünmüş oksijen içeren asit çözeltileri, havasız asit çözeltilerinden daha koroziftir. Bir metal ne derece aktif ise, yani iyon haline geçme isteği ne derece yüksek ise metalin korozyona uğraması da o derece fazla olacaktır. Standart elektrot potansiyelleri metalin korozif aktifliği hakkında bilgi içerebilir. Her metal kendi iyonlarının 1 molar çözeltisi içerisine daldırıldığında 25 ºC sıcaklıkta ölçülen potansiyel değerine, o malzeme için standart elektrot potansiyel değeri diyebiliriz. Bu bilginin elde edilmesi, elektrodun oksidasyon reaksiyonunu belirlemede önemli bir parametredir. Ölçüm sonucundaki potansiyel değeri ne kadar yüksek olursa, malzemenin korozyona eğilimi o derece fazla olacaktır.

Daha önceki bölümde, magnezyum malzemesinin mühendislik uygulamalardaki kullanım sahasını genişletmek adına alaşımlandırıldığından bahsetmiştik. Mg alaşımlı malzemelerde, soy bileşenler (çelik gibi) ile metal bazlı bileşenlerin birbirlerine temas ettiği noktalarda potansiyel farkı oluşmaktadır. Magnezyum ve alaşımlarının korozif ortamlara maruz kalmasıyla, elektrolitik hücrenin anodundan katoduna doğru iyon transferinden dolayı galvonik korozyon meydana gelmektedir.

Magnezyum ve alaşımlarında meydana gelen korozyon türlerini ele alacak olursak; çukurcuk korozyonu, çatlak korozyonu, taneler arası korozyon, gerilmelerden kaynaklı kusurlar arasında oluşan korozyon ve galvonik korozyon gibi türlerinin mevcut olduğunu söyleyebiliriz. Bu korozyon türlerini kısaca ele alalım.

3.1.2. Galvonik Korozyon

Mg/Mg^{2+}'nın standart denge potansiyel değeri yaklaşık -2,4 V değerindedir. Mg ve alaşımlarının doğal sulu ortamdaki açık devre potansiyel değeri ise yaklaşık -1,5 V değerindedir. Bunun anlamı, Mg alaşımları daima, diğer metallerle kontağa maruz kaldığında anod olarak davranış gösterecektir.

Teorik olarak galvonik korozyon oranını aşağıdaki eşitlik (3.7) ile gösterebiliriz;

$$i_g = \frac{(E_c - E_a)}{(R_a + R_c + R_s + R_m)} \tag{3.7}$$

Eşitlikteki E_c ve E_a elektrolitin katot ve anodunun açık devre (korozyon) potansiyelini R_a ve R_c katot ve anodun direncini R_s ve R_m katot ve anod arasındaki solüsyon ve elektronik direnci ifade eder. i_g galvonik korozyonu belirlemedeki ilk kritik değişken, anot ile katot arasındaki potansiyel farkıdır $(E_c - E_a)$. Magnezyum alaşımlarındaki korozyon mekanizması, diğer mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerin korozyon mekanizmasından farklıdır. Düşük katodik polarizasyona sahip metaller, Mg alaşımlarının korozyon direncini ciddi oranda düşürecektir. Fe, Co, Ni, Cu, W, Ag ve Au metaller Mg alaşımlarından daha düşük katodik polarizasyon direncine sahip oldukları için Mg alaşımlı malzemeler bu tür malzemeyle herhangi bir teknikle bir araya getirildiğinde korozyon hızı artacaktır [56].

Eşitlik (3.7)'deki R_m, galvonik korozyon akımını önemli bir şekilde etkileyebilir. Eğer bu değer yeterince büyük bir değere ulaşırsa (ki bu ancak anodla katot arasını yalıtkan bir madde ile ayırmayla mümkün olabilir) galvonik korozyon durdurulabilir. Ancak ne yazık ki, anot ve katot elektriksel olarak iletkendir. Bu yüzden çoğu deneysel çalışmalarda R_m=0 olarak kabul edilir.

3.1.3. Çatlak Korozyonu

Magnezyum alaşımlı malzemelerin yüzeylerinde, kullanıldıkları alanlara göre çamur, nem ve diğer kirliliklerden dolayı küçük çatlar oluşabilmektedir. Bu çatlaklardan içeri sızan sulu elektrolit sayesinde çözünen elementler serbest kalır ve böylece malzemelerin kompozisyonu değişir. Bu tür korozyonlar çok yavaş ilerlemektedir ama bu kusuru elimine etmek oldukça önemlidir. Böylelikle araçların dayanıklılığını uzun süre artırmak mümkün olacaktır. Bu korozyon türü, saf magnezyumdan ziyade daha çok alaşımlandırılmış magnezyum malzemelerinde görülmektedir. Alüminyum ile alaşımlandırılmış magnezyum metalinin içeriğindeki Al miktarı arttıkça korozyon çatlamasına karşı duyarlılığının arttığı tespit edilmiştir. Bunun sebebinin, alaşımlandırma esnasında oluşan ikincil β fazlarından kaynaklandığı belirtilmiştir.

3.1.4. Çukurcuk Korozyonu

Çukurcuklar, metal ve alaşımları içerisinde bölgesel olarak meydana gelen delikler şeklinde tanımlanabilir. Bölgesel korozyonun en zarar veren türlerinden biridir. Çukurcuklar, küçük oyuklar şeklindedir, derinliği ise ya yüzey çapına eşit veya daha büyüktür. Metallerin içerisinde oluşan çukurcuk korozyonunun bir kısım etkisi elektrolitin oksidasyon ve asitlik konsantrasyonu, sıcaklık gibi çevresel etkiler ile azaltılabilir. Yüzeyde oluşan oyuklar, elektrolitin klorid konsantrasyonu ile logaritmik olarak orantılıdır. Bu korozyon türünün başlaması için, demir III veya bakır halojenleri gibi yükseltgenmiş metal iyonları elektron alıcı gibi davranır ve korozyon sürecini başlatmak ve yaymak için oksijene ihtiyaç duymazlar.

3.1.5. İpliksi Korozyon

Bu korozyon türü genellikle magnezyum alaşımları üzerine kaplanan koruyucu filmlerin altında gerçekleşmektedir. AZ91 Mg alaşımlarının yüzeyine uygulanan yüksek dirençli oksit kaplamalarında doğal olarak meydana geldiği görülmüştür. Bu korozyon türünü etkileyen başlıca faktörlerin; sıcaklık, malzemenin yapısı ve mikrogalvonik hücrenin polarizasyonu olduğunu söyleyebiliriz.

3.1.6. Korozyon Oranının Belirlenmesi

Elektrokimyasal korozyon teknikleri ile yapı endüstrisinde kullanılan veya üretilen malzemelerin çalışma ömrünü belirlemek mümkündür. Böylelikle bu endüstrideki firmaların müşterilerine, sattıkları ürünlerin hizmet süreleri hakkında doğru bilgiler vermeleri de mümkün olmaktadır. Doğru akım elektrokimyasal metotlarını; lineer polarizasyon tekniği, Tafel eğimi belirlenmesi ve zamana bağlı olarak açık devre potansiyeli belirleme olarak üç şekilde inceleyebiliriz. Alternatif akım elektrokimyasal tekniği olan elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile korozyon esnasında zamanın fonksiyonu olarak polarizasyon direnç yükü belirlenebilir.

Lineer polarizasyon ölçümleri ile, 10-20 mV potansiyel aralığında zamana bağlı ölçüm yapılarak denge potansiyeli belirlenir. Elde edilen doğrunun eğimi, dE/di,

polarizasyon direncini verir. Korozyon akımı ise, anodik ve katodik tafel eğiminin değeri olarak bilinen Stern-Geary eşitliği ile hesaplanabilir. Potansiyelin akıma oranını, Ohm kanunundaki direnç ile belirlemek mümkündür. Bu R_p değeri, polarizasyon direnci veya yük transfer direnci olarak tanımlanır.

$$R_p = \frac{RT}{\eta F} x \frac{1}{i^o} \tag{3.8}$$

Stern-Geary eşitliği ile korozyon akımını hesaplayabiliriz.

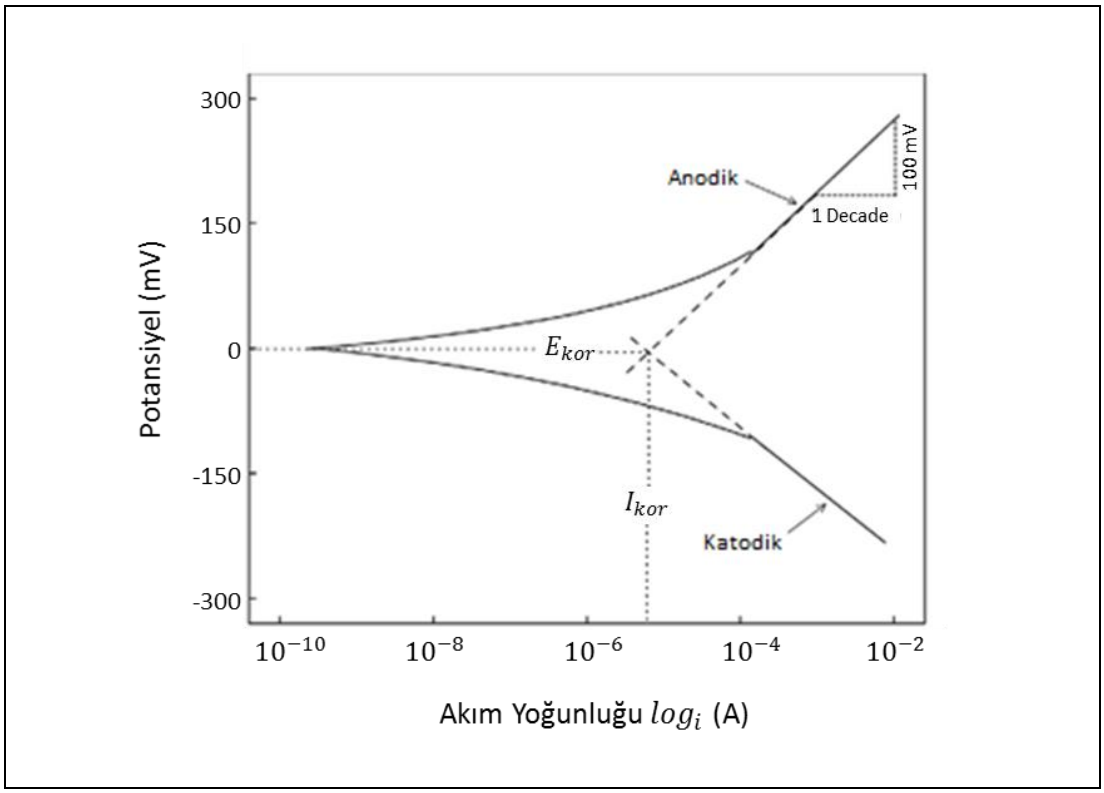
$$I_{kor} = \frac{b_c b_a}{2.3(b_c + b_a)} x \frac{1}{R_p} \tag{3.9}$$

(3.9)'daki eşitlikte R_p, polarizasyon direnci; b_c ve b_a sırasıyla katodik ve anodik tafel sabitidir. Faraday kanunu ile akım direk olarak kütle cinsinden belirlenebilir. Bu durumda bir elektrolitten elektrik akımı geçirildiğinde, çözünerek serbest hale geçen madde miktarı elektrik miktarı ile orantılıdır. Böylelikle korozyon akımının korozyona maruz kalan alana oranı bize toplam korozyon oranını verecektir. Yani yılda ne kadar korozyon gerçekleştiği bu şekilde hesaplanabilir.

$$Korozyon\ (cm/s) = \frac{I_{kor}}{d.F.A} \tag{3.10}$$

(3.10)'daki eşitlikte verilen I_{kor}, korozyon akımı; d, korozif solüsyon içerisindeki korozyona uğramış bölgenin yoğunluğu; F, Faraday Sabiti; A, korozyona uğrayan alanı vermektedir [57].

Şekil 3.2'de de gösterildiği gibi, anodik ve katodik Tafel polarizasyon eğrileri ile korozyon potansiyelini ve böylelikle korozyon oranını tahmin etmek mümkündür. Korozyon potansiyelinde, katodik reaksiyon oranı metal çözünme oranına eşittir. Bu durum aynı zamanda akım yoğunluğu ile de bağlantılıdır. Eşitlik (3.9)'da verilen Tafel sabitleri, Tafel eğrisinin anodik ve katodik verilerin doğrusal kısmından hesaplanır [57].



Şekil 3.2: Korozyon reaksiyonu sonucu, korozyon akımı-potansiyeli grafiği.

Şekil 3.2'de görüldüğü üzere, korozyona uğrayan elektrodun potansiyeli pozitif yönde ve katodik reaksiyonun potansiyel değeri de negatif yönde değişerek dengeye gelmektedir. Denge halinde bulunan bu tür bir elektroda dışarıdan bir güç kaynağı ile akım uygulandığında elektrot potansiyelinde bir takım değişiklikler meydana gelecektir. Anodik ve katodik reaksiyonların birbirlerine eşit olduğu duruma denge hali denmektedir. Bu durumdayken devreden bir akım geçmez. Eğer dışardan ekstra bir akım uygulanırsa, uygulanan akımın türüne göre anodik ya da katodik yönde bir elektrot potansiyeli oluşacaktır.

Şekil 3.3: GTÜ Malzeme Mühendisliği laboratuvarındaki VoltaLab PGZ402 model potansiyometre cihazı ve test hücresi.

Bu tez çalışma kapsamında, elde edilen kaplama malzemelerinin korozyon direncini belirlemek için GTÜ Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan VoltaLab PGZ402 model potansiyometre cihazı ve test hücresi kullanılmıştır. VoltaLab PGZ402 model potansiyometre test sistemine ait deney düzeneğinin resmi şekil 3.3'de verilmiştir.

3.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri

Gelişmiş optiksel özellikleri, dekoratif olarak kullanılabilmesi, istenen doğrultuda termal veya elektriksel iletkenlik göstermesi, hacim malzemesine göre maliyetindeki azlık gibi avantajlarından dolayı ince film kaplamaları artık günümüz teknolojisinde çokça kullanılmaktadır. Çeşitli malzemelerin yüzeylerinin, onlarla uyumlu malzemeler ile kaplanması için pek çok kaplama metodu mevcuttur. Bu yöntemlerden en temel olanlarının, vakum teknolojisinin gelişmesiyle birlikte ortaya çıkan "Fiziksel Buhar Kaplama (PVD)" ve "Kimyasal Buhar Kaplama (CVD)" olduğunu söylemek mümkündür. Sert kaplama olarak kullanılan malzemelerin çoğu yüksek erime sıcaklığına sahiptir ve bu malzemeleri atmosfer ortamında eritmek mümkün değildir. Ancak düşük basınç ortamında bu tür malzemelerin erime sıcaklık değerlerinin düşmesinden dolayı buharlaşma sıcaklığı da düşmektedir. Böylelikle hemen hemen bütün malzemelerin kaplanması mümkün kılınmıştır.

PVD ve CVD tekniklerini bazı yönleriyle karşılaştırırsak eğer;

- PVD yöntemi genellikle düşük sıcaklık kaplamalarında uygulanan bir kaplama yöntemidir. CVD yönteminde ise işlemler sırasında kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi için çok yüksek sıcaklıklara (>1000 ºC) ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebepten ötürü, CVD yöntemi ile kaplama yapabilmek için erime sıcaklığı düşük olan alttaş malzemeleri kullanılamaz.
- CVD yönteminde kullanılan gazlar çoğu zaman çevre için zararlı olabilmektedir. Fakat PVD yönteminde kullanılan gazlar için bu durum farklıdır.
- CVD yöntemiyle ile gerçekleştirilen kaplamaların yüzeyi, kaplama bileşenlerinin gaz halinde bulunmasından mütevellit homojen olabilmektedir. Fakat PVD yöntemiyle yapılan işlemlerde kaplama yapılacak hedef malzeme katı bir kaynaktan buharlaştırılarak alttaşa yönlendirildiği için alttaş malzeme ile hedef malzemenin birbirine bakan yönlerinde kaplama olmaktadır. Bu yüzden PVD yöntemlerinde homojen bir kaplama yüzeyi elde edebilmek için alttaş malzeme belli aralıklarla döndürme işlemine maruz bırakılmalıdır.

3.2.1 Kimyasal Buhar Kaplama (CVD) Yöntemi

En geniş manasıyla kimyasal buhar kaplama yöntemi, kaplanacak hedef malzemelerinin ortamda oluşturulan buhar fazlarının kimyasal olarak reaksiyona girerek alttaş malzemenin yüzeyine ince film olarak kaplanması şeklinde tanımlanabilir. CVD yöntemiyle yapılan kaplamaların sürecini adım adım ele alacak olursak; kimyasal olarak tepkimeye girmiş gazlar kaplanacak olan alttaşın yüzeyine yönlendirilir, alttaş yüzeyine atomların tutunması, heterojen yüzey reaksiyonları alttaş yüzeyi ile katalize edilir, büyüme yönüne bağlı olarak atomların alttaş yüzeyine yayılması, alttaşın yüzeyine malzemenin büyümesi veya atomların kümelenmesi, tepkime sonucu yüzeye tutunmayan atomların yüzeyden uzaklaşması şeklinde sıralayabiliriz.

$$Kaplama\ Oranı \propto \exp(\frac{E_A}{RT}) \tag{3.11}$$

Eşitlik (3.11)'de verilen E_A, reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisini, R gaz sabiti ve T sıcaklığı temsil etmektedir [58]. Çok yüksek sıcaklıklara gidildikçe, kaplama hızı sıcaklıktan bağımsız olur ve sınır tabakasıyla kaplama yüzeyi boyunca gerçekleşen reaksiyonun kütle transferi etkin hale gelir.

Bu tez çalışmasında PVD teknikleri kullanıldığı için, CVD tekniğinin alt birim dalları olarak sınıflandırılan kaplama teknikleri detaylandırılmayacaktır.

3.2.2. Fiziksel Buhar Kaplama (PVD) Yöntemi

Günümüz yüzey mühendisliği uygulamalarında çokça tercih edilen bir kaplama yöntemidir. Fiziksel buhar kaplama yöntemi; katı haldeki hedef malzemesinin buharlaştırılarak, atom ve moleküllerine ayrıştırılması ve bu buhar fazının düşük basınçlı gaz ortamında ya da vakum ortamında alttaş yüzeyine yönlendirilmesi ve orada yoğunlaştırılması şeklinde gerçekleşen bir atomik kaplama sürecidir. Bu kaplama yöntemi ile bir kaç nanometreden 1000 nm'ye kadar kalınlıklarda kaplama yapılabilmektedir. Yani genel olarak PVD tekniklerinde kaplama oranının saniyede 1-10 nm olduğunu söyleyebiliriz. Bu kaplama kalınlığını, çoklu katmanlar halinde kaplama yaparak artırmak mümkündür. En bilinen fiziksel buhar kaplama (PVD) yöntemleri arasında; iyon kaplama, termal buharlaştırma ve magnetron sıçratma yöntemleri bulunmaktadır. Bütün PVD yöntemleri ya düşük basınç ortamında ya da vakum ortamında yürütülmektedir. Düşük basınçlı vakum ortamını elde etmek için temel bir takım malzemelere ihtiyaç vardır. En temel haliyle bu malzemeler vakum odası (chamber) ve vakum odasının içini düşük basınç değerlerinde tutabilmek için pompalama sistemleridir. Bunlara ek olarak PVD yöntemlerinde, kaplamalar gaz ortamında gerçekleşeceği için, gaz enjeksiyon sistemi ve örneklerin taşınmasını sağlayan örnek transfer sistemi vardır.

3.2.2.1. Termal Buharlaştırma Yöntemi

Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biri olan termal kaplama yöntemi ile alttaş ile hedef malzeme arasındaki boşlukta bulunan gaz molekülleri ile termal olarak buharlaştırılmış malzeme ya hiç ya da çok az çarpışmaya uğrayarak alttaşa yönlendirilir. Hedef malzemeleri buharlaştırmak için yüksek enerjili elektron kaynağı

(e-beam) ya da hedef malzemenin bulunduğu potanın çevresindeki Tungsten tel gibi malzemeden akım geçirilmek suretiyle termal olarak ısıtılması gerekmektedir. Bu kaplama yöntemiyle, gelişmiş optiksel özellik gösteren kaplamalar, elektriksel olarak iletkenliği yüksek ve dekoratif kaplamalar yapılmaktadır.

3.2.2.2. İyon Kaplama (Ion Planting) Yöntemi

Bu yöntem literatürde, iyon buhar kaplama şeklinde de karşımıza çıkabilir. Bu kaplama yöntemi, atomik boyuttaki enerjik parçacıkların yüzeye bombardıman edilmesiyle gerçekleşen bir kaplama yöntemidir. İyon kaplama genellikle plazma ortamında gerçekleşen bir süreçtir. Bu kaplama tekniği ile yüksek yoğunluğa sahip koruyucu kaplamalar, sert kaplamalar yapmak mümkündür.

3.2.2.3. Magnetron Saçtırma (Sputtering) Yöntemi

Magnetron sıçratma yöntemi, yüksek enerjili parçacıklar vasıtasıyla herhangi bir katı hedef malzemesinin yüzeyinin sisteme gönderilen asal gaz ile iyonlaştırılarak elde edilen parçacıklarla bombardıman edilmesi ve bu malzemenin buhar fazına geçirilmesi suretiyle malzemelerin alttaşa yönlendirilmesi şeklinde gerçekleşen bir kaplama yöntemidir. Temelde bombardıman eden gaz enerjik atomlarından, hedef malzemesinin yüzeyinde bulunan atomlara bir momentum aktarımı söz konusudur. Plazma ortamında iyon bombardımanı neticesinde hedef malzemesinin yüzeyinden yayınlanan ikincil elektronlar plazma ortamının devamlılığını sağlamak açısından büyük önem taşırlar. Diğer PVD yöntemleri gibi magnetron saçtırma yöntemi de vakum ortamında veya düşük basınç ortamında gerçekleşir. Düşük basınç ortamında gerçekleşmesi, ortamda bulunan parçacıkların çarpışmaları arasındaki ortalama serbest yol değerinin fazla olmasını sağlar. Yani gaz ortamında bulunan bir parçacığın iki ardışık çarpışması arasındaki geçen mesafenin uzunluğu, parçacıkların çapını belirler. Böylelikle birim hacim başına düşen parçacık miktarını belirleyip, kaplama oranını hesaplayabiliriz. Ayrıca düşük basınçlı gaz ortamı, kaplama esnasında oluşabilecek kirliliklerin en aza indirgenmesine olanak sağlayacaktır.

Vakum ortamında bulunan atom veya moleküllerin, yüksek enerjili elektronlar ile çarpışması neticesinde atom veya moleküller bir elektronlarını kaybedebilir. Bir elektronlarını kaybetmiş atom veya moleküller pozitif iyon formuna geçmiş olurlar.

$$Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^- \tag{3.12}$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^+ + 2e^- \tag{3.13}$$

Bundan yola çıkarak atom veya moleküllerin iyonlaşma miktarı ortamdaki elektron yoğunluğu ile doğru orantılıdır [59].

Plazma ortamını fiziksel olarak tanımlamak istersek içeriğinde iyonlaşmış atom, elektron, nötr atom veya molekül, uyarılmış halde atom ve foton ihtiva eden bir gaz ortam olarak tanımlanabilir. Bu gaz ortamı elektriksel olarak muazzam bir iletkenliğe sahiptir. İçeriğinde bulunan serbest haldeki elektron ve iyonların çarpışmalarından mütevellit bir enerji aktarımı olacaktır. Bunun neticesinde bir foton yayınlanmasından dolayı plazma ışıldaması meydana gelecektir. Manyetik alanda sıçratma tekniğinde de plazma benzer şartlarda oluşmaktadır. Burada hedef malzemesi katot olarak davranmaktadır ve katoda negatif potansiyeli uygulanmasından mütevellit, plazma ortamındaki pozitif yüklü iyonlar buraya doğru çekilmek suretiyle yüksek oranda hedef malzemesinin parçacıklarının saçılmasına sebebiyet verecektir.

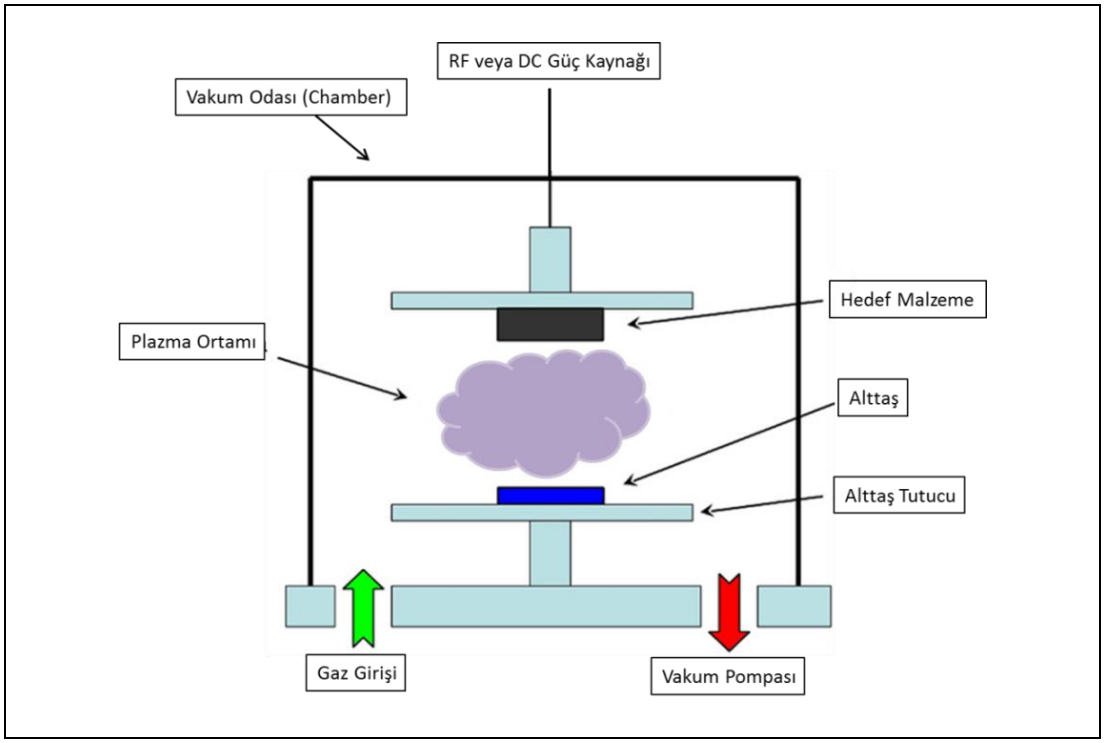
$$F = -q * (E + v \times B) \tag{3.14}$$

Elektrik ve manyetik alan içerisindeki yüklü parçacıklar Lorentz yasası gereği; elektronlar elektrik ve manyetik alanın etkileşmesinden dolayı manyetik alan etrafında spiral şeklinde bir yol izlerler. Eşitlik (3.14)'deki; F Lorentz kuvveti, q elektronun yükü, v elektronun hızını, E elektrik alan ve B manyetik alanı göstermektedir. Bundan dolayı, gaz molekülleri ile elektron çarpışma olasılığını artırmak için katot üzerinde deşarj elektronları kullanılmaktadır. Kaplama esnasında plazma ortamının kararlılığı kaplamanın kalitesini belirleyen bir parametredir [60].

En temel magnetron saçtırma yöntemlerinin, DC ve RF magnetron saçtırma yöntemlerinin olduğunu söyleyebiliriz.

3.2.2.3.1. Doğru Akım (DC) Magnetron Saçtırma (Sputtering) Yöntemi

DC magnetron saçtırma ile ince film kaplama yönteminin, basit konfigürasyonundan dolayı en yaygın saçtırma yöntemlerinden biri olduğunu söyleyebiliriz. En temel bileşenleri; katot olarak kullanılan kaplanacak hedef malzemesi, anot olarak kullanılan alttaşın yerleştirildiği örnek tutucu ve kaplama esnasında uygulanacak güç için DC güç kaynağıdır.



Şekil 3.4: Magnetron saçtırma tekniğinin şematik gösterimi.

Yukarıdaki şekil 3.4'de DC ve RF güç kaynağı kullanılarak yapılan saçtırma tekniğinin temsili gösterimini görmektesiniz. Anot ile katot arasına uygulanan yeterli voltaj ve ortamdaki uygun gaz basıncı ile Ar gazı plazma ortamı üretilebilir. Elektrik alan vasıtasıyla ivme kazanan yüksek enerjili elektronlar ile Ar gaz molekülleri arasındaki çarpışmalar neticesinde oluşan pozitif iyonlar ile hedef malzemesinin yüzeyi bombardıman edilmektedir. Daha sonra yüzeyden koparılan parçacıkların alttaşa yönlendirilmesiyle kaplama gerçekleşmektedir. DC magnetron sputter yöntemi ile genellikle elektriksel olarak iletken olan hedef malzemelerinin kaplanması mümkündür. Eğer plazma ortamındaki gazların kontaminasyonu sebebiyle hedef

malzemenin yüzeyindeki elektriksek iletkenlik azalırsa, yüzeyde yük birikmesi olacağından ark oluşumuna sebebiyet verecektir.

3.2.2.3.2. Radyo Frekansı (RF) Magnetron Saçtırma (Sputtering) Yöntemi

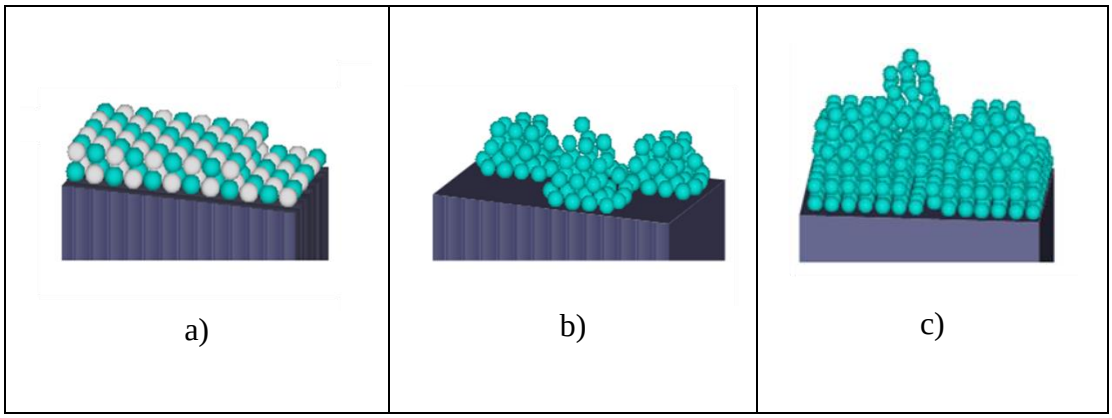
RF magnetron saçtırma konfigürasyonu genellikle elektriksel olarak yalıtkan malzemeleri kaplamak için elverişli bir yöntemdir. Dolayısıyla oksitler gibi yalıtkan malzemelerin kaplanması mümkündür. RF güç kaynağı, hedef malzemesinin (katot) kaynağına kapasitif olarak bağlandığında, hedef malzemesinin yüzeyine değişen pozitif/negatif potansiyel uygulanabilir. Pozitif yüklenen iyonlar hedef malzemesinin yüzeyine doğru hızlandırılırlar. Tabi bu aşamada saçtırma işleminin başlaması için hedef malzemeye yeterli enerjinin uygulanması gerekmektedir. Elektronlar, yük birikmesini engellemek için hedef malzemesinin yüzeyine ulaşır. RF saçtırma tekniğinde kullanılan frekans değeri genellikle 13,56 MHz'dir.

Saçtırma verimini genel olarak; yüzeyden kalkan atomların, gelen iyonlarına oranı ile belirlemek mümkündür.

$$S = \frac{Yüzeyden\ Kalkan\ Atom}{Gelen\ İyon} \tag{3.15}$$

Gelen iyonların enerjileri, hedef malzemesinin türü, iyonların gelme açısı, hedef malzemesinin sahip olduğu kristal yapısı, plazma ortamının basıncı, kaplamanın gerçekleştiği sıcaklık, gibi faktörler saçtırma verimini belirler. Doğal olarak saçtırma verimi de, yapılmak istenen kaplamaların kalınlığını etkileyecektir.

Tüm bunları göz önünde bulundurduğumuzda, alttaş yüzeyi ile atomların etkileşmesi sonucu yüzeyde bir ince film tabakası oluşacaktır. İnce film yapısının yüzeye tutunmasında, yüzey kusurları ile atomların etkileşmeleri, yüzey difüzyonu, çekirdeklenme oluşumu gibi kinetik etkiler önem taşımaktadır. Temel olarak üç tane ince film büyüme modeli vardır.

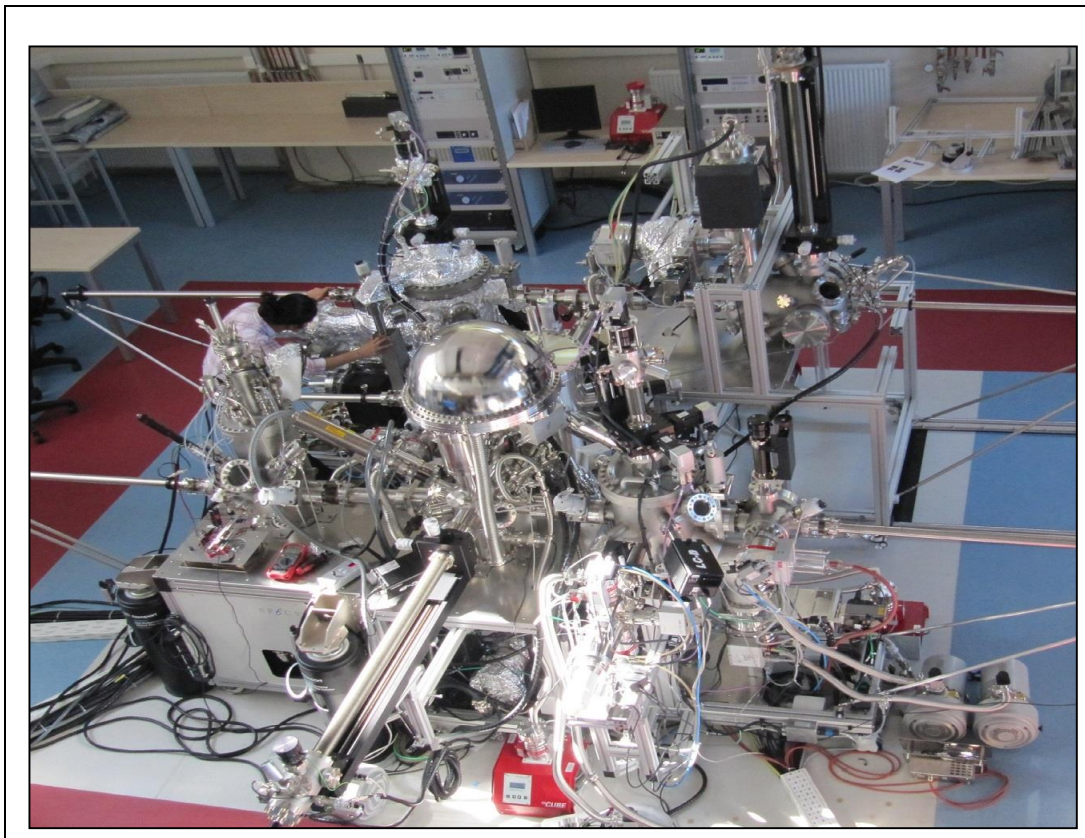


Şekil 3.5: a) Frank-van der Merwe(F-M), b) Volmer-Weber(V-W), c) Stramski-Krastanov(S-K) Film Büyütme Modelleri.

Bunlar Frank-van der Merwe(F-M), Volmer-Weber(V-W) ve Stramski-Krastanov (S-K) modelleri olarak adlandırılmaktadır. Şekil 3.5 (a)'da görüldüğü üzere Frank-van der Merwe (F-M) modelinde düzenli katmanlar halinde bir kaplama gerçekleşmektedir. Şekil 3.5 (b)'de gördüğünüz diğer bir model olan Volmer-Weber (V-W) modelinde atomlar, alttaş yüzeyinde toparlanmak suretiyle adacıklar oluşturma eğilimindedir. Şekil 3.5 (c)'de gördüğünüz son model olan Stramski-Krastanov (S-K) modelinde ise alttaş üzerine bir kaç tabaka büyüdükten sonra iç gerilmelerden kaynaklı sonraki tabakalarda birikmeler meydana gelebilir [61]. Bu gibi yüzey kaplama modelleri, alttaş üzerine kaplanan malzemelerin yüzey pürüzlülüğünü, oluşan kaplamaların sertliğini, adezyonunu, yüzeyde oluşan korozif etkiler gibi çeşitli özelliklerine etki etmektedir.

AZ91D Mg alaşımı üzerine gerçekleştirilen kaplamalar için Gebze Teknik Üniversitesi NASAM (Nanoteknoloji ve Spintronik Merkezi) Laboratuvarı'nda bulunan bütünleşmiş magnetron saçtırma sistemi (Şekil 3.6) kullanılmıştır. Şekilde gördüğünüz magnetron saçtırma sisteminde 2 tane RF kaynağı ve 1 tane DC kaynağı bulunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı alttaş üzerine aynı anda farklı hedef malzemelerinin kaplamasına olanak sağlamaktadır. TiN ve TiN/VN kaplamalarını gerçekleştirmek için magnetron saçtırma sistemi içerisindeki 2 inç çap ve 5 mm kalınlığa sahip yüksek saflıktaki (% 99,9) Ti ve V hedef malzemeleri kullanılmıştır. Ayrıca bu sistem x-ışını foto emisyon spektroskopisi (XPS), taramalı tünel elektron mikroskobu (STM), manyeto-optik kerr etkisi (MOKE), darbeli lazer yığma (PLD), moleküler ışın epitaksi (MBE) ve Magnetron Saçtırma sistemlerinin birbirine entegre edilmesiyle oluşturulduğundan, kaplama yapılan numuneleri atmosfer ortamına

çıkarmadan analiz edilmesine olanak sağlamaktadır. Kaplama esnasında Ar gazı oranı, uygulanan güç, anot-katot arası mesafe, sıcaklık, basınç gibi kaplama parametrelerinde değişiklik yaparak en ideal kaplama parametreleri belirlenmiştir. Bu parametreler kullanılarak farklı kalınlıkta ve farklı katman sayılarında kaplamalar oluşturulmuştur.



Şekil 3.6: GTÜ NASAM Laboratuvarında bulunan büyütme ve karakterizasyon sistemi.

3.3. İnce Film Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri

İnsan gözü, bulunduğumuz makro âlemdeki maddeleri belli bir ölçeğe kadar görebilme kabiliyetine sahiptir. İnsan gözünün duyarlı olduğu bir dalga boyu aralığı vardır. Bu aralık yaklaşık olarak 300 – 700 nm ile sınırlandırılmıştır. Dolayısıyla daha küçük boyuttaki maddeleri incelemek için mikroskop cihazına ihtiyaç duyarız. 90'lı yılların ilk yarısında elektron mikroskobunun keşfedilmesi ile görüntüleme alanında ve buna bağlı olarak pek çok anlaşılmayan araştırma sahalarında gelişmeler olmuştur. Daha sonraları geliştirilen atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzeydeki atomların

dizilişlerini bozmadan atomlar arası kuvvetleri esas alarak yüzey özelliklerini incelemek mümkün olmuştur.

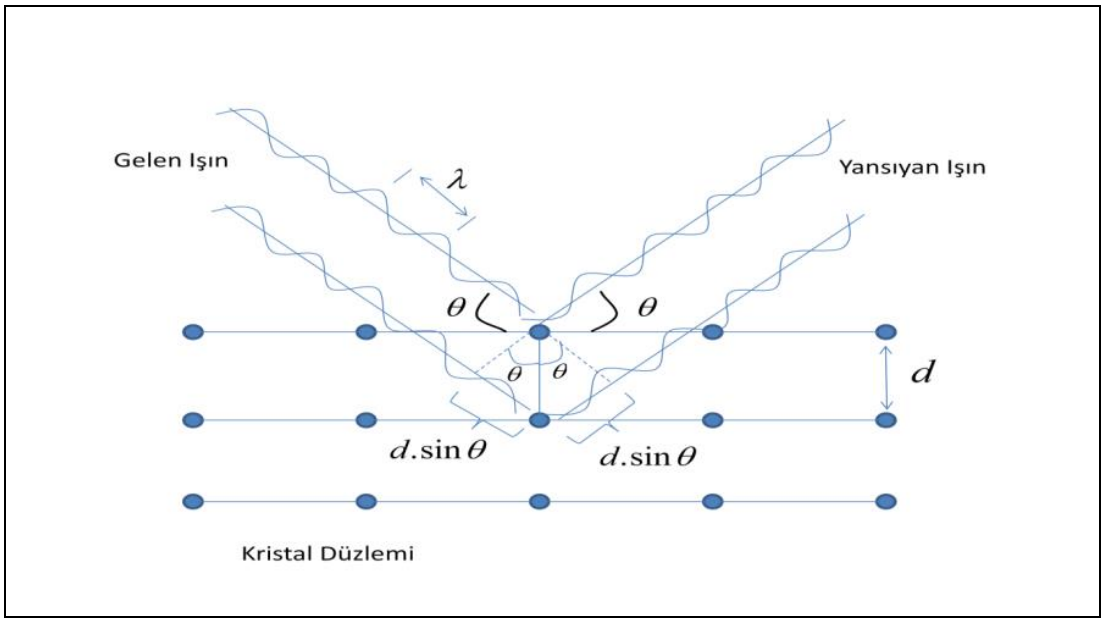
Ayrıca Lawrence Bragg tarafından ışınların, kristali meydana getiren düzemler arasından saptırılarak kırılması prensibinin keşfedilmesiyle maddelerin kristal yapılarını atomik seviyede analiz etmek mümkün hale gelmiştir. Bu yöntemlerin çalışma prensiplerini daha detaylı bir şekilde inceleyelim.

3.3.1. X-Işını Kırınım Analiz Yöntemi

Bizler çevremizdeki nesnelerden saçılan ışığın gözümüze ulaşması neticesinde cisimleri görebilmekteyiz. Aynı şekilde, atomlardan saçılan x ışınları da katı içerisindeki atomların düzeni hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır. Burada x ışınının dalga boyunun, katı içerisindeki atomlar arası mesafeyle karşılaştırılabilir ölçekte olması gerekmektedir.

X-ışınları; elektron kaynağı, hızlandırıcı yüksek voltaj ve iki metal elektrot (anot ve katot) içeren bir x-ışını tüpünde üretilmektedir. Anot ile katot arasına yüksek voltaj uygulanarak hızlandırılmış elektronlar metal bir hedef üzerine çarptırılmak suretiyle sahip oldukları kinetik enerjinin bir kısmını buradaki metal atomlarına aktarırlar ve böylelikle etrafa çok küçük dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgaların yayınlanmasını sağlarlar. Aynı zamanda bu enerji aktarımından mütevellit bir ısı açığa çıkacaktır. Bu sebepten dolayı cihazların tümünde bu sorunu gidermek için su soğutma sistemi bulunmaktadır.

X-ışını kırınımı (XRD) yönteminin altında yatan temel fizik prensibi Bragg yasasıdır. Bragg yasası; bir kristalden kırınıma uğrayan çok sayıda x ışınının girişim deseni oluşturabilmesi için birbiri üstüne binen ışınların aynı faza sahip olması gerektiğini ifade etmektedir. Bu durumun gerçekleşmesi için kristal yapıdaki farklı düzlemlerden yansıyan ışınların kat ettiği mesafe farkı, x ışınlarının dalga boyunun tam katı olmalıdır. Kristal yapıdan ölçülen kırınım deseninin maksimumları arasındaki mesafe hesaplanarak kristal yapısının birim hücresine ait boyut bilgilerini bulmak mümkündür.



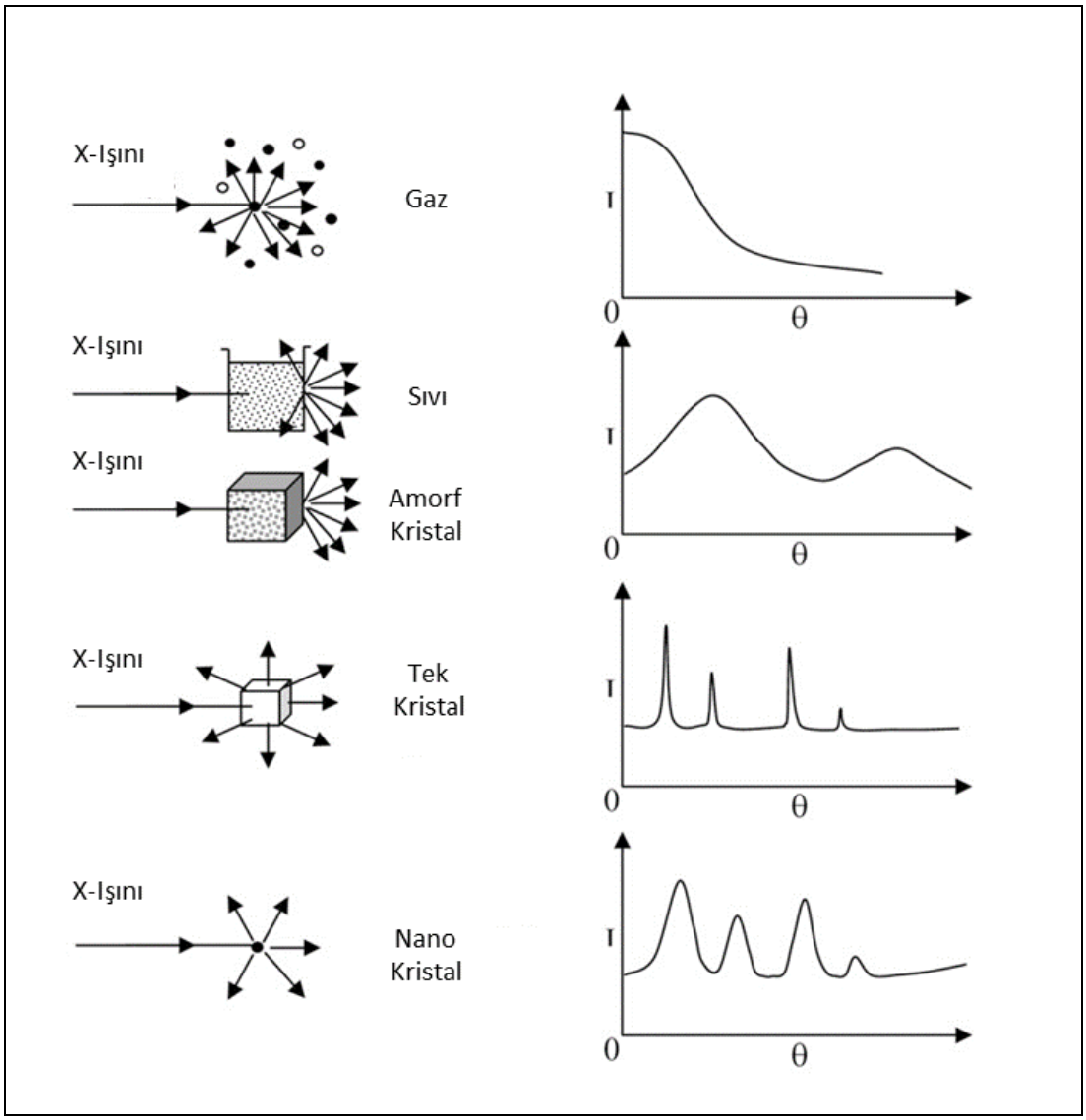
Şekil 3.7: X-ışını kırınım olayının geometrik açıklaması.

Şekil 3.7'de bir kristal yapısındaki paralel düzlemler arasında meydana gelen kırınımı temsili olarak göstermektedir [62]. Birbirine komşu paralel düzlemler arasında yansıyan ışınlar bir faz farkı meydana getirir. Yukarıda da ifade ettiğimiz gibi yol farkı, dalga boyunun tam katlarına eşit ise bu dalgalar birbirlerini kuvvetlendirerek yapıcı girişim oluşturur. Bu durumun denklemsel gösterimi eşitlik (3.16)'daki gibidir.

$$2d.sin\theta = n\lambda \tag{3.16}$$

Buradaki θ gelen x ışını ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı, λ gelen x ışınının dalga boyu ve d kristal yapıdaki birbirine paralel düzlemler arasındaki mesafeyi ifade etmektedir.

X ışınları kırınımı tekniği ile düzenli atom dizilimine sahip mükemmel kristallerin yapıları analiz edilebildiği gibi aynı zamanda çoklu kristal yapıları da analiz edilebilmektedir. Çünkü deney şartların ince film kaplama sürecinde her ne kadar mükemmel koşullar elde edilse de ince filmin kristal yapısının oluşturan düzlemler arasında farklılıklar olmaktadır.



Şekil 3.8: Farklı kristal yapıdaki malzemelerin kırınım desenlerinin grafiksel gösterimi.

Farklı türdeki kristal yapıların XRD ölçümleri yapılırken kristal yapı faktörü (F) işin içine girmektedir.

$$|F| = \frac{Birim\ Hücredeki\ Atomlardan\ Yayılan\ Dalgaların\ Genliği}{Elektronların\ Saçtığı\ Dalgaların\ Genliği} \qquad (3.17)$$

Şekil 3.8'de farklı kristal türlerine ait ölçülen kırınım desenlerinin grafiksel gösterimi verilmiştir.

Kaplama sonrası oluşan TiN ve TiN/VN ince film kaplamalarının yapısal analizi x ışını kırınımı (XRD) cihazı kullanılarak yapılmıştır (şekil 3.9). Bu ölçüm GTU

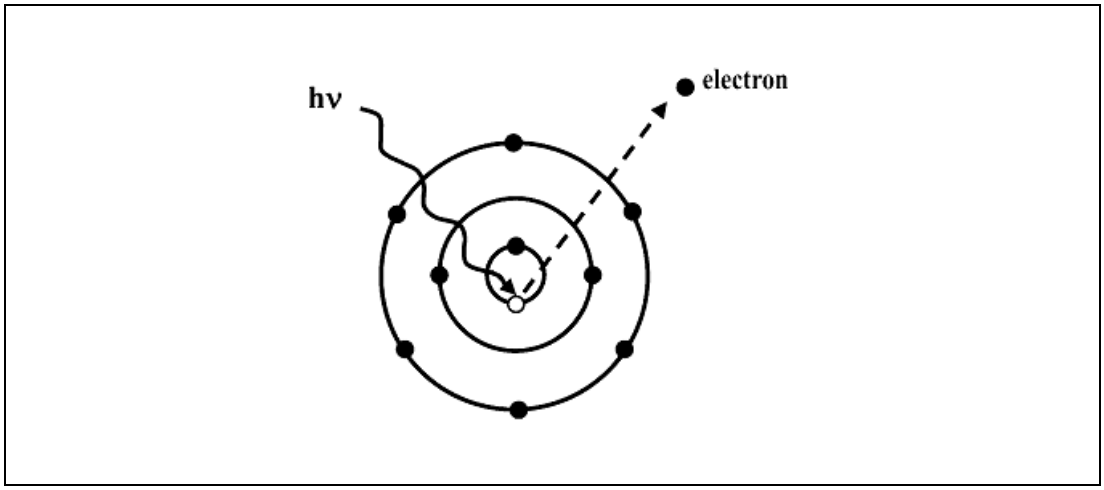
NASAM laboratuvarında bulunan Rigaku Smartlab XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz Cu-K_α kaynağına sahip x ışını tüpüyle λ=1,54 Å değerinde dalga boyuna sahip x ışını üretilebilmektedir. X ışınlarını üretebilmek için filamente 25 mA akım uygulanmaktadır, ayrıca Cu kaynağı ile filament arasına 40 kV'luk potansiyel uygulanarak 1W gücüne sahip x ışınları üretilmektedir.

Şekil 3.9: GTÜ NASAM Laboratuvarında bulunan XRD karakterizasyon cihazı.

Ölçümü alınacak numuneler 6 farklı yönde dönme ve hareket yeteneği olan ganyometrenin tam ortasına koyulmuş ve örnekten gelen sinyal sintilatör dedektörü yardımıyla görüntülenmiştir. XRD ölçümleri gerçekleştirilirken örneğin farklı geometrilerinde ölçüm yapmak mümkündür. Örneğin düzlem içi (in plane) ve düzlem dışı (out of plane) şeklinde ölçüm yapılabilmektedir.

3.3.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) Yöntemi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), bilinen diğer adıyla "Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi (ESCA) yöntemi ile numune yüzeyinde bulunan elementler hakkında bilgi elde etmek, bu elementlerin hangi seviyeleri mevcut, bulunan elementlerin konsantrasyonu, oluşturulan film kalınlığı gibi bilgileri elde etmek mümkündür. Bu teknik temel olarak, 1905 yılında Einstein tarafından açıklanan fotoelektrik etkiye dayanmaktadır. Şekil 3.10'da da görüldüğü gibi belli bir hυ enerjisine sahip foton, bir atomu uyardığı zaman bir elektron koparılır. Bu kopan elektron E_k kinetik enerjisine ve E_b bağlanma enerjisine sahip olduğu için $h\upsilon=E_k+E_b$ toplamı olmalıdır. Bu eşitlik katı, sıvı ve gaz ortamlarının içindeki atomlar için geçerli genel bir formüldür. Katılar içinde buna ek olarak elektronun yayınlanması için gerekli iş fonksiyonu da (ϕ) hesaba katılmaktadır. Yayınlanan elektronun kinetik enerjisini, Fermi enerji seviyesine bağlı olarak hesaplamak mümkündür. Dolayısıyla malzemenin yüzeyinden yayınlanan fotoelektronun kinetik enerjisi malzemeden malzemeye farklılık gösterecektir.

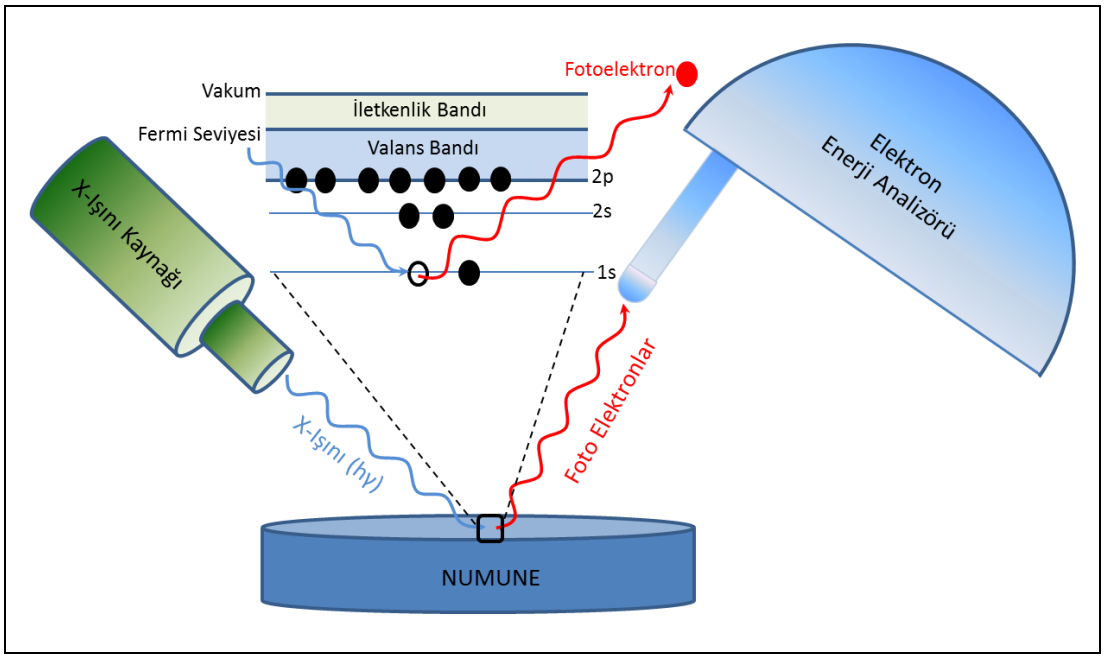


Şekil 3.10: Fotoemisyon Olayı.

Katıların atomlarının kor elektronlarının, dışarıdan gelen bir x ışınıyla uyarılması sonucu elektronun kopması suretiyle enerji seviyesinde bir boşluk oluşur. Enerji durumunun daha kararlı hale geçme eğiliminden dolayı, dış kabuktaki ya da valans bandında bulunan bir elektron bu boşluğa yerleşir. Daha yüksek enerji seviyesindeki bir elektronun daha az enerji seviyesine inmesiyle aradaki enerji farkı

kadar bir enerji ortaya çıkar. Bu enerji, Auger elektronunun ya da karakteristik bir x ışınının yayınlanmasıyla dengelenir. Dolayısıyla XPS tekniğinde yapılan analizler sonucunda yayınlanan fotoelektronlara ek olarak Auger elektronlarını da analiz etmek mümkündür.

Fotoelektron spektroskopisinin bileşenleri; elektromanyetik radyasyon kaynağı, elektronun kinetik enerjini ölçmek için enerji analizörü, ultra yüksek vakum ortamı (UHV)'dir. XPS yönteminde x ışını kaynağı olarak genellikle Mg K_α (1253,6 eV) veya Al K_α (1486,6 eV) anotları kullanılmaktadır. Bu bileşenler ve fiziksel çalışma prensibi temsili olarak şekil 3.11'de gösterilmektedir.



Şekil 3.11: XPS sisteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen kaplamaların kimyasal bağ yapıları XPS yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan ölçümler esnasında Al K_α x ışını kaynağı kullanılmıştır. Kaplamaların yüzeylerinden yayınlanan fotoelektronların kinetik enerjileri SPECS markalı bir elektron enerji analizörü tarafından analiz edilmiştir. XPS spektrumunu düzenleyerek elde edilen piklerin analizini yapabilmek için Shirley arka plan çıkarma yöntemi kullanılmıştır.

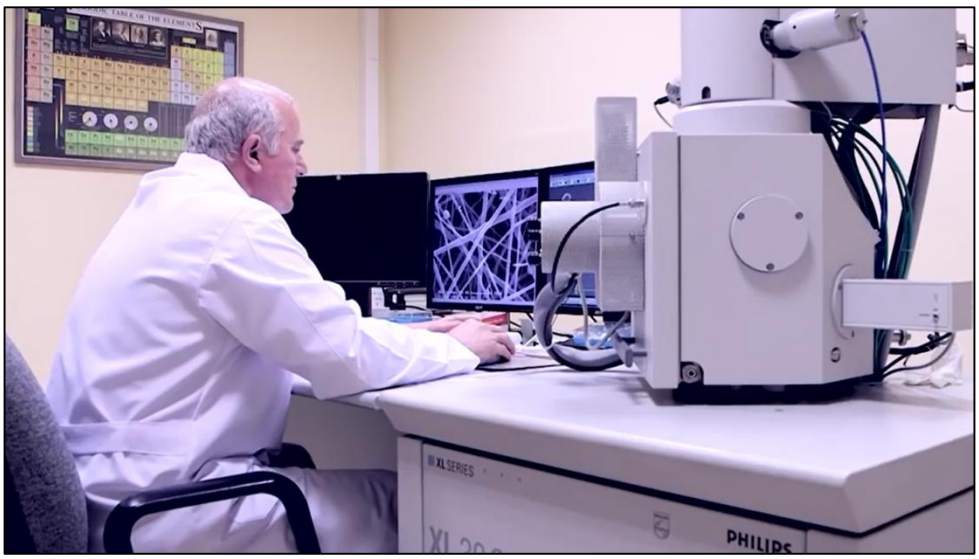
3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Yöntemi

Elektron mikroskobu, optik mikroskop ile benzerlik taşımaktadır. Optik mikroskoplarda; odaklayıcı lensler kullanılarak, örnekten saçılan uygun dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgaların taranması söz konusudur. Elektron mikroskoplarında ise; elektromanyetik dalganın yerine elektronlar kullanılır ve cam lenslerin yerine elektrostatik veya manyetik lensler kullanılmaktadır. Işığın dalga-parçacık özelliğinden yola çıkarak, cisimleri görüntülemek için tıpkı elektromanyetik dalgaların kullanıldığı gibi, elektronları kullanarak da görüntü elde etmek mümkündür. Elektronların enerjilerindeki değişim, elde edilen görüntülerin çözünürlüğünü belirleye önemli bir unsur olduğundan elektronların kullanımı avantaj sağlayacaktır. Dalga boyunu, $\lambda=h/mv$ (h plank sabiti ve m elektronun kütlesi olmak üzere) de Broglie bağıntısı kullanılarak kolaylıkla hesaplanabilir. Böylelikle elektronun hızını da uygulanan potansiyelle ilişkisi olan $eV=1/2mv^2$ bağıntısıyla bulunabilmektedir. Elektron demeti, numune yüzeyi ile etkileşime girdikten sonra, gelen elektronların enerjisine, malzemenin türüne ve kalınlığına bağlı olarak geri saçılan elektronlar, Auger elektronları, görünür ışık, ultra viyole ışınları ve x ışınları yayınlanabilmektedir.

Bir elektron demeti katı bir cisimle etkileşmeye girdiği zaman, etki ettiği bir hacim vardır. Hacim içerisindeki farklı bölgelerde farklı enerji değerlerine sahip radyasyon yayınlamaktadır. Ortaya çıkan bu radyasyonların ilgili detektörlerle analiz edilmesi sonucunda malzeme hakkında farklı bilgiler elde edilmektedir. Örneğin yüzey atomlarının elektron demetiyle etkileşmesi neticesinde Auger ve ikincil elektronların yayınımının analiz edilmesi neticesinde yüksek çözünürlüğe sahip yüzey görüntüsü elde edilecektir. Şekil 3.11'de de görüldüğü gibi elektron demetinin daha büyük bir hacimle etkileşmesi sonucu geri saçılan elektronlar ortaya çıkmaktadır. Bu elektronlar enerjilerinin çoğunu büyük hacimle etkileşerek kaybettiklerinden ötürü bunların dedekte edilmesiyle elde edilen görüntü de nispeten daha az çözünürlüğe sahip olacaktır.

Taramalı elektron mikroskobunun bir dezavantajı varsa, o da hiç şüphesiz yalıtkan malzemelerin yüzeylerinde gelen elektronlardan mütevellit yük birikmesi olacağından yüzeylerinden görüntü elde etmenin mümkün olamayacağıdır. Bu engelin önüne geçebilmek için yalıtkan malzemelerin kenarından gümüş malzeme yardımıyla kontak yapılmış ya da üzerleri altın ile kaplanarak iletkenlik sağlanmıştır.

Elektron mikroskobu (SEM) sistemini meydana getiren temel bileşenler; elektron kaynağı, elektronları örnek numunenin yüzeyine doğru hızlandırmak için yüksek potansiyelin uygulandığı anot plakası, oluşan demeti toplamak ve yönlendirmek için kullanılan mercekler, analiz edilen yüzeye göre istenilen yoğunlukta demet göndermek için demet çapını ayarlamaya yarayan aparat, örneğin yüzeyini taraması için elektron demetini istenen yöne yönlendirmeye yarayan bobinler, detektörlerdir. Bu deneyi gerçekleştirebilmek için vakum ortamına ihtiyaç vardır.



Şekil 3.12: GTÜ Malzeme Mühendisliğindeki SEM cihazı.

Şekil 3.12'de GTÜ Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan Philips XL 30 SFEG model taramalı elektron mikroskobunu görmektesiniz.

3.3.4. Atomik Kuvvet Mikroskop (AFM) Yöntemi

Makro âlemden mikro âleme doğru gidildikçe, cisimleri ihtiva eden parçacıkların üzerlerine etki eden kuvvetlerin değiştiğini ve buna bağlı olarak davranışlarında değişikliklerin meydana geldiğini temel fizik kurallarından bilmekteyiz. Atomik kuvvet mikroskobu, ince bir uç yardımıyla yüzeydeki atomların düzenini bozmadan atomlar arası kuvvetleri esas alarak örnek yüzeyini analiz eden bir

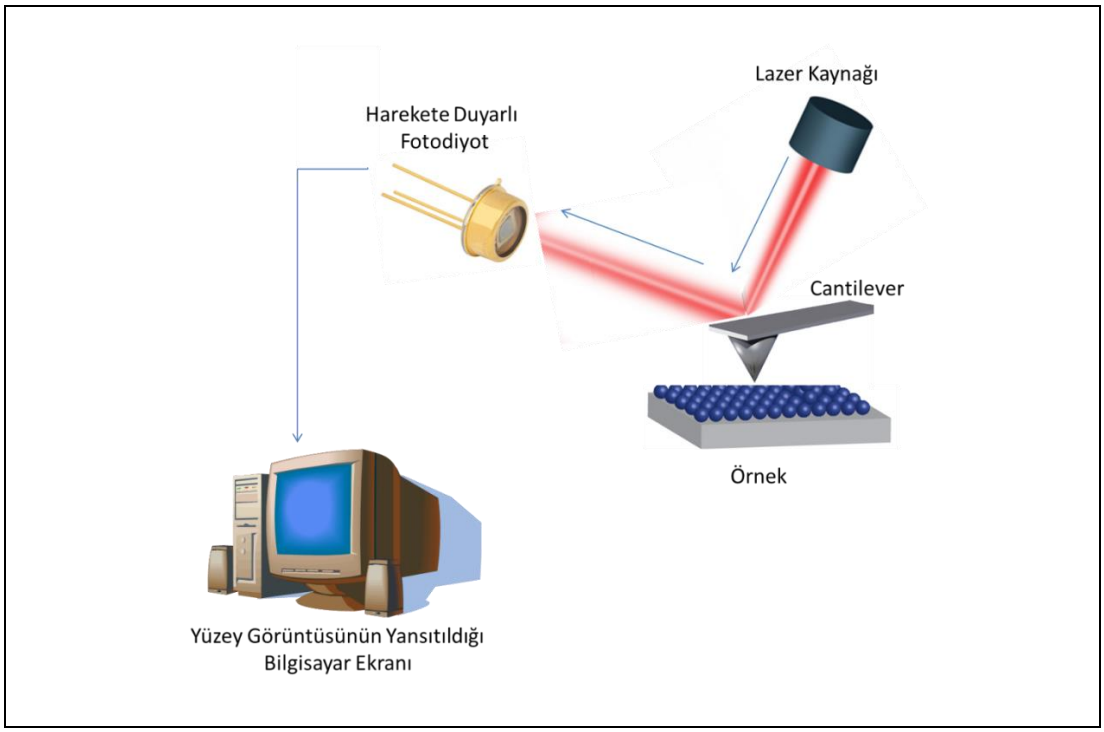
ölçme tekniğidir. Bu ölçüm tekniğinde analiz edilen numunelerin iletken olması gerekmemekle birlikte tüm malzemelerin ölçülebilmesine olanak sağlamaktadır.

İki atom birbirlerine yeterince yaklaştıklarında, itici ve çekici kuvvetler etki etmektedir.

$$F = \frac{A}{R^{12}} - \frac{B}{R^{6}} \tag{3.18}$$

Eşitlik (3.18)'de, bileşik kuvvet eşitliği olarak bilinmektedir. Buradaki F, atomlar arasında oluşan kuvvet, A ve B sabit, R ise atomlar arasındaki mesafeyi vermektedir. Eşitlikteki ilk terim atomlar arası itici kuvvetin, ikinci terim ise çekici kuvvetin katkısından gelmektedir. Bu eşitlikten de görüleceği gibi atomlar arası mesafe çok küçük olduğunda itici kuvvet daha etkin olmaktadır. Ve mesafeye bağlı olarak hızlı bir şekilde değişmektedir. Çünkü atomların birbirlerine çok yakın olduğu durumlarda Pauli dışarlama prensibi gereği, elektron bulutları arasındaki itici etkileşme etkin olmaktadır.

AFM ölçümü sırasında örnek yüzeyindeki atomik seviyesindeki pürüzlülüklere bağlı olarak, piezoelektrik özellikli ince uç yüzeyi tararken yukarı aşağı doğru $\omega_r = \sqrt{K/m}$ (K, piezoelektrik uca bağlı bir sabit) frekansıyla salınım yapar. Salınım frekansı yardımıyla uç-numune yüzeyi etkileşmeleri kontrol edilebilmektedir. AFM ucu, örnek yüzeyine çok yaklaştığında ucun arkasındaki konsolun (cantilever) yok denecek kadar az olan eğilmesiyle belirlenen bir itici kuvvet ortaya çıkacaktır. Bir lazer ışını konsolun arkasına yönlendirilir. Uç-numune etkileşmesi sonucu oluşan küçük sapmalar bir pozisyona duyarlı fotodiyot ile kayıt edilir. Daha sonrasında bu bilgilerin bilgisayar ortamında resimlendirilmesiyle, yüzeyin karakteristik görüntüsü elde edilmektedir.



Şekil 3.13: Atomik Kuvvet Mikroskobunu meydana getiren parçalarının şematik gösterimi.

AFM işlem modu uç mesafesine göre temaslı, temassız ve titreşimli olmak üzere temel olarak üç modda incelenmektedir.

- AFM temaslı modunda; ucun numune yüzeyi ile temas halinde olması söz konusudur. Dolayısıyla ucun atomlarının elektronları ile yüzeydeki atomlar etkileşim halindedir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı, ucun örneğin iç kısmına baskı yapmasından mütevellit yüzeyin hasar görmesidir.
- AFM temassız modunda; tarama ucu ile örnek yüzeyine çok yakın mesafelerde ölçüm gerçekleştirilmektedir. Böylelikle numune yüzeyi veya uç hasar görmemektedir. Bu ölçüm metodunda, birbiriyle etkileşen atomların polarizasyonları ya da atomların dipol-dipol etkileşmelerinden dolayı eşitlik (3.18)'deki B/R^2 terimi etkim olmaktadır.
- AFM titreşimli modunda ise; cantilever kendi salınım frekansında titreştirilir. Böylelikle uç, her bir salınımda numune yüzeyi ile anlık temasta bulunur. Periyodik salınım genliğindeki ve fazındaki değişimler yüzey hakkında bilgi elde etmemizi sağlamaktadır.

AFM cihazının çalışma prensibi şekil 3.13'de gösterilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri GTÜ Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan AFM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ve ölçümler esnasında farklı ölçeklerde yüzey görüntüleri alınarak, yüzeydeki pürüzlülükler, oluşan kaplama kalitesi detaylı bir şekilde analiz edilmiştir.

3.3.5. Sertlik Testi

Günlük yaşantımızda kullandığımız pek çok cisimler kullanım amaçları doğrultusunda çeşitli mekanik etkilere maruz kalmaktadır. Bu tür etkilere maruz kalan cisimlerde çeşitli deformasyonlardan kaynaklı hasarlar meydana gelmesi cisimlerin üretiminde kullanılan malzemelerin mekanik özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Bundan dolayı katı malzemelerin en önemli mekanik özelliklerinden biri sertlik özelliğidir. İlerleyen teknolojiyle birlikte endüstriyel anlamda firmalar arasındaki rekabet artmaktadır. Dolayısıyla tüketiciye daha kaliteli ve güvenilir ürünler sunmak için ürünlerin daha üretim aşamasındayken mekanik uygunluğunu belirlemek için sertlik testlerine maruz bırakılması çok önemlidir.

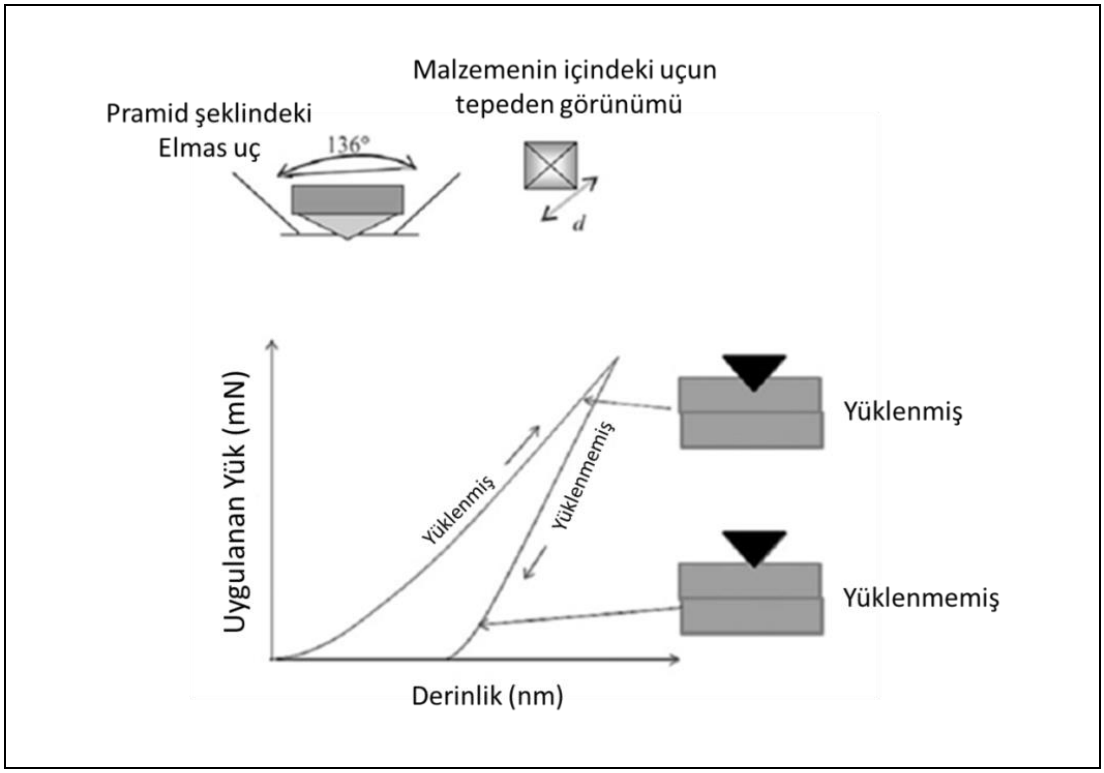
Malzemelerin mekanik özellikleri hakkında bilgi edinmek için sertlik, dayanım, Yaung modülü gibi özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Elastik modülü olarak da bilinen bu büyüklük, cisimlerin üzerine uygulanan bir kuvvet altında elastik şekil değiştirmesinin bir ölçüsüdür. Diğer bir ifade ile eşitlik 3.19'daki şekliyle birim uzaman başına gerilme değeridir.

$$Young\ Modülü = \frac{Gerilme}{Birim\ Uzama} \tag{3.19}$$

Sertlik; en genel ifadesiyle malzemelerin deformasyona karşı gösterdiği direnç olarak belirlenebilir. Brinell, Rockwell, Knoop ve Vickers Sertlik gibi pek çok ölçekte sertlik ölçümü yapmak mümkündür. Bu ölçüm yöntemlerini birbirinden ayıran temel özellik kuvvetin uygulandığı batıcı uçların geometrisindeki farklılıktır.

$$Sertlik = \frac{Uygulanan\ Kuvvet}{Oluşan\ izin\ alanı} \tag{3.20}$$

Rockwell sertliğinde küresel-konik elmas uç, Brinell sertliğinin belirlenmesinde bilye şeklinde uç, Vickers sertlik ölçümlerinde kare tabanlı piramit ve son olarak Knoop sertliği ölçümlerinde rombik şekilli elmas uçlar kullanılmaktadır. Ve test sonucu oluşan uzun derinliği, eni-boyu ya da çapı ölçülerek sertlik değerleri belirlenmektedir.



Şekil 3.14: Nanoindentasyon Metodu.

Malzemelerin sertlik değerleri, atomik kuvvet mikroskobu ile birleşik nanoindentasyon cihazı ile ölçülmektedir. Ölçüm neticesinde malzemeye uygulanan kuvvetin fonksiyonu olarak, elmas ucun malzemenin içerisine doğru nüfus ettiği derinlik grafiği elde edilir.

$$Vickers\ Sertlik\ Değeri = \frac{2P.\sin(\frac{\alpha}{2})}{d^2} \tag{3.21}$$

Eşitlik (3.21)'deki P uygulanan yük miktarını, d oluşan izin köşegen uzunluğunu, α ise piramidin tepe açısını temsil etmektedir. Piramidin tepe açısını 136º olarak aldığımızda vickers sertlik denklemini şu şekilde yazabiliriz;

$$Vickers\ Sertlik\ Değeri = \frac{1{,}854xP}{d^2} \tag{3.21}$$

Elde ettiğimiz kaplamaların sertlik ölçümlerini ODTÜ Nano Mekanik Test Laboratuvarında bulunan CSM Instrument marka nano-mikro mekanik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Cihaz; nano-mikro indentasyon cihazları, mikro çizik test cihazı, atomik kuvvet mikroskobu ve optik mikroskop olmak üzere dört bölümden oluşmaktadır. Sertlik test cihazı ile, uygun bir indenter kullanılarak örnek yüzeyine dik olacak şekilde belirlenen bir maksimum değere kadar yük uygulanır. Sonrasında maksimum yük değerine ulaşıldığında tekrar kademeli olarak geri yükleme yapılır. Bu deney sonucunda elde edilen Yük (N)-Derinlik (nm) grafikleri analiz edilerek yapılan kaplamaların mekanik özellikleri belirlenebilmektedir.

Şekil 3.15: ODTÜ NMTL'de bulunan nano-mikro test cihazı.

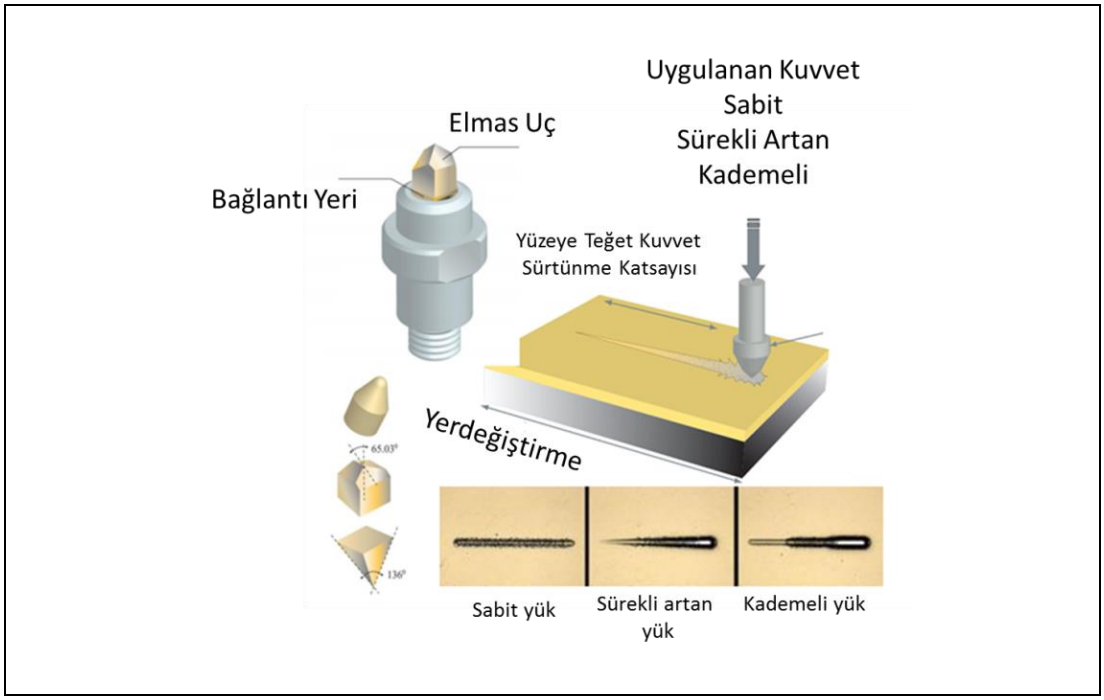
Şekil 3.15'de ODTÜ laboratuvarında bulunan CSM Nano ve Mikro Test cihazının resmini görmektesiniz. Bu test cihazı ile deney sırasında indenter tipi olarak Vickers ve mikro indentasyon yük aralığı 0,5 N-20 N değerlerinde ölçüm almak mümkündür.

3.3.6. Çizik Testi

Çizik testi ile pek çok malzemenin üzerine uygulanan ince film kaplamalarının yapışma, çatlak, deformasyon ve diğer yüzey mekanik özelliklerini belirleyebiliriz.

Ayrıca alttaş malzemesi üzerine yapılan kaplamanın sürtünme ve yapışma mukavemetini de belirlemektedir.

Bu test yönteminde keskin bir elmas uç yardımıyla malzemelerin yüzeyinde kontrollü bir çizik oluşturulur. Bu çizik oluşturulurken belli bir mesafe boyunca artarak devam eden bir yük uygulanmaktadır. Belli bir kritik yük değerinde kaplamada kırılmalar başlar. Bu kritik yük değerini, yükleme koluna eklenmiş olan ses duyargacı ile belirlemek mümkündür. Ayrıca ölçüm esnasında oluşan izin kritik yüklenme değerini optik mikroskop ile de gözleyebiliriz. Çizik deneyinde, elmas uç yardımıyla malzeme yüzeyinde oluşturulan çiziğin optik mikroskop görüntüsü üzerinde derinlik, akustik ve sürtünme kuvveti parametreleri belirlenebilmektedir (şekil 3.16).



Şekil 3.16: Çizik testinin şematik gösterimi.

4. UYGULANAN DENEYSEL TEKNİKLER ve SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Giriş

Dünyanın pek çok yerindeki otomotiv endüstrisinin son zamanlarda karşılaştığı sorunlar arasında araçlara bağlı olarak ortaya çıkan çevresel problemlerin önlenmesi, fosil yakıtlara bağımlılığın azalması, araçlardaki yolcu ve sürücü güvenliği ve yakıt tasarrufunun arttırılması gibi problemler mevcuttur. Bu endüstri sahalarında kullanılan malzemelerin fiziksel, mekanik ve tribolojik özellikleri, bu parametreleri etkileyen en önemli unsurlar olmuştur. Tüm bunlar göz önüne alındığında güvenlikten ve konfordan taviz vermeden daha az yakıt harcayan otomobillerin üretilmesi için hafif, fakat mukavemeti yüksek olan AZ91D malzemesi üzerine çeşitli kaplamalar yapılarak üretim teknolojisinin geliştirilmesi en önemli hedef haline gelmiştir. Bu hedef doğrultusunda bu sektörde kullanılan çelik temelli malzemelerin yerine geçebilecek daha hafif, korozyona dayanıklı ve mukavemetli malzemeler geliştirilmesine, özgün ve ekonomik üretim teknolojilerinin geliştirilmesine olanak sağlanmaktadır.

Bu bağlamda otomotiv endüstrisi ülkemizin ekonomisine katkısından ve geliştirilmeye açık potansiyeli olan bir alan olarak ülkemizin öncelikli bilim ve teknoloji araştırma konuları arasında yer almaktadır. Bu sayede cihaz yatırımı ve tamirleri için gereken harcamalardan tasarruf sağlanacağı yönünde öngörüler mevcuttur.

Tüm bu amaçlar doğrultusunda magnezyum ve alaşımlarının otomotiv sektörü başta olmak üzere pek çok sahada ön plana çıktığını tezin giriş kısmında açıklamıştık. Dolayısıyla bu tez çalışmasında AZ91D Mg alaşımlı malzemelerin üzeri TiN, (Ti,V)N, TiN/VN ve VN/(Ti,V)N çok katmanlı ince film kaplanarak elde edilen bu malzemelerin mekanik özelliklerinde gelişmeler meydana geleceği öngörülmektedir. Ticari olarak alınan AZ91D Mg alaşımlı malzemeler üzerine gerçekleştirilen kaplamalar DC/RF magnetron saçtırma tekniği kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen malzemelerin yapısal ve mekanik özelliklerini incelemek için çeşitli analiz yöntemleri kullanılmıştır. Tezimizin bu bölümünde sırasıyla bütün yöntemleri açıklanacaktır.

4.1.1 DC Magnetron Saçtırma Yöntemiyle AZ91D Üzerine TiN ve TiN/VN Kaplanması

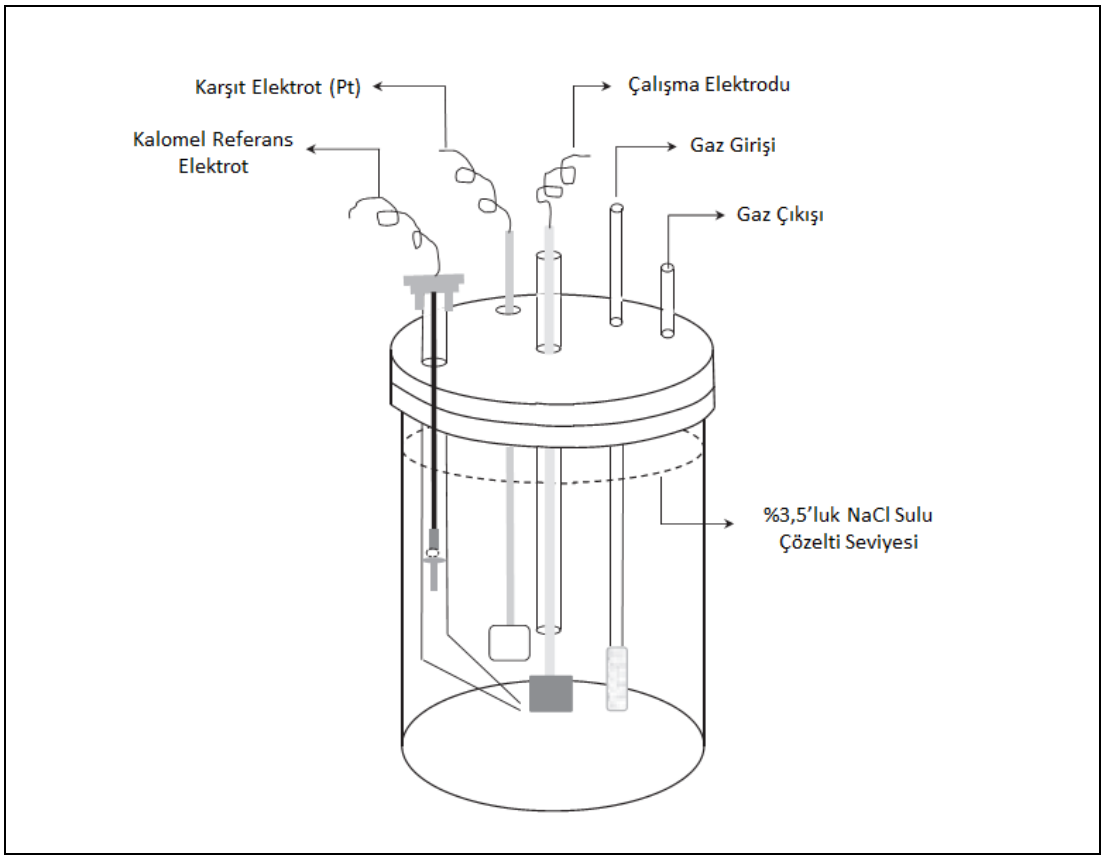
AZ91D Mg alaşımlı malzemeler öncelikle örnek tutucuya yerleştirilecek boyutlarda kesilmiştir. Sonrasında kaplanacak yüzey sırasıyla 800, 1200 ve 2400 gridlik zımpara kâğıtları ile zımparalanmak suretiyle yüzeydeki kirliliklerden arındırılmıştır. Kaplamanın yüzeye tutunması için yüzeydeki çizikler en aza indirgenmelidir, bunun için bir keçenin üzerine dökülen ve içeriğinde 3 mikronluk elmas parçacıkları ihtiva eden solüsyon ile sonrasında ise içeriğinde 1 mikronluk elmas parçacıkları ihtiva eden solüsyon ile parlatılma işlemine maruz bırakılmıştır. Yüzeydeki pürüzlülükleri en aza indirmek için parlatma işleminin son aşaması olarak içeriğinde parlatma yağı bulunan 1 mikronluk elmas süspansiyon ile parlatılarak, ayna gibi parlak bir yüzey elde edilmiştir. Parlatılan numuneler isopropil alkol içerisinde ultrasonik banyoda bekletilerek temizlenmiştir. Yüzeydeki pürüzlülüklerin azaldığından emin olmak için kaplama işleminden önce numunelerin yüzeyleri optik mikroskop altında incelenmiştir, eğer yüzeyde çizik veya çukurcuk gibi kusurlar mevcut ise zımparalama ve parlatma işlemi tekrar edilmiştir. Yüzeydeki kusurların azaldığından emin olduktan sonra numuneler örnek tutucuya tutturularak vakum sistemine yerleştirilmiş ve kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Kaplama işlemine başlamadan önce magnetron saçtırma sistemine entegre olan gaz hattı mekanik pompa ile pompalanarak artık gazlardan arındırılmıştır. Magnetron saçtırma sisteminin kaplamadan önceki basıncı $3x10^{-9}$ mBar mertebelerinde, yani ultra yüksek vakum (UHV) mertebesindedir. Kaplama esnasında yüksek saflıkta (% 99,9999) Ar ve N_2 gazları kullanılarak sistemin basıncı kaplama basıncı olan $1,9x10^{-3}$ mBar'a gaz akış kontrol mekanizması sayesinde ulaştırılmıştır. Kaplama sırasındaki basınç, Pirani kapasite göstergesi aracılığı ile ölçülmüştür.

Kaplama için uygun koşullar sağlandığında, DC magnetron saçtırma yöntemi ile AZ91D üzerine TiN ve TiV/VN çoklu katman kaplamaları yapılmıştır. Optimum kaplama parametrelerini belirlemek için pek çok farklı uygulanan güç, gaz basıncı ve oranları denenmiş ve sonuç olarak tabloda verilen ideal kaplama değerleri belirlenmiştir (Tablo 4.1'e bkz.).

Tablo 4.1: En iyi fiziksel ve mekanik özellik gösteren TiN, TiN/VN kaplamaları için ideal kaplama değerleri

İdeal Kaplama Değerleri					
Sıcaklık (ºC)	Uygulanan Güç (Watt)	Ar/N_2 Oranı	Basınç (mBar)	Kaplama Süresi (dk)	Kaplama Kalınlığı (nm)
24	15	1/2	$1,9x10^{-3}$	120	220

Kaplanan numunelerin fiziksel yapı karakterizasyonlarını yapmak için XRD, XPS, SEM, AFM gibi yöntemleri ile ölçümler alınmıştır. Numunelerin kaplama öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülükleri "Veeco Dektak 8" markalı mekanik profilometre ve AFM cihazıyla ölçülerek belirlenmiştir. Bazı kaplamalar sırasında tüm kaplama koşullarının aynı kalmasını sağlayarak kaplama kalınlığını belirlemek için aynı örnek tutucuya, alttaş AZ91 malzemesinin yanı sıra bir de silikon örnek konulmuştur. Sonrasında silikon üzerine yapılan kaplamalarının SEM cihazıyla kesit alanı görüntüsünden kaplama kalınlığı hakkında bilgi elde edinilmiştir. Ayrıca yapılan kaplamaların korozyon özelliklerini incelemek için "Volta Lab PGZ 402" markalı cihaz kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneyleri esnasında kullanılan elektrokimyasal hücrenin temsili resmini şekil 4.1'de görebilirsiniz.

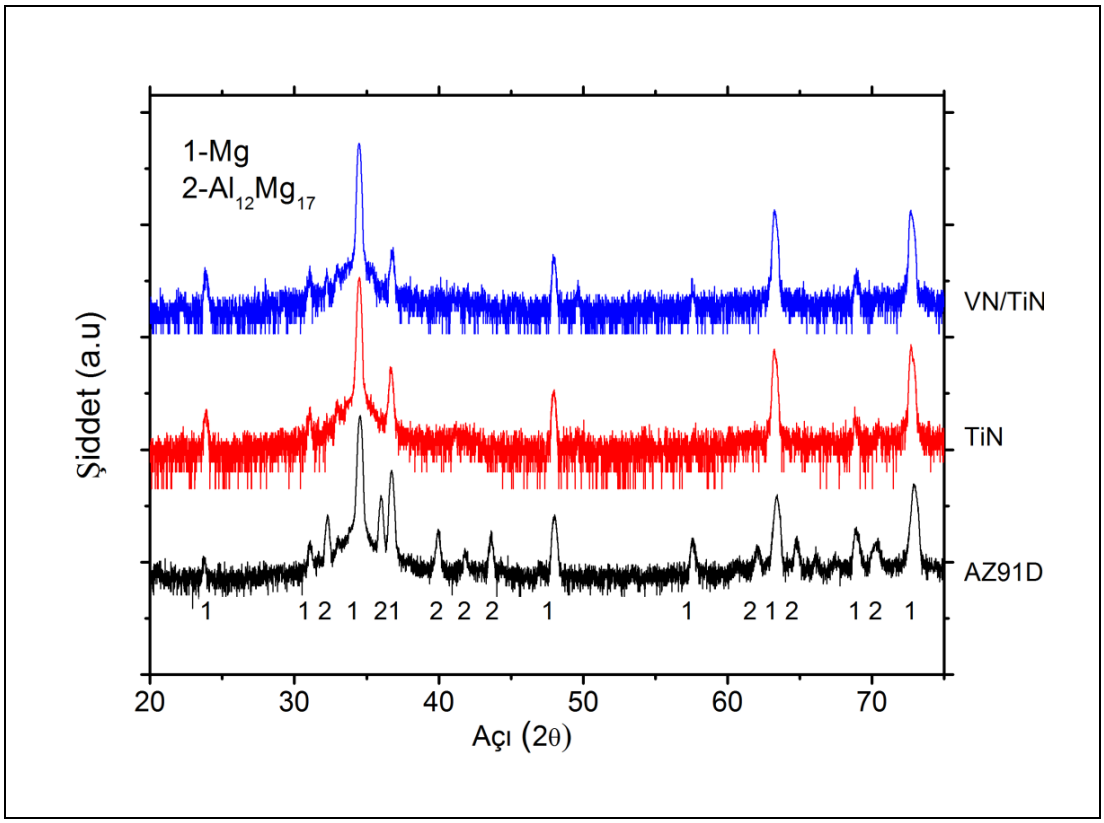


Şekil 4.1: Korozyon deneylerinde kullanılan elektrokimyasal hücre.

Korozyon deneyleri yapılırken, öncelikle numunelerin açık devre potansiyel aralığını belirlemek için içeriğinde ağırlıkça % 3,5 oranında NaCl olan sulu çözeltisinde çalışma elektroduna yerleştirilen numuneler 45 dakika süreyle ve 25±1°C'de bekletilmiştir. Bu ölçüm sonucunda bütün numuneler için açık devre potansiyeli aralığı birbirine yakın değerler çıkmıştır. Ölçümlerin her bir numune için sabit olarak gerçekleştirilmesi için Tafel polarizasyon ölçümleri yapılırken, potansiyel aralığı -2000 mV'den -1000 mV olarak girilmiştir. 1 mV/sn tarama hızında potansiyodinamik ölçüm gerçekleştirilmiş ve sonuç olarak her bir kaplanmış numune için korozyon dirençleri belirlenmiştir. Kaplanan numunelerin sertlik ve aşınma dayanımındaki değişiklikleri gözlemlemek için CSM Instrument marka mekanik test cihazı ile ölçümler yapılmıştır.

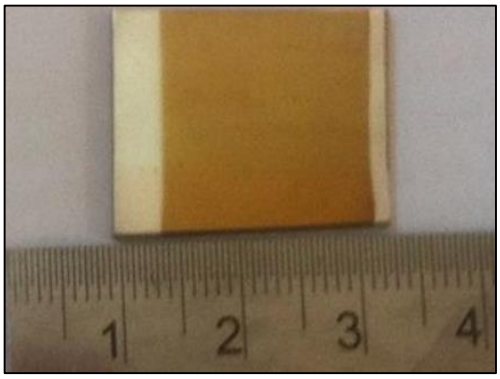
Yapılan bütün ölçümler öncelikle AZ91D alttaş malzemesinde gerçekleştirilmiş ve TiN, TiN/VN kaplanmış AZ91 numuneleri ile karşılaştırılması sağlanmıştır. Kaplamaları gerçekleştirdiğimiz AZ91D Mg alaşımlı malzemelerin yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir ve literatürle uyumlu bir şekilde istenilen fada olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.2'de de görüldüğü gibi AZ91D Mg alaşımından

alınan XRD spektrumunda gözlenen tepecikler literatürle uyumlu bir şekilde AZ91D alaşımının magnezyumun katı çözelti fazı olan α-Mg ve intermetalik faz bileşimi olan $Al_{12}Mg_{17}$ (γ fazı) fazına aittir [63]. Ancak AZ91 Mg alaşımlı malzemelerin yüzeyi TiN ve TiN/VN malzemeleri ile kaplandığında sadece kuvvetli bir α-Mg fazına ait tepecikler görülmektedir. 8 KeV'lik x-ışınlarının penetrasyon derinliğini göz önüne aldığımızda, kullandığımız alttaş malzemesinde α-Mg fazının çok daha baskın olduğu görülmektedir. Şekil 4.2'de de görüldüğü gibi alttaş üzerine gerçekleştirilen yaklaşık 220 nm'lik TiN ve TiN/VN çoklu katman kaplamalarına ait XRD spektrumunda kaplama yapıldıktan sonra Mg'ye ait tepeciklerin birbirine göre değişimi gözlemlenmemiştir. Ayrıca TiN ve VN'ye ait herhangi bir tepecik gözlemlenmemiştir. Bu durum, nispeten düşük güç ve sıcaklık şartlarında dolayı hedef malzemesinden kopan malzemelerin alttaşa ulaşana kadar enerjilerini yitirmelerinden mütevellit yüzeydeki atomlarla aktive olacak yeterli enerjileri bulamamalarından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde literatürde, daha önce AZ91 Mg alaşımlı malzeme üzerine oda sıcaklığında gerçekleştirilen TiAlN kaplamalarının amorf kristal yapısına sahip olduğu belirtilmiştir [46]. Bu tez çalışması kapsamında yapılan kaplamalar için optimum parametreleri belirlerken 316L paslanmaz çelik üzerine yüksek güç (200 Watt RF) ve yüksek sıcaklık (~ 600°C) uygulanarak yapılan TiN kaplamalarının XRD analizi sonucunda TiN tepecikleri gözlemlenmiştir. Fakat AZ91D malzemesinin erime sıcaklığı ~ 450°C olduğundan dolayı bu sıcaklıklarda kaplama yapmak mümkün olmamaktadır.



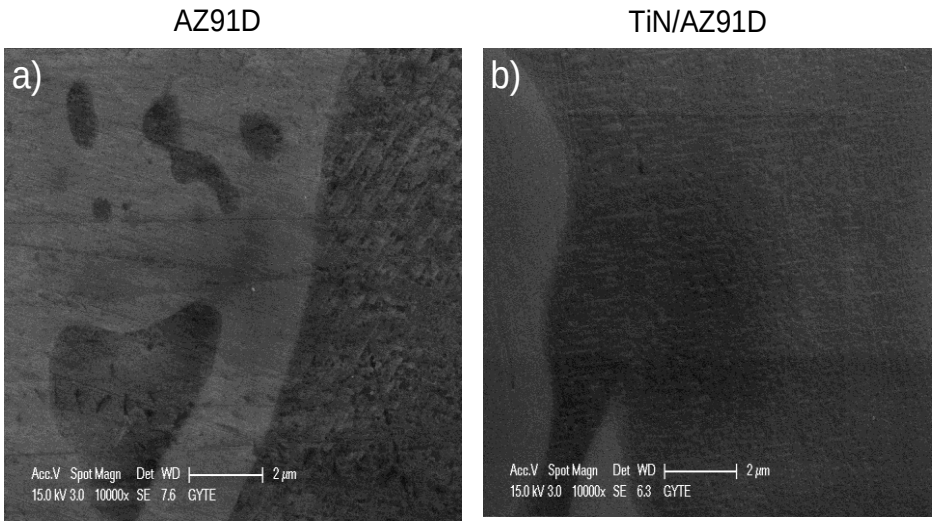
Şekil 4.2: AZ91D alttaş malzemesinin, DC magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanmış TiN ve TiN/VN kaplamaları için ölçülen XRD spektrumları.

Gerek XPS, gerekse SEM-EDS ölçümlerinde alttaş yüzeyinde Ti,V ve N'nin olduğu tespit edilmiş, ayrıca kaplama oldukça ince olmasına rağmen şekil 4.3'de'de görüleceği üzere TiN'nin rengi olan altın sarısı rengini almıştır.



Şekil 4.3: AZ91D alttaş malzemesinin yüzeyine TiN kaplandıktan sonraki altın sarısı rengi.

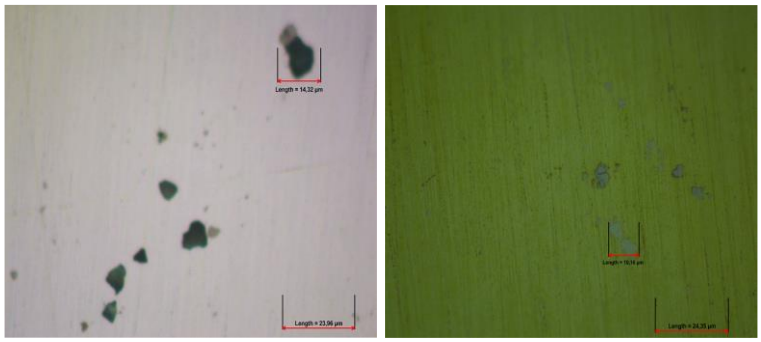
Üzerine TiN kaplama yapılmış AZ91D Mg alaşımının yüzey morfolojisini taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.4'de kaplama yapılmadan önceki AZ91D ve kaplama yapıldıktan sonra malzemelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca EDS ölçümleri yapılmış ve AZ91D içeriğinde bulunan Mg, Al ve Zn'nin atomik ağırlık yüzdesi stokiyometrisine uygun olarak sırasıyla 90,9 ve 1 olarak tespit edilmiştir. AZ91D Mg alaşımlı malzemesinin kaplama yapılmadan önceki SEM görüntüsünde hem açık renkli (γ-fazı) hem de koyu renkli (α-fazı) bölgeler iç içe geçmiş şekilde görülmektedir. γ-fazının baskın olduğu bölgelerin daha parlak ve pürüzsüzken, daha az alüminyum içeren α-fazına sahip olan bölgelerin daha pürüzlü ve delikli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca şekil 4.4 (b)'de görüldüğü gibi TiN kaplaması yapıldıktan sonra pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. Faz farkından dolayı yüzeyde oluşan pürüzlülüklerin ve delikli yapıların kaplama yapıldıkça azaldığını görmekteyiz.



Şekil 4.4: a) Saf AZ91D, b) 220 nm kalınlığında TiN kaplanmış AZ91D malzemelerinin SEM görüntüleri.

Ayrıca şekil 4.5'de de gördüğünüz gibi kaplama öncesi ve sonrası numunelerin yüzeyleri optik mikroskop aracılığıyla incelenmiştir. Şekil 4.5 (a)'da görülmektedir ki, zımparalama ve parlatma işlemini ne kadar yaparsak yapalım, AZ91D Mg alaşımlı malzemenin döküm haline getirilme aşamasında oluşan boşlukları tamamen yok etmek mümkün değildir. Dolayısıyla bu kusurlar kaplama kalitesini etkileyen unsurlardır ve

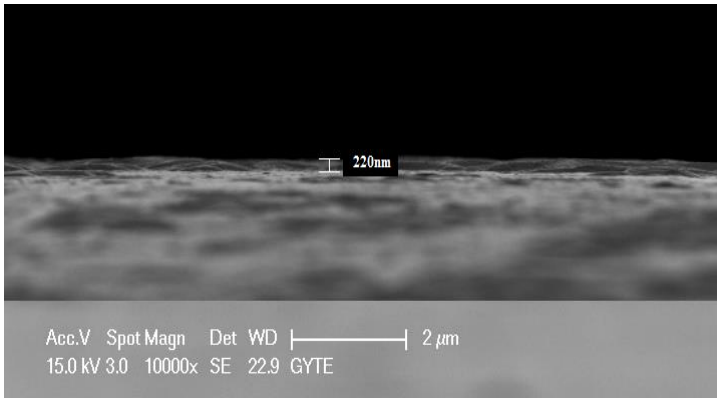
mekanik özelliklerini de etkilemektedir. Kaplamadan sonra da bu çukurcuklu yapıların tamamen yok olmadığını, ancak büyük oranda azaldığı görülmektedir.



a) b)

Şekil 4.5: TiN Kaplama a) öncesi, b) sonrası optik mikroskop görüntüsü.

Yüzey pürüzlülüğünün yanı sıra, kaplamaların kesit alan görüntüleri de incelenerek elde edilen kaplamaların morfolojileri hakkında daha fazla bilgi elde edilmiştir. Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi yapılan kaplamanın kalınlığının yaklaşık 220 nm olduğu belirlenmiştir. Ayrıca film yüzeyinin de oldukça homojen ve pürüzsüz olduğunu söyleyebiliriz. Bu sebepten dolayı, bu kaplamalar çok ince olmasına rağmen, 2-3 µm kalınlığında mikroark oksidasyon yöntemiyle yapılan ve oldukça delikli yapıya sahip olan seramik kaplamalarla benzer korozyon direnç değerine sahiptir [64].



Şekil 4.6: TiN kaplanmış Silikon malzemesinin yanal alan SEM görüntüsü.

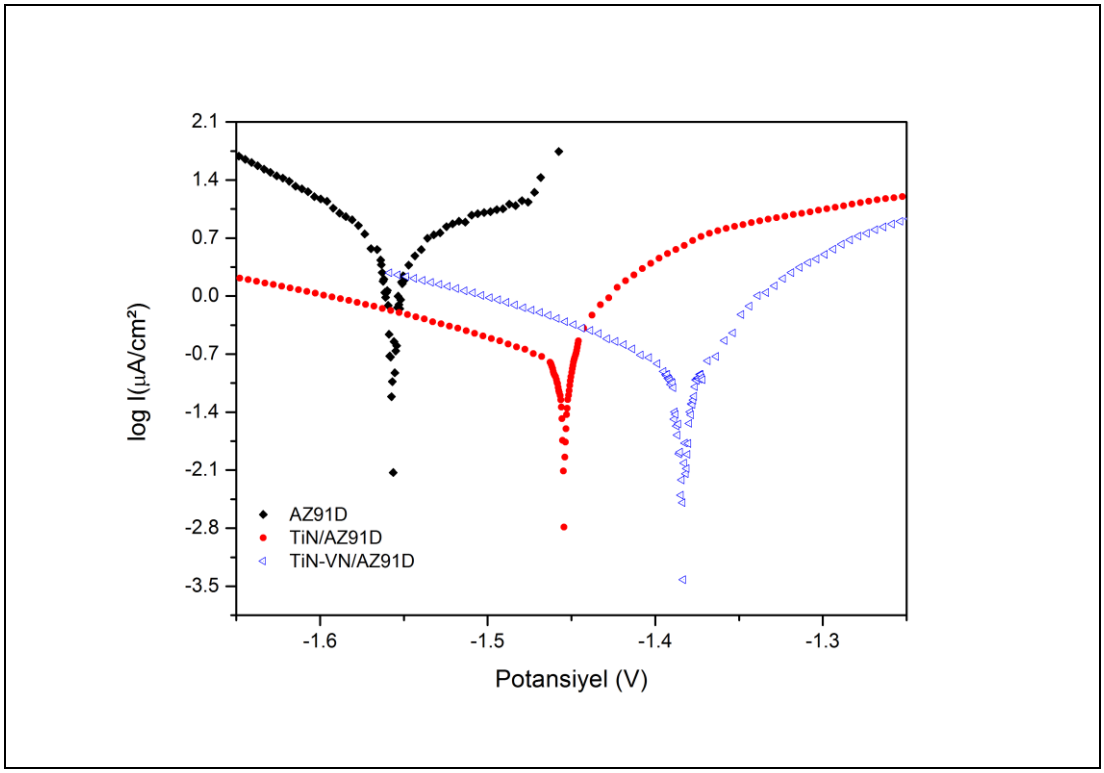
Uygulanan kaplamaların magnezyuma sağlamış olduğu korozyon dayanımını incelemek için % 3,5 NaCl içeren sulu çözeltisinde elektrokimyasal polarizasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneylerinden elde edilen tafel eğrileri kaplama öncesi ve sonrası tüm kaplamalar için ölçülmüş ve böylelikle saf AZ91D ile karşılaştırılarak değişimler analiz edilmiştir. Şekil 4.7'de, ölçümler sonucunda elde edilen tafel eğrilerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Korozyon akım yoğunlukları ve aşınma potansiyeli anodik ve katodik tafel eğrilerinin ekstrapolasyon kesişim noktasından elde edilmiştir. Bu değerler tablo 4.2'de özetlenmiştir. TiN kaplanmış numunenin (kırmızı renkli) korozyon potansiyel değeri saf AZ91D Mg alaşımlı malzemenin korozyon potansiyeli değerinden daha pozitiftir. Sadece TiN kaplamasına ait korozyon potansiyel değeri -1454,5 mV iken, dört katmanlı TiN/VN kaplamasına (mavi renkli eğri) ait korozyon potansiyeli -1384,7 mV olarak ölçülmüştür.

Tablo 4.2: Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

	E_{kor} (mV)	**I_{kor} (µA/cm^2)**	**Korozyon Oranı (µm/Yıl)**
AZ91D	-1556,6	5,1233	59,92
TiN	-1454,5	0,2624	3,069
VN/TiN	-1384,7	0,3031	3,545

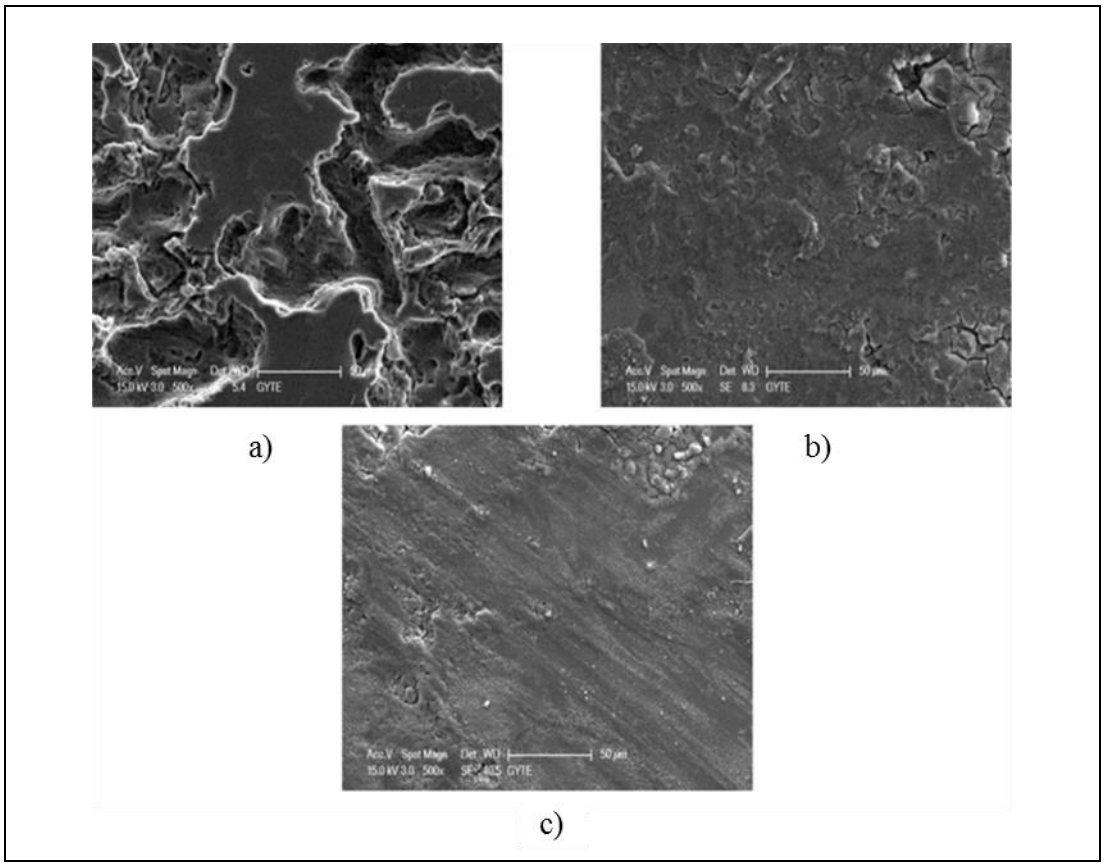
Tablo 4.2'de verilen bu değerler bize göstermektedir ki; DC magnetron saçtırma tekniği ile gerçekleştirilen çok katmanlı VN/TiN kaplaması NaCl çözeltisinde saf AZ91D ve TiN kaplamasına göre çok daha üstün bir korozyon koruması sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, korozyon akım değeri de kaplanmamış numuneye oranla yaklaşık 10 kat daha düşüktür. Literatürde yapılan çalışmalar göstermiştir ki TiN birçok kimyasal çözelti içerisinde korozyona karşı pasif davranış gösteren bir malzemedir. Kaplamaların korozyona uğramasının en önemli sebebi, yapılan kaplamalardaki çatlak, çukur gibi kusurların olmasıdır. NaCl çözeltisine maruz bırakılan malzemelerin korozyon davranışları, öncelikle çatlakların korozyona uğraması suretiyle çözeltinin alttaşa ulaşarak daha fazla korozif etkiye sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple TiN katmanları arasına ideal kalınlıkta

VN tabakası koymak korozyona karşı aktif bir koruyucu tabaka oluşturmaktadır. Ayrıca ölçümler sonrasında yapılan analizler, alttaş AZ91D Mg alaşımlı malzemenin korozyon aşınımını yılda 60 µm'den yılda 3 µm'ye düştüğünü göstermiştir.



Şekil 4.7: AZ91D, TiN ve TiN/VN kaplamalarından ölçülen Tafel Eğrileri.

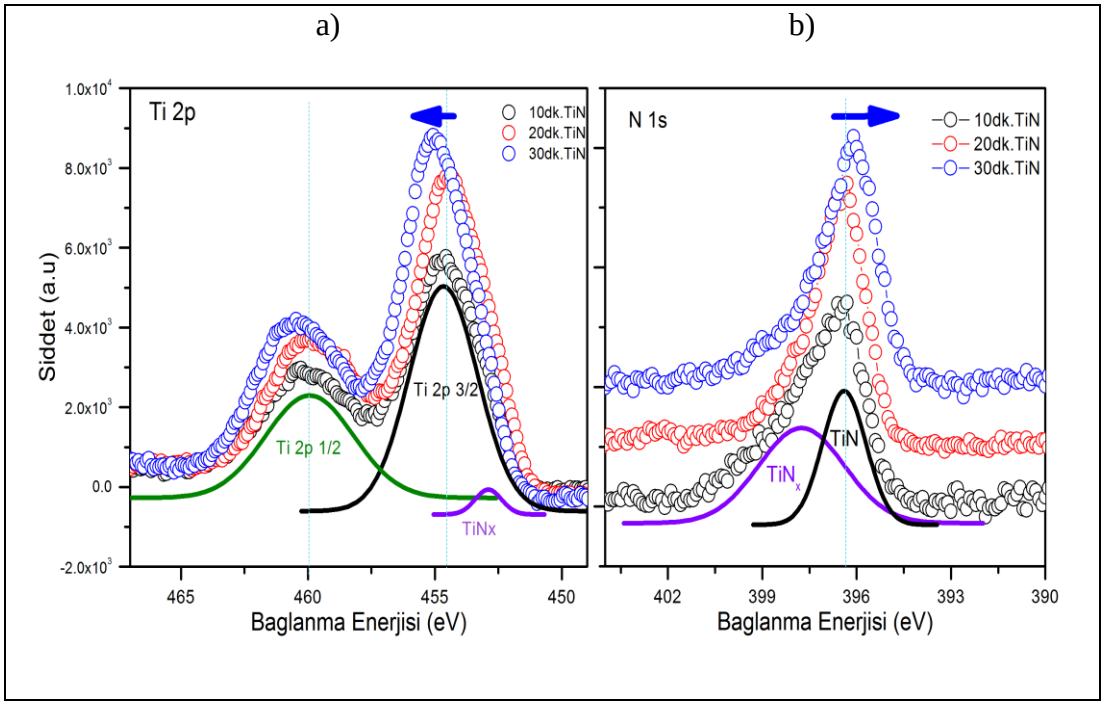
Şekil 4.8'de TiN ve çok katmanlı TiN/VN kaplanmış yüzeylerin korozyon deneyleri sonrasında alınan yüzey morfolojilerindeki değişiklikleri incelemek için SEM görüntüleri verilmiştir. TiN kaplanmış numunede yüzeysel çatlaklar ve küçük çukurlar meydana gelmiştir. Fakat araya VN katman kaplaması dâhil edilmesiyle yüzeydeki çatlakların çok daha azaldığı ve bundan dolayı yüzeydeki korozif bozunmaların daha küçük seviyede kaldığı görülmüştür.



Şekil 4.8: a) Saf AZ91D malzemesinin b) TiN, c) TiN/VN kaplamalarının korozyon deneyinden sonraki SEM görüntüleri.

AZ91D üzerine yapılan Ti, V ve N kaplamalarının kimyasal bağlanma durumunu, birbirleriyle etkileşimini ve kaplama kalınlığı hakkında daha detaylı analizini yapmak için TiN ve TiN/VN kaplamaları için XPS ölçümü yapılmıştır. TiN ve TiN/VN kaplamaları toplamda aynı kalınlıkta kaplanmıştır. Tablo 4.1'de verilen parametrelerle TiN kaplaması gerçekleştirilmiş ve kaplama esnasında 20 nm'lik her bir kaplama sonrasında XPS ölçümü alınmıştır. XPS spektrumunun analizi yapılırken Shirley arka plan çıkarması yapılmış ve Voigt fonksiyonuna göre fit edilmiştir. Kaplamaya başlamadan önce alttaş malzemesi olan AZ91D Mg alaşımının XPS spektrumu, malzeme içerisinde Mg, Al, Zn, C ve O'nun mevcudiyetini göstermektedir. Daha önce de belirtildiği gibi kaplama yapılan magnetron saçtırma sistemi ile XPS analiz odası birbirine bütünleşmiş sistemler olduğundan ve kaplamaya başlamadan önce Ar ve N_2 gazlarının içerisinden geçtiği gaz hattı pompalanmak suretiyle artık gaz kirliliklerinden arındırıldığı için kaplamadan sonra herhangi bir karbon kirliliğine rastlanılmamıştır. Ancak çok az miktarda oksijen kirliliği tespit edilmiştir. Bu oksijen kirliliğinin alttaş malzemesinin yüzeyindeki oksit tabakasından kaynaklandığı

düşünülmektedir. Çünkü kaplama kalınlığı arttıkça alttaş malzemesinin yüzeyi ile kaplama arasında ara yüzey oluşturmak suretiyle kaplama kalınlığı arttıkça oksijen pikinin şiddeti azalmaktadır. Bu malzemeye ait Ti 2p ve N 1s bölgelerinin XPS spektrumları şekil 4.9'da verilmiştir. Görüldüğü gibi, her iki spektrum için kaplama kalınlığı arttıkça piklerinin bağlanma enerji değerlerinde kaymaların olduğu gözlenmiştir. Bu durum bize, zamana bağlı olarak kaplanan film üzerinde alttaş malzemeden kaynaklanan gerilimin zamanla ortadan kalkarak düzgün bir film elde edildiğini göstermektedir. Kaplama içerisinde titanyum kimyasal oran olarak en uyumlu olduğu TiN fazının yanı sıra (Ti $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$), çok kararlı olmayan TiN_x fazı da görülmektedir. Buradaki x değeri, şekildeki mor renkle gösterilen TiN_x, pikin altında kalan alan ile kıyaslandığında çok düşüktür ve kaplama kalınlığı arttıkça kararlı olan tek bir faz hâkim olmaktadır. Diğer bir yandan N 1s spektrumunu değerlendirdiğimizde görmekteyiz ki; ilk 10 dakikalık kaplama sonrasında alınan XPS spektrumunda oldukça güçlü bir TiN_x fazı mevcutken, kaplama kalınlığı arttıkça bu fazın etkisi giderek azalmakta ve TiN'den beklenen Gaussian dağılımına sahip olan tek bir tepeciğe dönüşmektedir. Kaplama kalınlığı arttıkça TiN kaplamaları tek fazlı ve daha kararlı yapıya ulaşmış ve Ti 2p ve N 1s tepecikleri TiN'den beklenen bağlanma enerji değerlerine ulaşmaktadır [65].

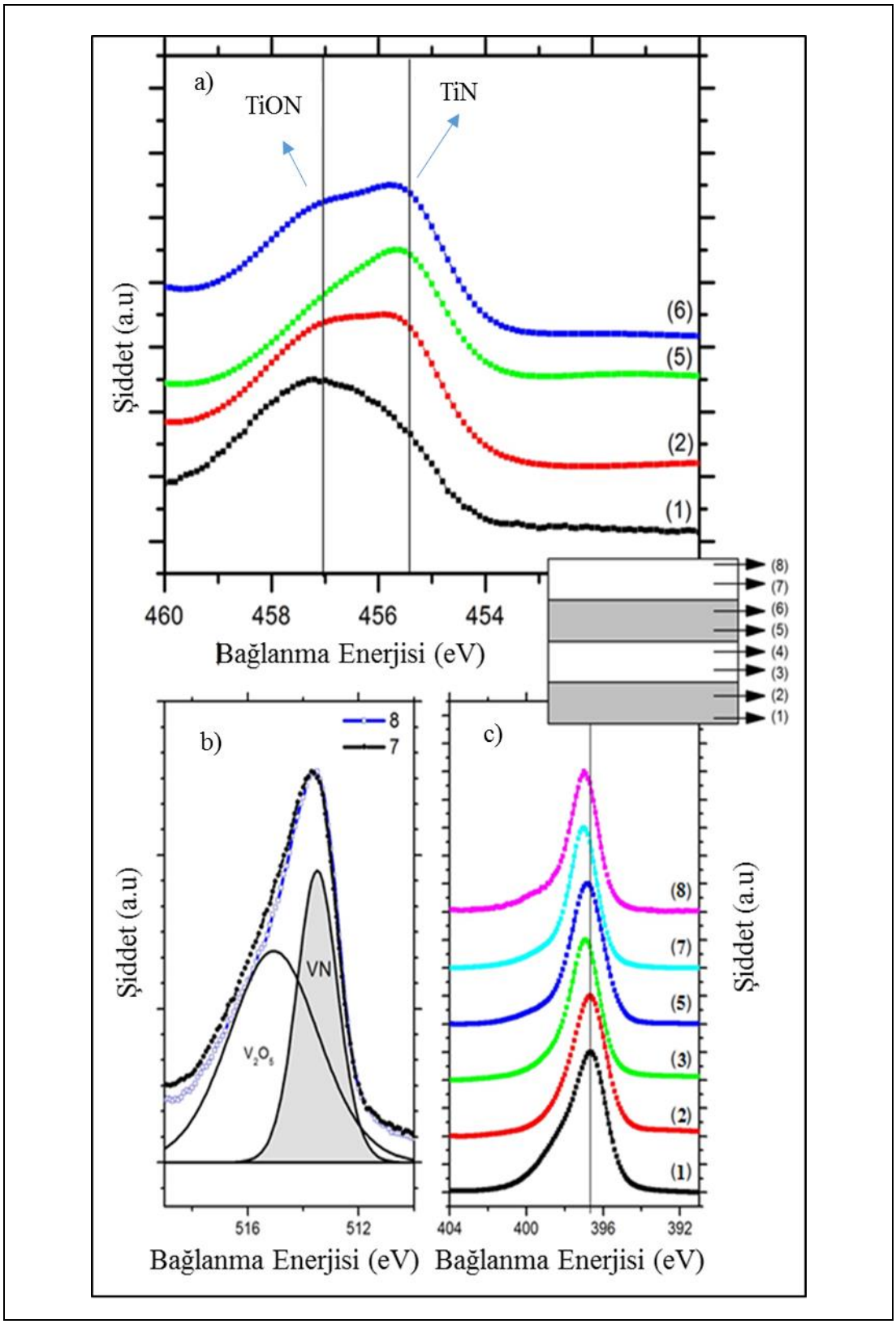


Şekil 4.9: TiN kaplamalarının a) T 2p, b) N 1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları.

Toplamda 4 katman olarak gerçekleştirilen TiN/VN kaplamasının her bir katmanı için ölçülen XPS spektrumları şekil 4.10'da görülmektedir. XPS ölçümünün gerçekleştirilme aşaması şu şekildedir; AZ91D alttaş üzerine 15 dakikalık TiN kaplamasından XPS ölçümü alındı, sonraki ikinci 15 dakikalık TiN kaplamasından sonra XPS alınmış, sonrasında 15 dakikalık VN kaplamasından sonra XPS görüntüsü alınmak suretiyle bu şekilde devam eden işlem süreci neticesinden toplamda 4 katmanlı TiN/VN çoklu katman kaplamalarının hem alttaş ile bağlanma durumu, hem katmanların kendi aralarındaki ve ara yüzeylerdeki bağlanma durumu incelenmiştir. Kaplama kalınlığına bağlı olarak farklı katmanlardan elde edilen Ti $2p_{3/2}$, V $2p_{3/2}$ ve N *1s* piklerinin Voigt fonksiyonuna göre dağılımını gösteren spektrumlar şekil de verilmiştir. İlk 10 nm'lik TiN kaplamasından sonra (şemadaki 1. bölge), T $2p_{3/2}$ pikinin merkezi 455,4 eV ve 457 eV bağlanma enerji değerlerinde bulunan iki ayrı pikten oluştuğu görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmada görülmektedir ki; PVD yöntemiyle ince katman haline TiN kaplanmış filmlerin XPS analizleri sonucunda Ti $2p_{3/2}$ pikinin bağlanma enerjisi değeri 455 eV olarak rapor edilmiştir [65]. Bunun sebebinin, TiN kalınlığının oldukça ince olduğunu ve magnezyum alaşımının yüzeyindeki yüksek oksijen oranını ele aldığımızda, film ve magnezyum alaşımı arasında bulunan ve elektronegatifliği daha yüksek olan oksijen atomlarının ilk 10 nm'lik film oluşumuna dâhil olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bu sebepten dolayı, 455,4 eV ve 457 eV'de gözlenen pikler sırasıyla TiN ve TiON fazlarından kaynaklanmaktadır [66]. Bu durumda TiN film kalınlığının artmasıyla, şekil 4.10'da kırmızı çizgi ile gösterilen ikinci bölgeden alınan spektrumdaki düşük bağlanma enerji değerindeki TiN pikinin şiddetinin artmasıyla desteklenmektedir. Fakat kaplama kalınlığı arttıkça hala aktif Ti atomlarının azot yerine oksijenle bağ yapmasından dolayı TiON pikinin varlığını görmekteyiz. Bu tabakadaki oksijen varlığının azot gazının yeterince saf olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TiN üzerine kaplanan ilk 10 nm'lik VN tabakasının sonrasında XPS spektrumu alınmış ve Ti $2p_{3/2}$ pikinin şeklinde değişiklikler olduğu ve TiON pikinin şiddeti azalırken, TiN pikinin şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. TiN üzerine kaplanan VN tabakası alttaki TiN tabakasından oksijen soğurarak altta daha az oksijen içeren ve daha kararlı bir TiN tabakası oluşmasına olanak sağlamıştır. Alt katman kaplamalarının içeriğinde bulunan oksijen atomlarının daha üst katmanlara çıkabilmesi için ısı transferi gibi atomları aktive edecek bir enerjiye ihtiyaç vardır. Yapılan kaplamalar oda sıcaklığında gerçekleşmesine rağmen, oksijen atomlarının TiN tabakası içerisinde hareket edip TiN

ve VN ara yüzeyine doğru yayılmasının sebebi, hedef malzemeden kopup gelen enerjik parçacıkların yüzeye çarpması sonucu bölgesel olarak ısı transferidir. Oksijen atomlarının TiN tabakası içerisindeki difüzyonunu daha detaylı incelemek için TiN/VN kaplamasının ara yüzeyi (7. bölge) ile yaklaşık 50 nm kalınlığındaki VN tabakasının yüzeyinden (8. bölge) alınan V $2p_{3/2}$ spektrumları karşılaştırılmıştır. 513 eV'de ortaya çıkan ve daha yüksek şiddete sahip olan pik VN'a ait olmaktadır. 516 eV'deki daha zayıf ve geniş pik V_2O_5 fazına ait olduğu belirlenmiştir. Her iki bölgeden alınan spektrumlar şekil 4.10'da gösterilen VN pikine göre normalize edilip incelendiğinde TiN/VN ara yüzeyindeki V_2O_5 pikinin şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum oksijenin, VN tabakasının kaplanması sırasında üstteki ara yüzeye doğru hareket ettiğini ve V_2O_5 tabakasının oluşumunu sağladığını göstermektedir.

Aynı malzemenin her bir katmanının XPS analizi sonucunda N *1s* bölgesi incelenmiş ve N *1s* pikinin bağlanma enerjisi ele alındığında yukarıda açıklanan durum ile aynı doğrultuda olduğu görülmüştür. İlk 10 nm'lik kaplamadan sonra alınan spektrumda oldukça yüksek şiddetli bir ikincil pik mevcutken, sonraki kaplamalarda bu pikin etkisinin azaldığını görmekteyiz ve TiN'den beklenen bir şekilde merkezi 397 eV'de bulunan Gaussian dağılımına sahip olan tek bir pik baskın olmaktadır.



Şekil 4.10: TiN/VN kaplamalarının a) Ti 2p3/2, b) V 2p3/2, c) N 1s XPS spektrumu.

DC magnetron saçtırma yöntemiyle gerçekleştirilen TiN ve TiN/VN kaplamalarının Mg alaşımlı malzemelerin korozyon direncini arttırdığı

gözlemlenmiştir. Ayrıca yapılan Vickers sertlik ve aşınma dayanımı sonucunda DC yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamaların alttaş malzemesi olan AZ91D Mg alaşımına kıyasla malzemelerin dayanımını çok az bir miktar arttırdığı belirlenmiştir. AZ91D alaşımının Vickers sertlik değeri 74 HV iken, yapılan TiN kaplamasının sertlik değeri 83 HV olarak hesaplanmış olup, Mg alaşımının sertliğini % 12 oranında artırmıştır. Tez çalışmasının diğer aşamasında RF magnetron saçtırma yöntemiyle geçiş metal nitrür kaplamalar yapılmış ve bu kaplamaların alttaş malzemesi olan AZ91D'nin korozyon dayanımında ve mukavemetinde ne gibi değişiklikler yaptığı incelenmiştir.

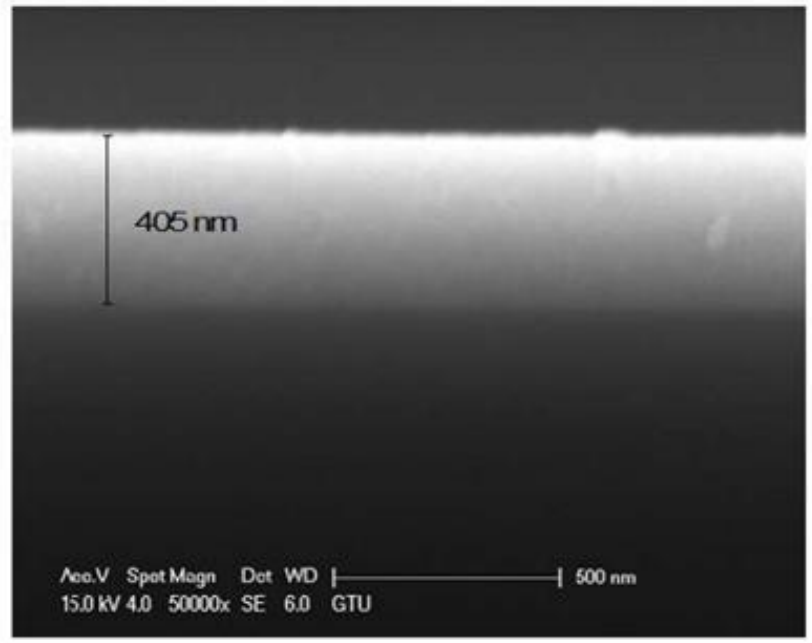
4.1.2. RF Magnetron Saçtırma Yöntemiyle AZ91D Üzerine TiN, (Ti,V)N ve Çok Katmanlı TiN/VN Kaplanması

Tez çalışmasının bu bölümünde RF magnetron saçtırma yöntemiyle AZ91D alttaş malzemesi üzerine yapılan TiN, çok katmanlı TiN/VN kaplamalarının yanı sıra titanyum ve vanadyumun beraber depolanarak oluşturulan (Ti,V)N kaplamaları da yapılmıştır. Laboratuvarımızda bulunan magnetron saçtırma sisteminde iki tane RF kaynağı olduğu için aynı anda kaplama yapılmasına olanak sağlanmaktadır. Kaplamalar yapıldıktan sonra elde edilen numunelerin mekanik ve yapısal özellikleri incelenmiş ve korozyon dayanımı belirlenmiştir. Sonrasında, her üç farklı kaplama her yönüyle karşılaştırılmış ve AZ91D Mg alaşımlı malzemelerin mekanik özelliklerini geliştiren kaplama belirlenmiştir. Ayrıca, aynı tür kaplamaları farklı yöntemler ile yapmak (RF/DC magnetron saçtırma) kaplama esnasında uygulanan gücün etkisini ve elde edilen kaplamaların kalitesini kıyaslama fırsatı oluşturmuştur. Çünkü hedef malzemesinden koparak yüzeye çarpan iyonların enerjileri DC'de yaklaşık 50 eV iken, RF tekniği ile kaplanan numunelerde 1000 eV civarındadır. Bundan dolayı elde edilen kaplamaların mekanik ve yapısal özellikleri birbirlerinden farklılıklar göstereceklerdir. RF saçtırma tekniği ile yapılan kaplamaların zamana bağlı kaplama oranı, DC saçtırma tekniğine göre daha düşüktür. Bu sebepten dolayı RF yöntemi ile elde edilen kaplamalar esnasında 100 Watt'lık güç uygulanmıştır. RF magnetron saçtırma yöntemiyle yapılan kaplamalar için uygulanan parametreler, bu çalışma için tekrar kalibre edilmiştir. Bunun sonucunda kaplamaları gerçekleştirmek için en ideal parametreler tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3: Farklı koşullarda uygulanan kaplamaların büyütme parametreleri.

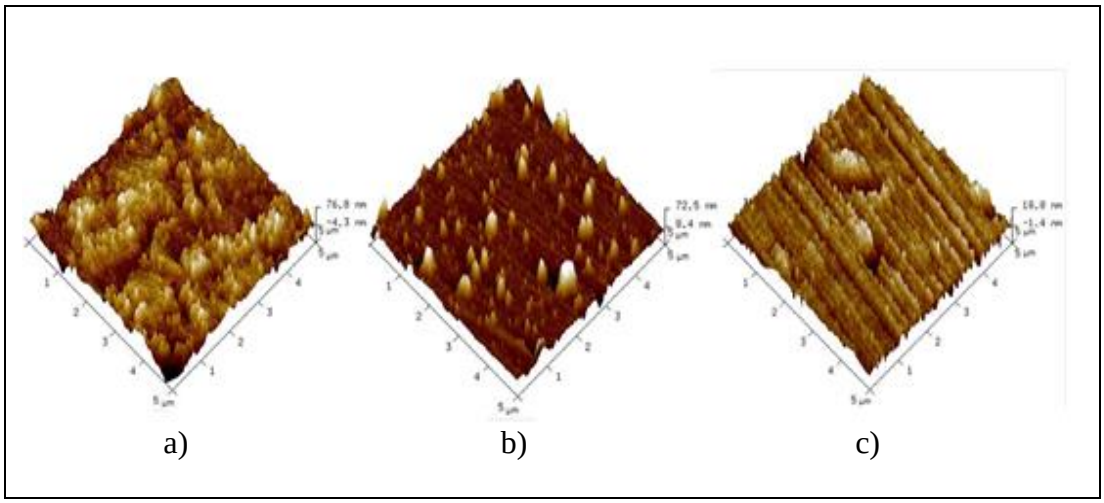
	Güç	**Ar/N_2**	**Basınç**	**Kalınlık**
TiN	100 W	1/2	$1{,}9x10^{-3}$ mBar	400 nm TiN
VN/TiN Çok Katmanlı	100 W	1/2	$1{,}9x10^{-3}$ mBar	2x(100 nm TiN/ 100 nm VN)
(Ti,V)N	100 W	1/2	$1{,}9x10^{-3}$ mBar	400 nm (Ti,V)N

Tablo 4.3'de belirtilen parametrelerle oda sıcaklığında AZ91D Mg alaşım üzerine yaklaşık 400 nm kalınlığında TiN, (Ti,V)N ve dört katmanlı TiN/VN kaplamaları yapılmıştır. Kaplamaların kalınlık değerleri hem x-ışını reflektivite ölçümü sonucu elde edilen datanın analiz edilmesinden, hem kaplama sırasında örnek tutucuya yerleştirilen küçük silikon alttaş malzemesi üzerine gerçekleştirilen kaplamanın kesit alanı SEM görüntüsünden belirlenmiştir (şekil 4.11). Her iki ölçüm sonucu birbirlerini destekler niteliktedir.



Şekil 4.11: TiVN kaplamalarının kesit alan görüntüsü.

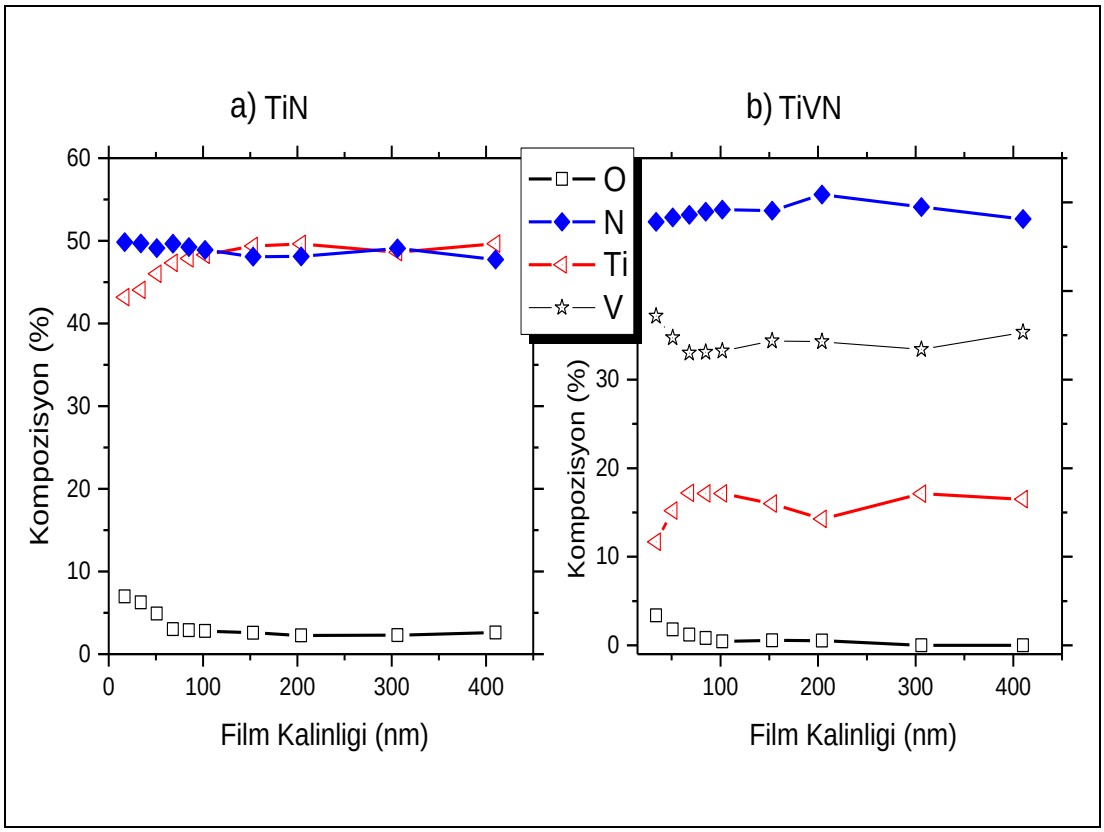
Geçiş metal nitrür kaplı AZ91 malzemelerinin yüzey pürüzlülüğü ve kusurları hakkında detaylı bilgi edinmek için AFM ölçümü alınmıştır. Şekil 4.12'de TiN, TiVN ve TiN/VN kaplamaları için üç boyutlu AFM görüntüleri verilmiştir. TiN, TiVN ve TiN/VN kaplamalarının ortalama pürüzlülük değerlerini ölçüm sonucunda elde edilen pürüzlülük etkin değerleri (RMS) ile belirlenmiştir. AFM görüntülerinde açıkça görüldüğü üzere; kaplamaların içeriğine vanadyum ilave edilmesi yüzey pürüzlülüğünün azalmasını sağlamıştır. En yüksek yüzey pürüzlülüğü TiN kaplamalarında görülmüştür ve RMS değeri 20 nm'dir. Yüzeyinde küçük taneli kümelenmeler oluşmuştur. Ti ve V malzemelerinin beraber depolanarak elde edilen TiVN kaplamasın için ölçülen RMS değeri 14,2 nm'dir. Yüzey pürüzlülüğü vanadyum ilavesi ile nispeten azaltılmıştır, fakat yüzeyde farklı boyutlardaki kümelenmeler hala mevcuttur ve seyrek bir şekilde yüzeye dağılmıştır. TiN/VN çoklu kaplamalarda ise yüzey pürüzlülüğünün çok daha azaldığı belirlenmiştir ve RMS değeri 4,5 nm'dir. Daha önce de ifade ettiğimiz gibi vanadyum atmosfer ortamında doğal olarak oksitlenen bir malzemedir ve VO_2 fazı kaygan bir tabakadır. Bizim yapmış olduğumuz toplamda 4 katman şeklinde ve son katmanı VN olan kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün diğer kaplamalara göre en düşük olmasının esas sebebi yüzeyde oluşan oksit tabakasıdır.



Şekil 4.12: a) TiN, b) TiVN, c) TiN/VN kaplamaları için üç boyutlu AFM görüntüleri

Elde edilen kaplamaların kimyasal bağlanma durumlarını analiz etmek için periyodik aralıklarla kaplama işlemi durdurulmuş ve XPS ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.13'de görüldüğü gibi kaplama kalınlığı arttıkça, kaplama içeriğindeki malzemelerin

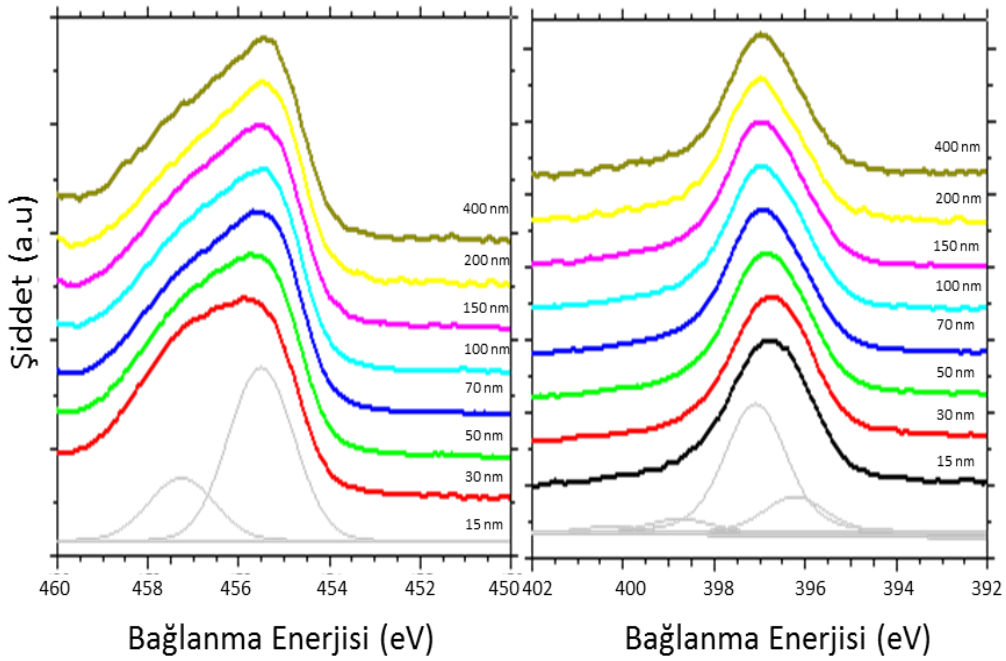
kimyasal kompozisyonları periyodik olarak artmaktadır. Ölçümü gerçekleştirilen numunelerin içeriğinde Ti, V, N ve O'dan başka içerik bulunmamaktadır. XPS ölçümü sonucunda elde edilen eğriler Shirley arka planı çıkartılarak ve Voigt fonksiyonuna göre fit edilerek analiz edilmiştir.



Şekil 4.13: a) TiN, b) TiVN kaplamalarının XPS spektrumundan elde edilen kaplama kalınlığına bağlı kimyasal kompozisyon.

Şekil 4.13'de de görüldüğü gibi TiN kaplamasının ilk aşamasında yüksek oranda oksijen mevcudiyeti söz konusudur. Fakat kaplama kalınlığı arttıkça oksijen yüzdesi miktarı da azalmıştır ve kaplama kalınlığı yaklaşık 75 nm'ye ulaştığında oksijen miktarı % 2,8 gibi bir değerde sabit kalmıştır. Diğer yandan, kaplama kalınlığı arttıkça nitrojen miktarında azalma olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebini şu şekilde açıklayabiliriz; kaplama esnasında hedef malzemeden kopup yüzeye çarpan atomların yüzeyde bölgesel olarak ısınmaya sebebiyet vermesinden dolayı kaplamanın alt katmanlarındaki oksijen, yüzeye doğru hareket etmekte ve Ti atomlarının O atomları ile bağ yapabilirliliği N'ye göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Ti atomlarının O atomları ile bağ yapmayı tercih etmesi durumu kaplamalarda nitridasyon işlemini olumsuz etkileyen bir faktördür. Kaplama kalınlığı yaklaşık 75

nm'ye ulaştığında, O atomlarının kaplama yüzeyine doğru difüzyonunun azalmasıyla N/Ti oranı yaklaşık 1 değerine ulaşmıştır. Bu kaplamaların istenen şekilde oranlı olduğu anlamına gelmektedir. TiN kaplamaları esnasında oluşan bu eğilim, TiVN ve TiN/VN çok katmanlı kaplamalar esnasında da görülmüştür. Fakat bu kaplamalar sonrasında analiz edilen XPS spektrumlarına göre TiVN ve TiN/VN çok katmanlı kaplamalardaki oksijen miktarı TiN kaplamasındaki oksijen miktarından daha az (% 0,5) olduğu tespit edilmiştir. Bu durum muhtemelen hedef malzemesinden ya da vakum ortamındaki artık gazlardan kaynaklanmaktadır. Çünkü her ne kadar vakum ortamını gazlardan arındırdığımızı düşünsek de içerisinde bir miktar kirlilik mevcuttur. Şekil 4.13 (b)'yi incelediğimizde, aynı değerde güç (100W) uygulanarak aynı anda kaplanan TiVN kaplamasındaki V miktarı, kaplamadaki Ti miktarından fazla çıkmıştır. Bu farklılık Ti ve V malzemelerinin, her ne kadar aynı parametreler uygulanarak kaplanmak istense de farklı kaplama oranlarına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ve vanadyum hedef malzemesinin, Ar/N_2 plazma ortamında titanyumdan daha aktif davranmasından kaynaklanmaktadır. Bu davranış daha önce Kutschej tarafından yapılan MgO alttaş üzerine aynı büyütme parametreleri uygulanarak TiN ve VN epitaksiyel olarak kaplanan malzemelerde ispatlanmıştır [67]. Buna ek olarak, Ti ve V malzemelerinin beraber depolanarak elde edilen TiVN kaplamalarındaki V/(Ti+V) oranı, kaplama kalınlığı arttıkça % 76'dan % 68'e düşmüştür. Metal atomlarının oksijen ile bağ yapabilme eğilimi birbirinden farklı olduğu için konsantrasyon oranı da farklılık göstermektedir.

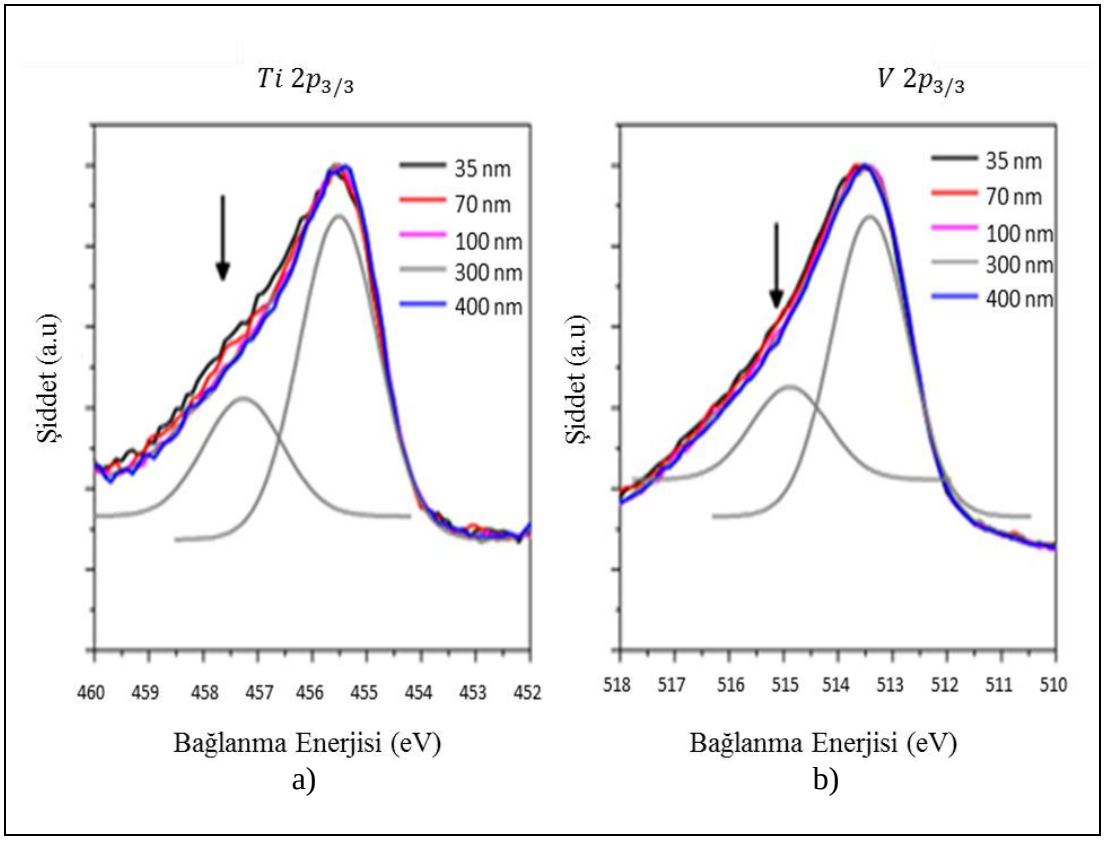


a) b)

Şekil 4.14: RF magnetron saçtırma yöntemiyle elde edilen TiN kaplamalarına ait a) Ti 2p, b) N 1s XPS spektrumları.

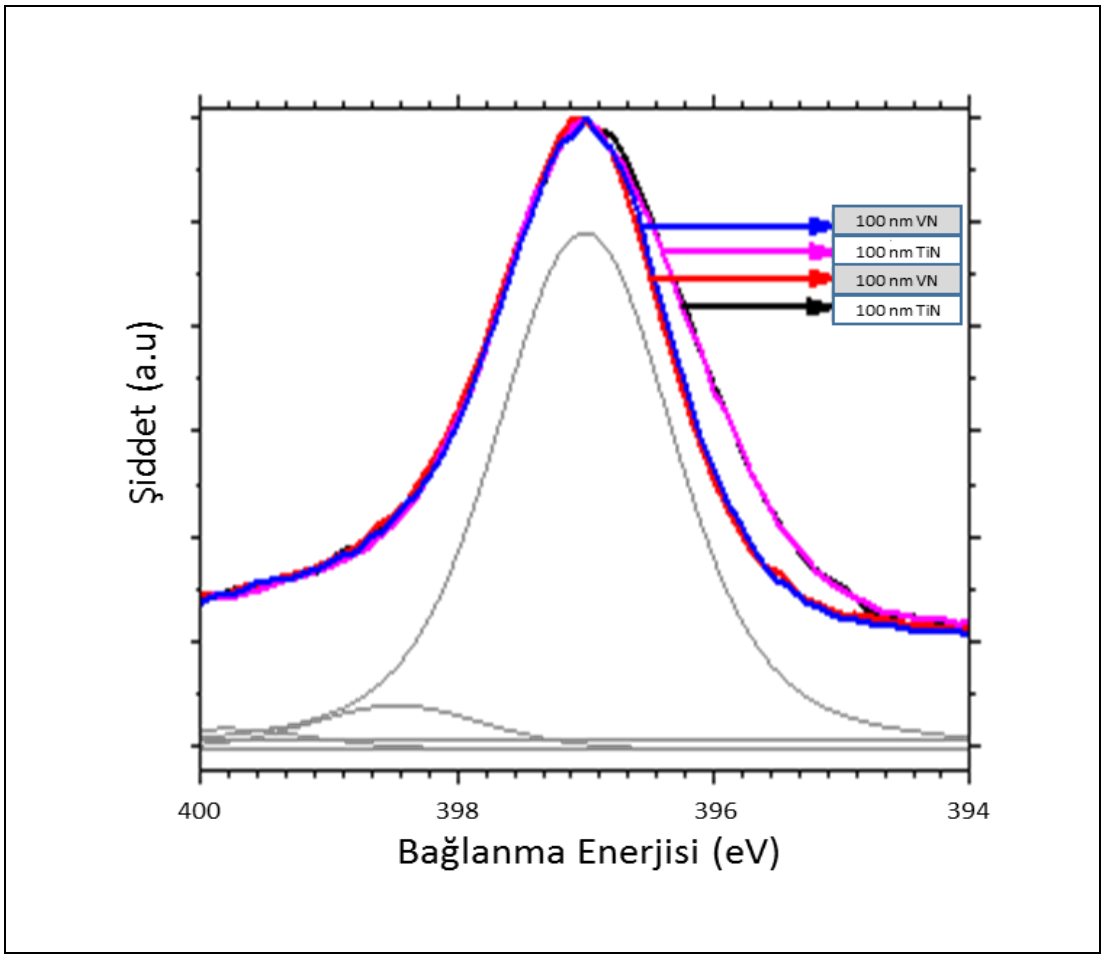
RF magnetron saçtırma yöntemiyle elde edilen TiN, TiVN ve TiN/VN çok katmanlı kaplamalarındaki Ti, V ve N'nin kimyasal bağlanmasını daha detaylı bir şekilde incelemek için her bir kaplama için Ti 2p, V 2p ve N 1s bölgelerinden XPS spektrumları alınıp analiz edilmiştir. TiN kaplamasını ele alacak olursak, Ti 2p pozisyonundaki pike ait spektrum şekil 4.14'de verilmiştir ve bu pik Shirley arka planı çıkarılıp Voigt fonksiyonuna göre fit edildiğinde görülmektedir ki spin-orbit ayrımından dolayı iki pikten (Ti $2p_{3/2}$-Ti $2p_{1/2}$) meydana gelmektedir. Bu piklerin bulunduğu bağlanma enerji değerlerinin farkı ($\Delta = Ti\ 2p_{3/2} - Ti\ 2p_{1/2}$) 5,87 eV olarak ölçülmüştür. Bu değer literatür ile uyumludur [65]. Kaplamanın ilk aşamasında yaklaşık 15 nm'lik TiN ince filmi oluşturulduğunda Ti $2p_{3/2}$ spektrumunun altındaki bölgenin, biri 455,4 eV bağlanma enerjili diğeri ise 456,9 eV bağlanma enerjili iki ayrı pikten oluştuğunu görmekteyiz. Ölçümler sonucu elde edilen bu değerleri literatür ile kıyasladığımızda, düşük bağlanma enerjili piki TiN'e ait olduğunu ve yüksek bağlanma enerjili pikin de TiO_xN_y'a ait olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca herhangi bir metalik Ti piki gözlemlenmemiştir [68]. Kaplama kalınlığı arttıkça

oksijenin etkisinin azaldığını ve TiN'a ait pikin etkisinin arttığını gözlemledik. Bu durum kaplama kalınlığına bağlı olarak zamanla oksijen kirliliğinin azaldığını ve kaplanan filmin alttaş malzemesiyle ara yüzeyde meydana gelen gerilmenin azalarak kaliteli bir TiN kaplaması oluştuğunu açıklar niteliktedir. N 1s bölgesinde de aynı Ti $2p_{3/2}$ spektrumuyla uyumlu bir değişim göstermektedir. Kalınlık arttıkça N 1s pikine ait bağlanma enerji değeri 397 eV değerine yaklaşmıştır. Belli bir kalınlıktan sonra pikin pozisyonunda bir değişiklik olmaması, artık Ti atomlarının sadece azot atomlarıyla bağ yaptığını göstermektedir.



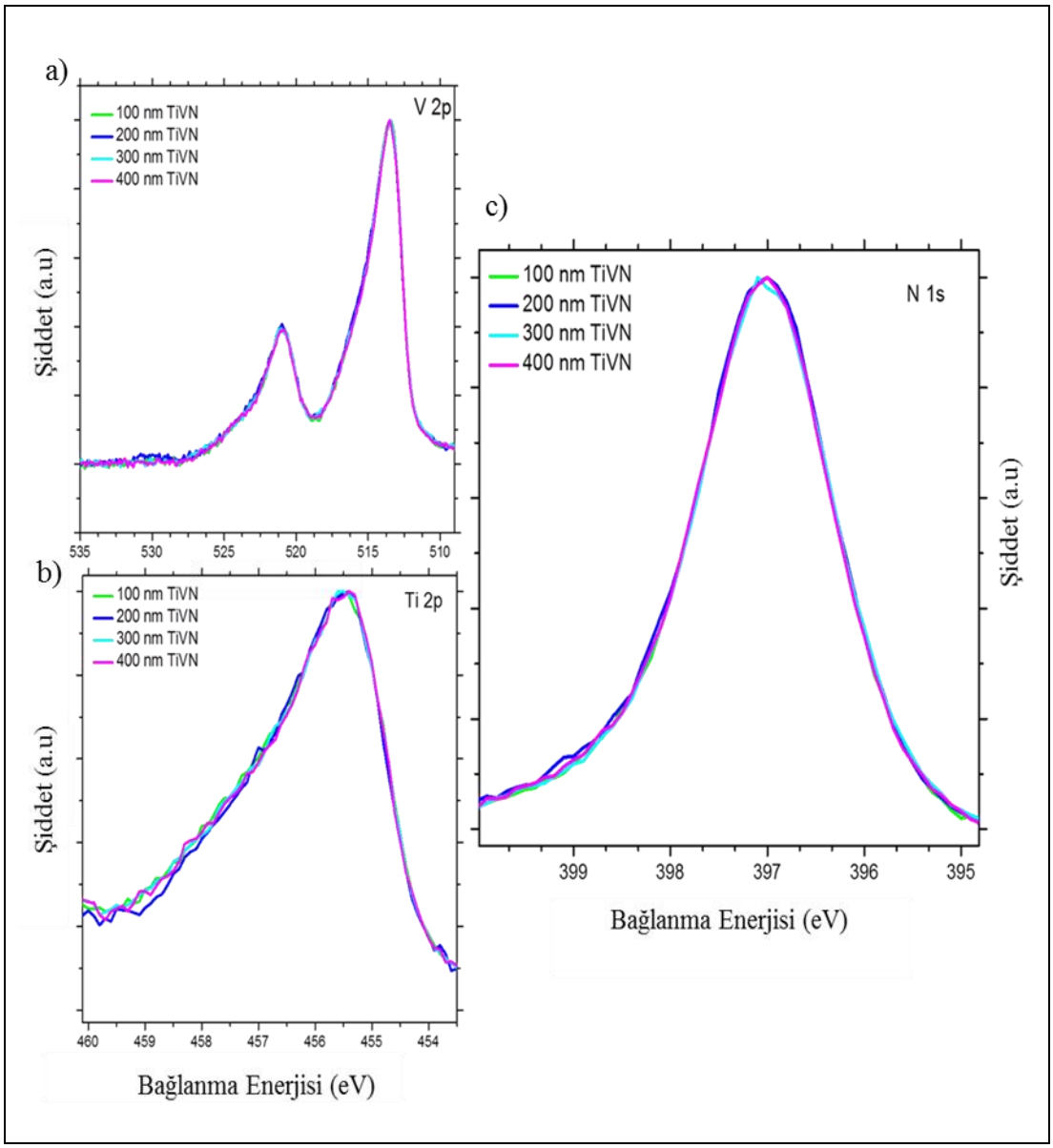
Şekil 4.15: RF saçtırma yöntemiyle elde edilen TiN/VN çok katmanlı kaplanmasının a) Ti $2p_{3/2}$, b) V $2p_{3/2}$ bölgelerinin XPS spektrumları.

TiV ve VN kaplamalarının ardışık dört katman oluşturulduğu TiN/VN kaplaması için ölçülen XPS spektrumu şekil 4.15'de verilmiştir. Ti $2p_{3/2}$ pikinin beklendiği gibi 455,4 eV bağlanma enerjisi pozisyonunda olduğunu görmektesiniz. Aynı şekilde V $2p_{3/2}$ pikini de beklendiği gibi 513,4 eV enerji değerinde görülmüştür. Ayrıca kaplama kalınlığı arttıkça her iki pikin yapılarında herhangi bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.



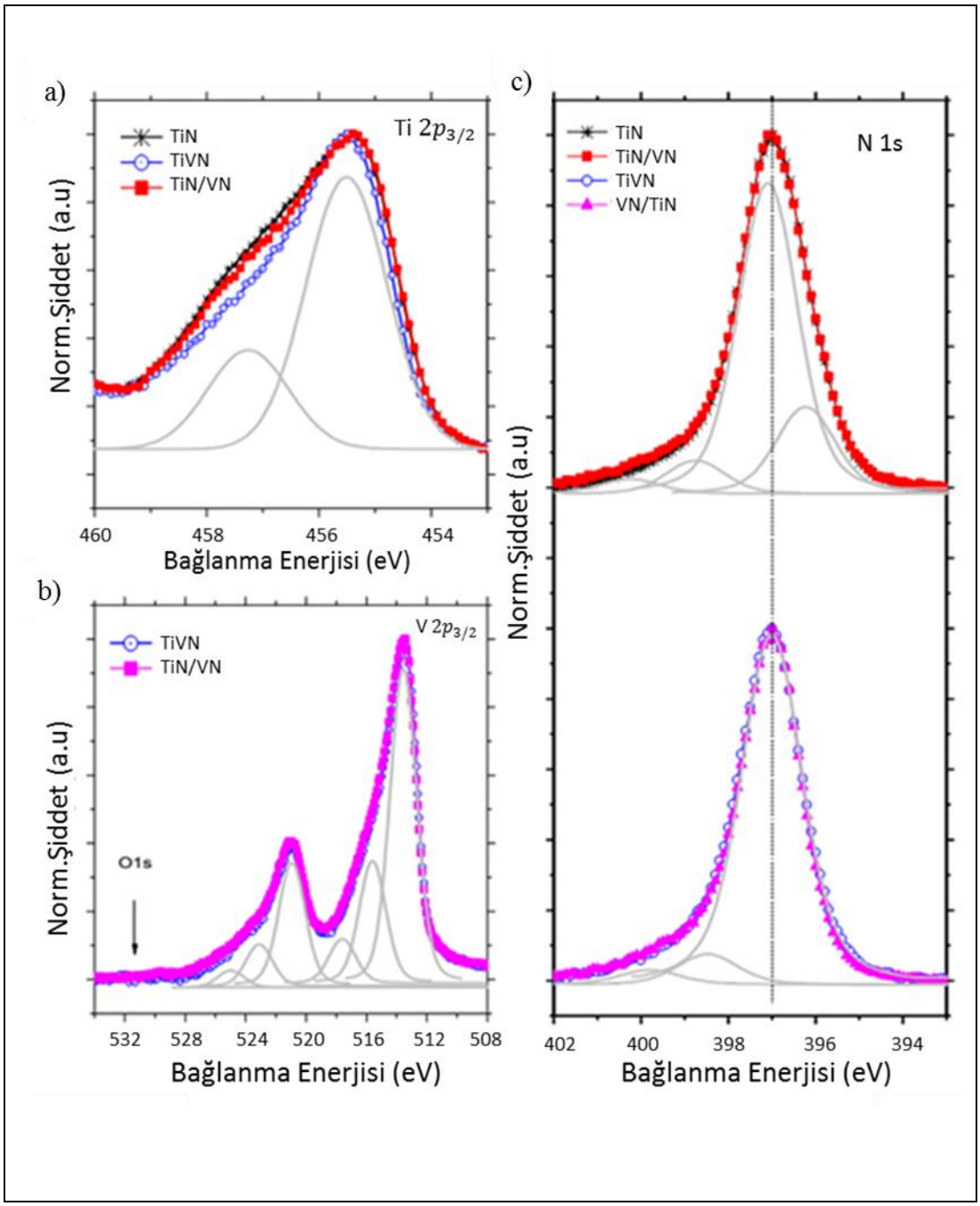
Şekil 4.16: RF saçtırma yöntemiyle elde edilen TiN/VN çok katmanlı kaplanmasının N 1s bölgesinin XPS spektrumu.

Fakat şekil 4.16'da her katman kaplamasından sonra ölçülen N 1s spektrumunu görmektesiniz. N 1s pikine ait spektrum Shirley arka plan çıkarması yapılarak Voigt fonksiyonuna göre analiz edildiğinde düşük enerji değerinde baskın bir pikin olduğunu görüyoruz. Her bir katman kaplaması tamamlandığında, N 1s'e ait pikin tepe noktasının sağdan sola doğru kaydığını, ancak her bir katmanın kalınlığı yaklaşık 100 nm kalınlığında olduğu için aynı katman içerisinde zamana bağlı herhangi bir değişim gözlenmemiştir. İlk TiN tabakasının kaplanmasından sonra alınan XPS spektrumunda N 1s tepeciği 396,9 eV'de bulunmuş, sonrasında gerçekleştirilen VN tabakasının kaplanmasıyla bu pikin tepe noktasının pozisyonu 397 eV'ye kaymıştır ve pik daralmıştır. Bu durum azotun Ti atomları ile bağ yapabilirliğinin, V atomlarına göre daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır [66].



Şekil 4.17: RF saçtırma yöntemiyle elde edilen TiVN kaplanmasının a) V $2p_{3/2}$, b) Ti $2p_{3/2}$, c) N 1s bölgelerinin XPS spektrumları

Şekil 4.17'de Ti ve V malzemesinin beraber depolanarak elde edildiği TiVN kaplaması için belirli sürelerde kaplama işleminin durdurularak alınan V 2p, Ti 2p ve N 1s spektrumlarını görebilirsiniz. Burada da görüldüğü gibi kaplama kalınlığı arttıkça her üç pik de yapısal bir değişim gözlemlenmemesi, kaplamaların başından itibaren kararlı bir yapıda oluştuğunu göstermektedir. Yapılan her üç farklı kaplama için alınan XPS spektrumlarını birbirleriyle karşılaştırarak analiz ettiğimizde şekilde ki görüntü ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.18: TiN, TiN/VN ve TiVN kaplamalarının a) Ti $2p_{3/2}$, b) V $2p_{3/2}$, c) N 1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları.

Bu şekil 4.18'de üç farklı şekilde kaplanan malzemelerin Ti 2p, V 2p ve N 1s bölgelerinden ölçülen XPS spektrumlarını görmektesiniz. TiVN kaplamasında alınan Ti $2p_{3/2}$ spektrumundaki Ti-N bağını gösteren düşük enerji değerindeki baskın olan pikin tepe noktası 455,5 eV olarak ölçülmüş, diğer TiN ve TiN/VN çok katmanlı kaplamalarda bu değer daha düşük bağlanma enerjisi değerlerine kaymıştır. Ayrıca TiVN kaplamasına ait Ti $2p_{3/2}$ pikinin sol tarafında bir azalma söz konusudur.

Katmanlarda halinde kaplanan numunede de sol taraftaki pikin şiddeti tek katmanlı numuneye göre daha düşüktür. Daha önceleri de ifade ettiğimiz gibi sol taraftaki yüksek enerjili pik oksijen varlığını göstermekteydi. Dolayısıyla bu azalmanın V atomlarının oksijen ile bağ yapma eğiliminin Ti'ye göre daha aktif olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Şekil 4.18 (b)'deki XPS spektrumunda V 2p ve O 1s bölgelerinden alınan ölçümler gösterilmektedir. TiN/VN ve TiVN kaplamalarındaki vanadyum miktarı farklı olmasına rağmen her iki kaplama için V 2p piki hemen hemen aynı çıkmıştır. V 2p pikinin altında kalan bölge Voigt fonksiyonuna göre fit edildiğinde, 513,56 eV'lik bağlanma enerjisi değerinde baskın bir pik görülmüştür, bu pik V^{+3} nitridasyon durumuna karşılık gelmektedir. Bunlara ek olarak enerji seviyeleri 515,6 eV ve 517,6 eV olan düşük şiddetli piklerde mevcuttur. Subramanian ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, paslanmaz çelik üzerine TiN/VN kaplaması yapılmış ve kaplamaların XPS analizi sonuçlarında yüksek enerjili bu pikin vanadyum oksit fazından kaynaklandığı belirtilmiştir. Ancak bizim yaptığımız kaplamalarda açıkça görüldüğü gibi O 1s'e ait herhangi bir pik gözlemlenmemiştir. Bu durum oksijen varlığından kaynaklanmamaktadır, monokromatik olmayan x ışınları kaynağından çıkan x-ışınları tarafından saçılan çekirdek seviyesi elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bu durum literatürde de yapılan bazı çalışmalarda görülmüştür [69-71].

Yapılan her üç kaplama için alınan N 1s piklerini karşılaştırdığımızda şu sonuçlar ortaya çıkmıştır; şekil 4.18'de verilen siyah renkli pik TiN kaplamasının N 1s spektrumu, kırmızı renkkli olan pik ise ardışık 4 katman şeklinde kaplanan TiN/VN kaplamasının TiN tabakasından alınan N 1s XPS spektrumudur. Ölçüm sonucunda elde edilen ve tepe noktası 397,05 eV'deki bu pikler Voigt fonksiyonuna göre analiz edildiğinde sırasıyla; 397,1 eV bağlanma enerjisine sahip olan ve titanyum atomlarının bağ yapmasıyla oluşan N^{-3} pikine [72], 396,27 eV bağlanma enerjisinde bulunan ve N-O bağlanma durumunu gösteren TiO_xN_y pikine [66, 73], 398,8 eV ve 400,2 eV enerji değerindeki pikler ise vakum ortamında bulunan artık oksijen atomlarından kaynaklanan piklere karşılık gelmektedir. Şekil 4.18'deki mavi ve pembe renkli pikler sırasıyla TiVN ve VN tabakasından ölçüm alınmış TiN/VN çok katmanlı kaplamaların N 1s XPS spektrumlarıdır. Bu pikin altında kalan bölgeyi fit ettiğimizde 397 eV bağlanma enerjisinde baskın bir pik gözlemlenmiştir ve 1,24 eV'lik tam genişlikte yarı maksimum (FWHM) değerine sahip olduğu hesaplanmıştır. Ancak 396,2 eV enerji

değerindeki düşük şiddetli pik V içeren kaplamalarda görülmemektedir. Çünkü bu numunede oksijen kontaminasyonuna rastlanmamıştır.

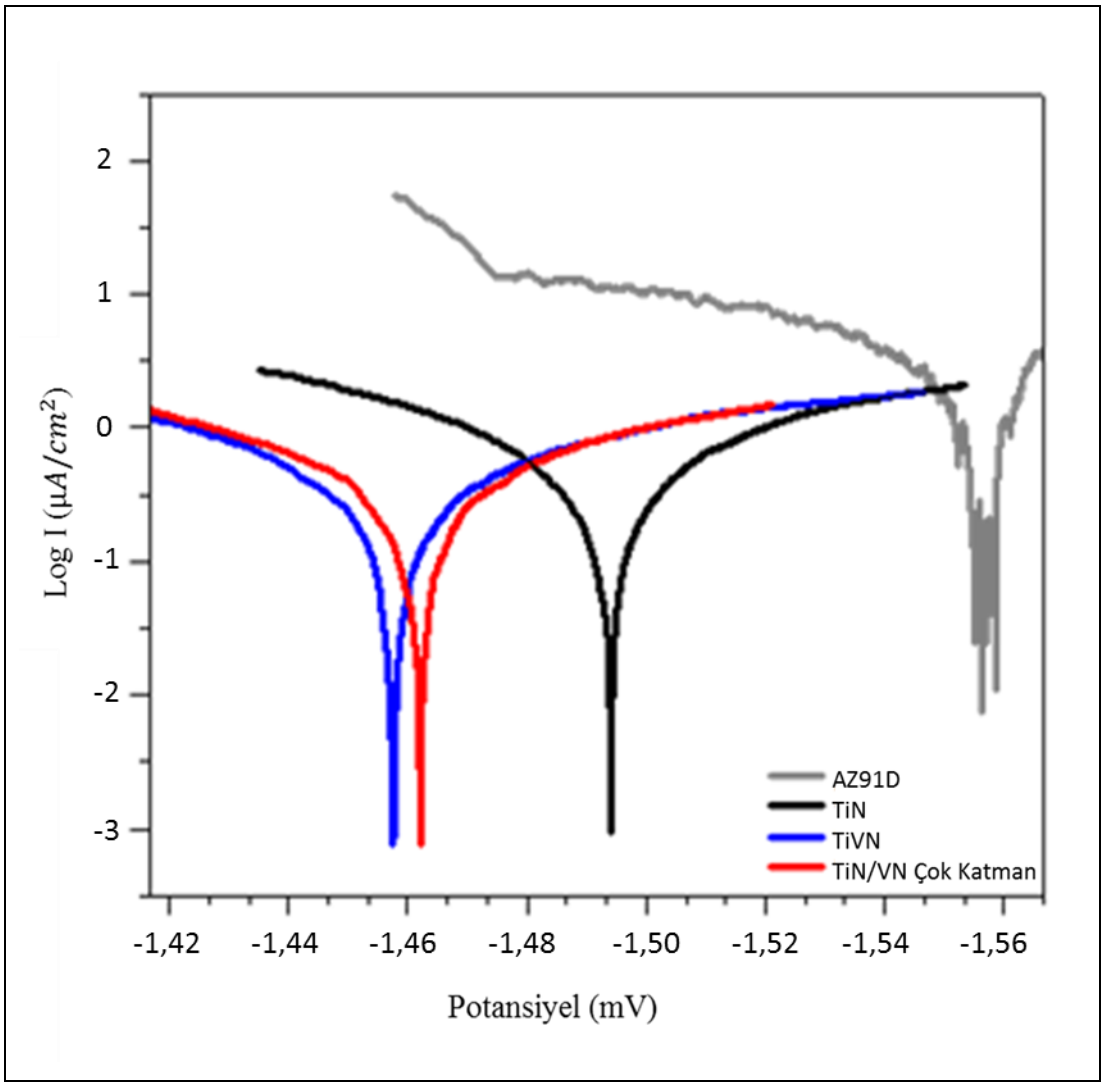
4.1.2.1. RF Magnetron Saçtırma Yöntemiyle Kaplanan TiN, TiVN ve TiN/VN Kaplamalarının Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi

Magnezyum alaşımları üzerine TiN, TiVN, ve TiN/VN çok katmanlı kaplamaları yapmamızdaki amaç bu malzemelerin korozyon ve aşınma dirençlerini arttırmaktır. Bu doğrultuda yapmış olduğumuz her üç kaplamanın potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, % 3,5 NaCl içeren sulu çözelti içerisinde gerçekleştirilmiştir. Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin eğimlerinden korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 4.4: Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri sonucunda elde edilen elektrokimyasal parametreler.

	E_{kor} (mV)	**I_{kor} (µA/cm^2)**	**Korozyon Oranı (µm/Yıl)**
AZ91D	-1556,6	5,12	59,92
TiN	-1494,1	0,49	5,75
TiVN	-1478,9	0,46	5,04
TiN/VN çok katman	-1462,1	0,32	3,79

Ölçüm sonucunda her üç numune için elde edilen tafel eğrileri birbirine benzer çıkmıştır. Ancak elde edilen kaplamaların alttaş malzemesi olan AZ91D'ye kıyasla daha iyi korozyon direnci gösterdiği şekilde verilen tafel eğimlerinden görülmektedir. Bu durum, alttaş yüzeyine gerçekleştirilen kaplamaları metal yüzeyindeki anodik reaksiyonların azalmasına sebep olmuştur. Ayrıca Tafel eğrilerinden hesaplanan korozyon akım yoğunluk değerlerini ele alacak olursak, bu değer kaplanmamış malzemelere göre daha düşüktür, dolayısıyla nitrit kaplamaların yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturduğunu söyleyebiliriz.

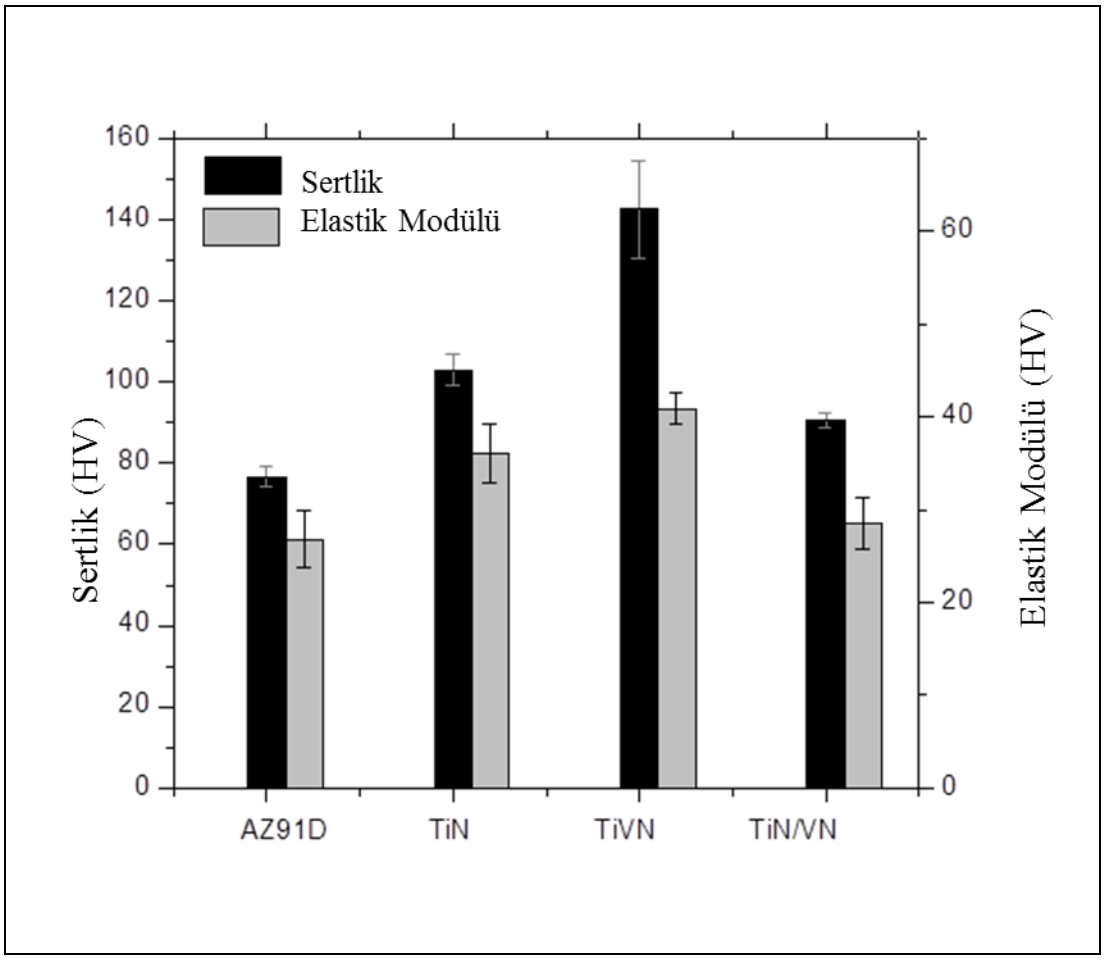


Şekil 4.19: Yapılan her üç kaplama ve AZ91D için ölçülen Tafel eğrileri.

4.1.2.2. RF Magnetron Saçtırma Yöntemiyle Kaplanan TiN, TiVN ve TiN/VN Kaplamalarının Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

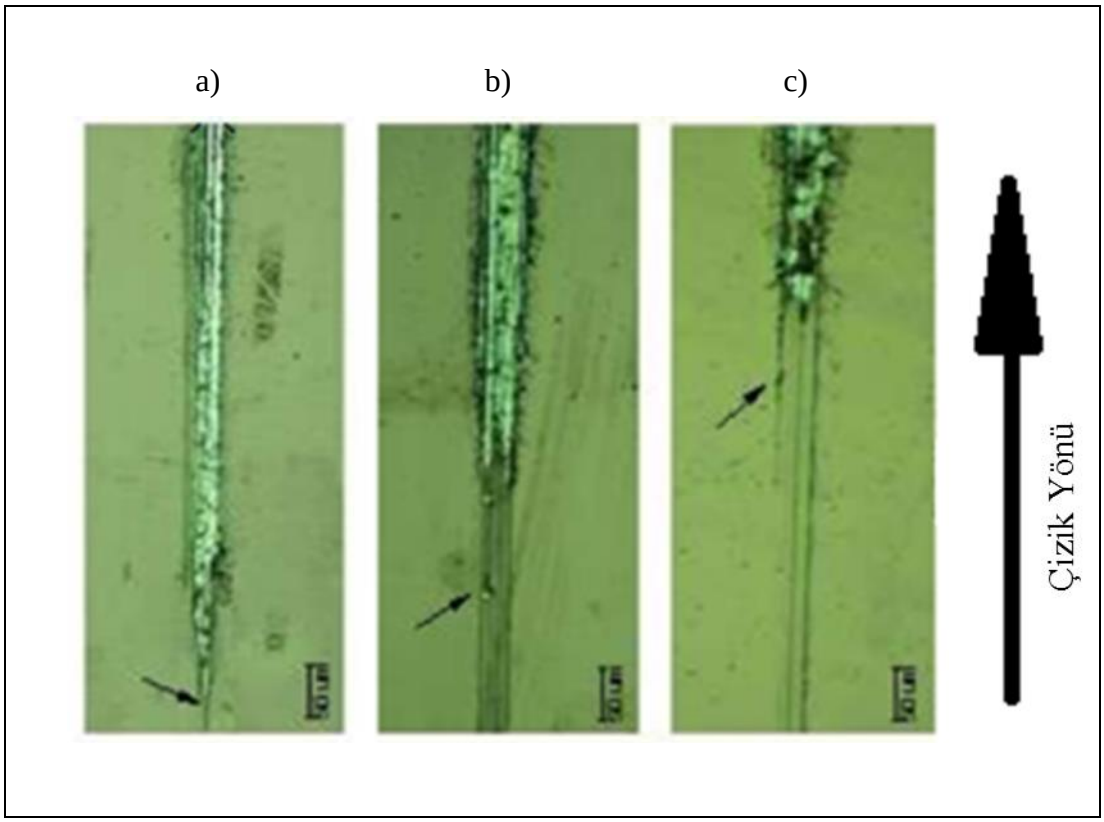
Yapılan AFM ölçümleri sonucunda TiN/VN kaplamalarının yüzey pürüzlülüğü en az olduğu belirlenmişti. Bilindiği gibi kaplamaların yüzey pürüzlülüğü arttıkça korozyon dayanımları azalmaktadır. Çünkü bu pürüzlülükler en çabuk korozyona maruz kalan bölgelerdir ve buralardan alt kısımlara doğru malzeme yıkımı hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Ayrıca şunu da belirtmeliyiz ki, kaplamalardaki vanadyum konsantrasyonunun artması sonucu oluşan oksit tabakası yüzey pürüzlülüğünün azalmasına sebep olmuş, bu durum da doğal olarak kaplamaların korozyon koruma etkilerini artırmıştır.

Yapılan her üç farklı kaplama için Vickers sertlik test yöntemiyle kaplamaların sertlikleri belirlenmiş ve böylece kaplamaların tribolojik özellikleri de incelenmiştir. Sertlik ölçümleri esnasında kaplamaların kalınlığının %10 oranı olacak şekilde lineer olarak artan yük uygulanmak suretiyle uygulanan yüke bağlı derinlik grafiği elde edilmiştir. Ayrıca yüzeyde oluşan izin boyutları da bize kaplamaların sertlikleri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 4.20: Sertlik testi sonucunda her bir malzeme için sertlik ve elastik modülüs değerlerini gösteren grafik.

Ölçüm neticesinde TiN, TiVN ve TiN/VN kaplamaları için ölçülen sertlik değerleri sırasıyla 103, 142 ve 91 HV'dır. Bu değerlere göre uygulanan kaplamalar AZ91D alaşımının sertliğini arttırmıştır. Ti ve V malzemelerinin beraber depolanarak elde edilen TiVN kaplamasının en yüksek sertlik değerine sahip olması, Ti ve V malzemelerinin birbirleriyle olan uyumuyla alakalıdır.



Şekil 4.21: a) TiN, b) (TiN/VN) ,c) TiVN kaplamalarının kritik yükleme değerlerinde elde edilen optik mikroskop görüntüleri.

Rockwell çizik testiyle elmas uçlu bilye kullanılarak kaplamaların aşınma dirençleri belirlenmiştir. 6 mm'lik çizgi boyunca 5N'a kadar lineer olarak artan bir yük uygulanmış ve bu ölçüm sonucunda sürtünme katsayısı ve kritik yük değerleri belirlenmiştir. Çizik testleri sonucunda ölçülen kritik yük değerleri TiN, TiVN ve ardışık 4 katmanlı TiN/VN kaplamalar için sırasıyla 60 mN, 720 mN ve 300 mN'dur. Şekilde, her üç kaplama için çizik testinden sonra oluşan izin optik mikroskop altında incelenen görüntüsünü görmektesiniz. Buna göre, sertlik ölçümlerinde elde edilen değerlerle doğru orantılı bir şekilde TiVN kaplamasının diğer kaplamalara göre daha iyi aşınma direncine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca içerisine V eklenmiş TiVN ve TiN/VN kaplamalarının TiN kaplamasına göre daha iyi yüzey dayanımı gösterdiği belirlenmiştir.

5. VN/(Ti,V)N KAPLAMALARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNDE OKSİT ETKİSİNİN İNCELENMESİ

5.1. Çok Katmanlı VN/(Ti,V)N Kaplamalarının Elde Edilmesi

Giriş bölümünde detaylı bir şekilde anlatıldığı üzere, geçiş metal nitrür kaplamalar karakteristik kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı, teknolojik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bilindiği gibi TiN ve CrN gibi geçiş metal nitrür kaplamalar, sert kaplama malzemesi olarak çeşitli alanlarda çokça tercih edilmektedir. VN kaplamalarının ise ısıya dayanıklı malzeme olarak ve süper kapasitörler için elektrot olarak kullanım alanları mevcuttur [74]. Ayrıca VN, yüksek elektriksel iletkenliğe ve iyi bir ısısal iletkenliğe sahiptir. Bunun yanı sıra vanadyum, atmosfer ortamında doğal bir vanadyum oksit tabakası oluşturarak yüzeylerin sürtünmeden kaynaklı olumsuz etkilerini ortadan kaldırmaktadır. Yüzeyde oluşturulan oksit tabakasının etkisini artırmak için yüksek oksijen dozlarında ve yüksek sıcaklıklarda tavlanarak, kaygan bir yapıya sahip vanadyum oksit formu elde edilerek malzemelerin yüzey etkileşmeleri iyileştirilmiştir [69, 75]. Günümüzde mevcut olan enerji kaynaklarını daha verimli kullanma gereksinimi, cam teknolojilerinde yenilikler yapmayı gerekli kılmıştır. Isı ve yalıtım amacıyla kullandığımız camların yüzeyleri vanadyum oksit filmlerle kapladığında, güneş ışınlarından elde edilen ısısal verimin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca vanadyum oksit, oda sıcaklığında yalıtkan özellik gösterirken yaklaşık 70 °C'ye ısıtıldığında metalik faza geçiş yaptığı tespit edilmiştir. Vanadyum metali, V^{+2}-V^{+5} arasındaki bütün oksidasyon durumlarında bileşik yapabilmektedir. Bu faz geçişleri sırasında hem elektriksel özelliklerinde, hem de optik özelliklerinde değişimler meydana gelmektedir. Bu özelliğinden dolayı optik sensör cihazlarında ve alan etkili transistör uygulamaları gibi pek çok elektronik cihaz teknolojisinde kullanılmaktadır [76, 77]. Ülkemizdeki enerji tüketiminin gün geçtikçe arttığını göz önünde bulundurduğumuzda, klasik enerji üretim sistemlerindeki yapılacak gelişmeler büyük önem arz etmektedir.

Son yıllarda araştırmacılar, (IV,V)N grubu geçiş metallerinin üçlü formda yapılan kaplamalarının daha iyi fiziksel ve kimyasal özellik sergilediklerini görmüşlerdir. Ayrıca elde edilen kaplamaların yüzeyleri oksitlenerek, optiksel

özelliklerinde de gelişmeler gözlenmiştir. Geçiş metal nitrür kaplamalar çoğunlukla, NaCl yani kübik kristal yapısına sahiptir. Dolayısıyla üçlü formda elde edilen geçiş metal nitrür kaplamalarında kristal yapı uyumsuzluğu olmayacak, böylelikle kristal yapıda oluşabilecek boşluklar en aza indirgenecektir. Kristal yapısındaki boşlukların aza inmesi aynı zamanda atomlar arası bağları kuvvetlendireceğinden; korozyon, sertlik, yüzey aşınma direnci gibi mekanik özelliklerini önemli oranda geliştirecektir.

TiN ve VN malzemeleriyle oluşturulan kaplamaların, malzemelerin sertlik özelliklerini büyük ölçüde iyileştirdiği bilinmektedir. Ayrıca (Ti,V)N kaplamalarının, malzemelerin sertlik ve tribolojik özelliklerinde bir takım iyileşmeler meydana getirdiği pek çok araştırma tarafından rapor edilmiştir [39, 78-85]. Yapılan bir çalışmada (Ti,Al)N/VN çok katmanlı kaplamalar yapılarak, tek katman kaplamalara göre daha yüksek sertlik değerlerine sahip malzemelerin elde edilebileceğini göstermiştir. Ayrıca kaplamanın en üst katmanı olan VN kaplamasının oksitlenme etkisinden dolayı tribolojik özelliklerinde de iyileşmeler olduğu belirtilmiştir [86].

Yukarıda bahsedilen bilgilerden yola çıkarak, tez çalışmasının bu bölümünde son katmanı VN olmak koşuluyla (Ti,V)N/VN çoklu katman kaplamalarının elde edilip sonrasında yüksek sıcaklıklarda oksitlenmek suretiyle malzemelerin yüzeylerinde çok daha iyi mekanik özellikler sergileyeceğini öngörmekteyiz. Dolayısıyla bu çalışmada RF magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanmış (Ti,V)N/VN çoklu katman ince filmlerinin oksitlenmesi üzerine yoğunlaşılmıştır. En ideal kaplama koşulları belirlendikten sonra bu koşullarda gerçekleştirilen kaplamaların yüzeyleri oksitlenme işlemine maruz bırakılarak, oksitlenmenin kaplama yüzeyinde meydana getirdiği mekanik etkiler incelenmiştir.

Ticari olarak alınmış AZ91D magnezyum alaşımının üzerinin kirliliklerden arındırılması için zımparalama işlemi uygulanmıştır. Bunun için sırasıyla 800, 1200 ve 2400 gridlik zımpara kâğıtları kullanılmıştır. Böylelikle malzemeler üzerinde bulunan atmosferik oksijen tabakası nispeten giderilmiştir. Bu süreçten sonra yüzey, kirliliklerden temizlenmiş olmasına rağmen gözle görülebilen çizikler mevcuttur. Bundan sonraki aşama olarak numuneler önce içeriğinde 3 mikronluk elmas içeren süspansiyonla, daha sonra da çizikleri mümkün mertebe en aza indirgeyip pürüzsüz hale getirmek için 1 mikronluk elmas süspansiyon kullanılarak parlatılmıştır. Ve son olarak yüzeyi daha pürüzsüz ve ayna gibi parlak hale getirmek için içeriğinde parlatma yağıda bulunan diğer 1 mikronluk süspansiyon ile parlatılmıştır. Parlatılan numuneler isopropil alkol içerisinde ultrasonik banyoda yarım saat süreyle temizlenmiş ve

sonrasında nitrojen ile kurutulmuştur. Numuneler daha sonra vakum odasına yerleştirilmiştir.

Kaplamalar oda sıcaklığında, 100W RF güç uygulanarak, 1/2 Ar/N_2 oranında ve $1.9x10^{-3}$ mBar basınç koşullarında yapılmıştır. Kaplama sırasında uygulanan parametreleri ve oluşturulan katman sayısı ve oksitleme işlemine dair detayları aşağıda tablo 5.1'de görülmektedir. Kaplama yüzeyleri, numuneler vakum ortamından hiç çıkarılmadan yaklaşık 100ºC sıcaklıkta $1,2x10^{-6}$ mBar basınç altında 12 saat oksijen ortamında tavlanarak oksitlenmiştir.

Tablo 5.1: AZ91D Mg Alaşımı Üzerine Çok Katmanlı (Ti,V)N/VN Yapıların Oluşturulmasında Uygulanan Parametreler.

Örnek Adı	Güç (Watt)	Ar/N_2 Oranı	Basınç (mBar)	Toplam Film Kalınlığı	Kaplamadan Sonra Uygulanan Oksitleme Süreci Parametreleri
11 Katman (TiVN/VN)	100	1/2	$1,9x10^{-3}$	660 nm	-
Yüzeyi Oksitlenmiş 11 Katman (TiVN/VN)	100	1/2	$1,9x10^{-3}$	660 nm	100°C'de $1,2x10^{-6}$ basınçlı oksijen ortamında 12 saat

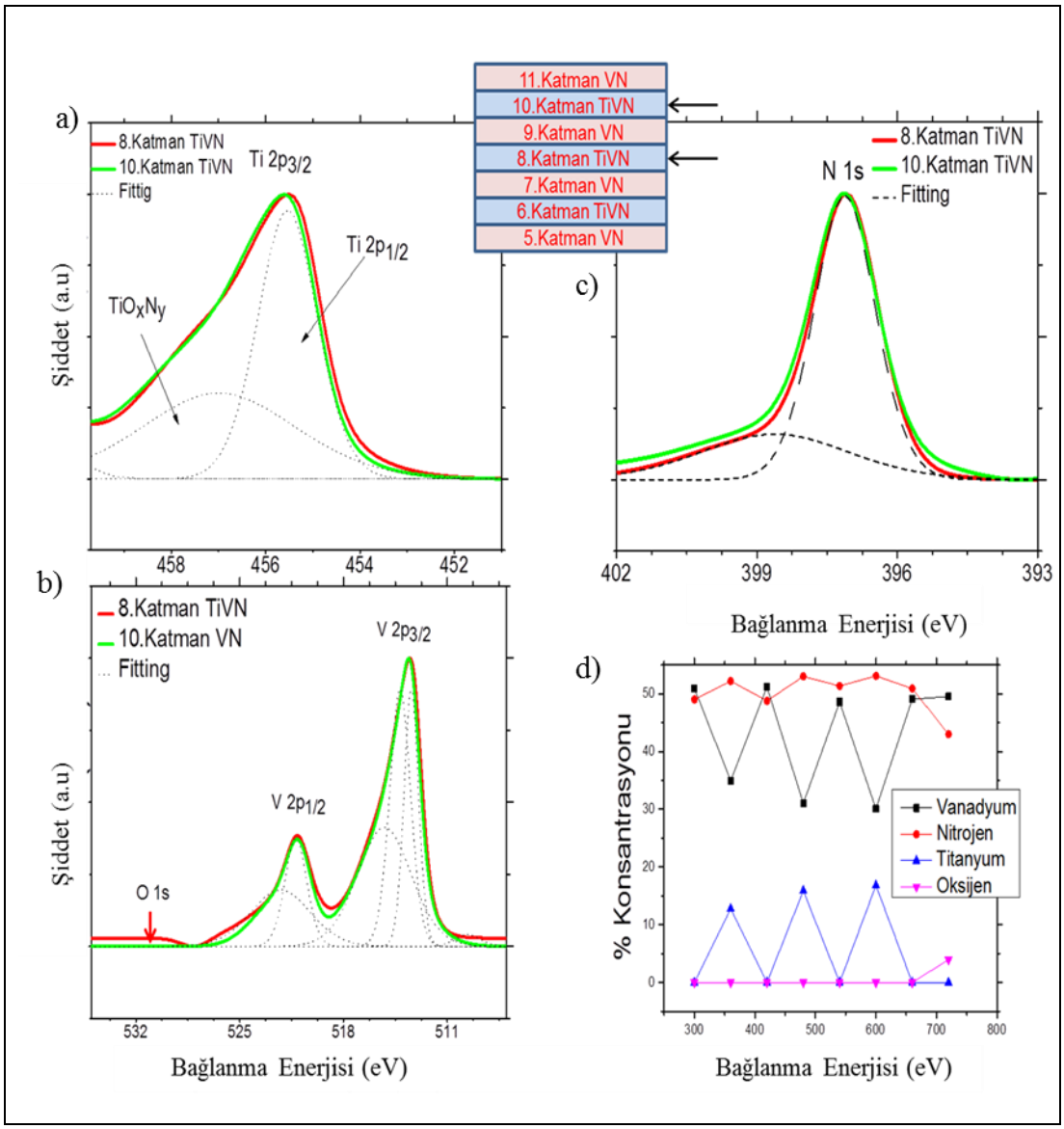
Kaplanmış malzemelerin yüzey etkilerini ve kaplama kalitesini incelemek için XPS, SEM ve AFM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Toplamda 11 katmanlı (Ti,V)N/VN kaplaması gerçekleştirilen her bir katman tamamlandıktan sonra XPS ölçümü alınmıştır. Böylelikle katmanlar arasındaki etkileşim detaylı bir şekilde incelenmiştir. Son katmandaki VN tabakasının XPS ölçümü alındıktan sonra kaplama yüzeyi oksitlenmiş ve sonrasında XPS ölçümü alınmıştır.

Gerçekleştirilen kaplamaların mekanik özelliklerini incelemek için korozyon, sertlik ve çizik testleri yapılmıştır. Korozyon deneyleri için saf su ile hazırlanmış ağırlıkça % 3.5 NaCl kullanılmıştır. Her bir numunenin korozyon dirençlerini hesaplamak için, 1,1 cm^2 açık yüzey alanına sahip çalışma elektrodunun hücresine kaplanmış numuneler içerisine sıvı girmeyecek şekilde yerleştirildikten sonra NaCl çözeltisinde 45 dakika süreyle ve 25 ± 0,1°C'de bekletilerek açık devre potansiyeli belirlenmiştir. Korozyon dirençlerini ölçmek için, potansiyodinamik polarizasyon

ölçüm yöntemiyle Tafel eğrileri belirlenmiştir. Tafel polarizasyon eğrileri, açık devre potansiyel ölçümünde belirlenen potansiyel aralığı olan -2000 mV'den -1000 mV'ye kadar 1 mV/sn tarama hızında 25 ± 0,1°C'de gerçekleştirilmiştir. Mg alaşımı üzerine gerçekleştirilen kaplamaların taban malzemelerine karşı yapışma mukavemetlerini belirlemek için çizik testleri yapılmıştır. Ölçümler, "Rockwell C" elmas uç (uç yarıçapı 200 µm) ile 0 N'dan 10 N'a ve 2 N'a kadar artarak değişen yük uygulanarak 6 mm boyunca çizildikten sonra, optik mikroskop altında ilgili bölgeler incelenerek; ilk çatlak ve hasarın oluştuğu kritik yük, L_{c1} kritik yükü; ilk yontulmanın ya da kaplamanın yüzeyden kalktığı kritik yük, L_{c2} kritik yükü olarak belirlenmiştir. Ayrıca yapılan kaplamaların sertliğini belirlemek için, kaplama yüzeyinin farklı bölgelerine kuvvet uygulanarak ölçümler gerçekleştirilmiş ve bu ölçümlerin ortalaması alınarak sertlik değeri hesaplanmıştır.

5.1.1. Ardışık 11 Katmanlı VN/(Ti,V)N Kaplamaların XPS Analizi

XPS ölçümleri sonucunda elde edilen pikler, Lorentz ve Gauss fonksiyonlarının birleşimi olan Voigt fonksiyonuna göre analiz edilmiş ve fit edilen piklerin altında oluşan tepeciklerin pozisyonları ve alanları incelenmiş ve literatürle karşılaştırılmıştır. Ayrıca elde edilen spektrumlardan Shirley arka planı çıkarılmıştır.



Şekil 5.1: 11 katmanlı TiVN/VN kaplamalarının 5. katmanından itibaren a) Ti2p, b) V2p ve O_{1s}, c) N1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları ve d) % konsantrasyonu.

Şekil 5.1'de, toplamda 11 katmanlı TiVN/VN kaplamalarının 8. ve 10. katmanlar tamamlandıktan sonra V 2p, Ti 2p, N 1s ve O 1s bölgelerinden alınan XPS spektrumlarını ve elde edilen piklerin altında kalan alanlara göre var olan elementlerin % konsantrasyonunu görebilirsiniz. 8. ve 10. katmanlarda Ti ve V'nin beraber kaplandığı numuneden alınan Ti $2p_{1/2}$ ve Ti $2p_{3/2}$ spektrumunun pozisyonları sırasıyla 461,3 eV ve 455,5 eV'dir. Ti 2p spin-orbit ayrışımını (Δ= Ti $2p_{3/2}$- Ti $2p_{1/2}$) hesapladığımızda, bu değeri literatürle uyumlu bir şekilde 5,8 eV olarak bulunmuştur [65]. Ayrıca şekilde de görüldüğü gibi Ti $2p_{3/2}$ pikinin altında kalan bölgeyi fit ettiğimizde, 455,3 eV ve 457,3 eV enerji değerlerindeki iki ayrı pikten meydana geldiği görülmektedir. Burada düşük bağlanma enerjili pozisyondaki pik TiN'e aittir,

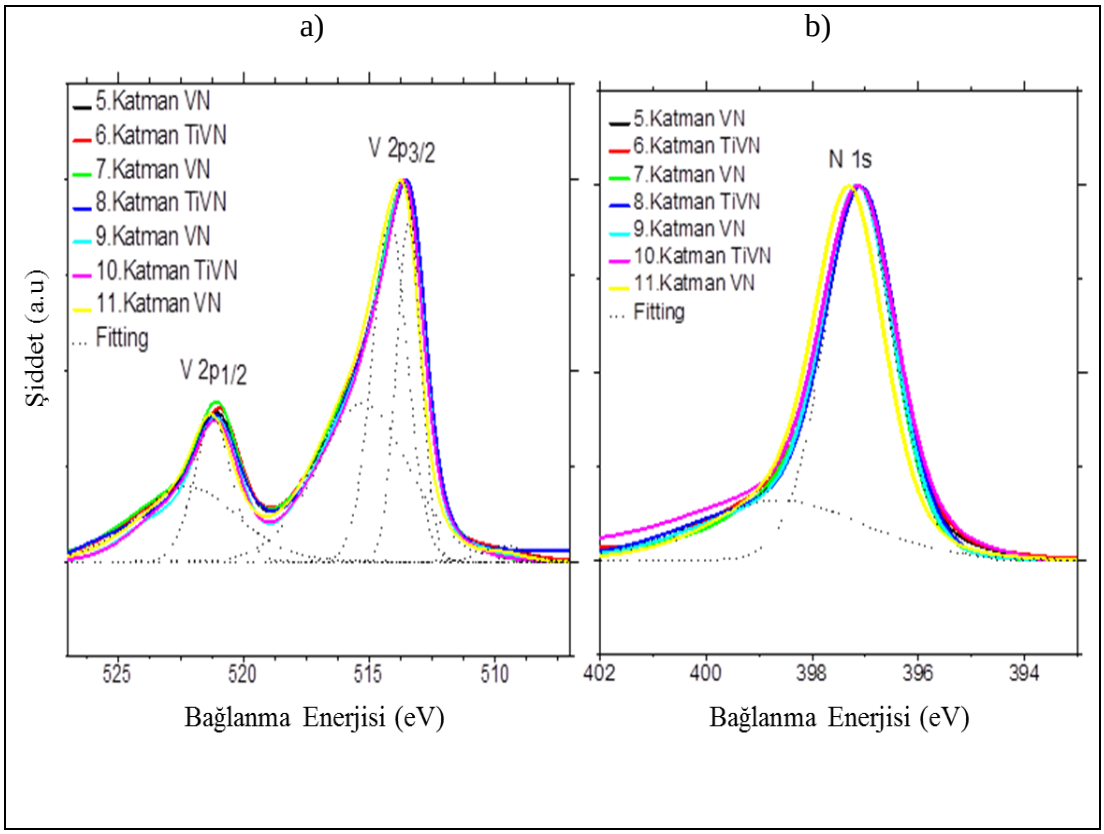
diğer yüksek enerjili pozisyonda bulunan pik ise Ti'nin, oksijen ve nitrojen ise bağ yapmasından kaynaklanmaktadır ve herhangi bir metalik Ti piki gözlenmemiştir. Aynı katmanın O 1s bölgesinden alınan görüntüde herhangi bir pik gözlenmemesine rağmen, bu 457,3 eV yüksek enerjili pikine karşılık gelen TiO_xN_y fazının alttaş yüzeyindeki oksijen atomlarının Ti iyonlarıyla reaksiyona girmesinden, vakum odasının içerisindeki kirlilikten veya kullanılan Ar gazının saflılığının yeterince yüksek olmayışından mütevellit içeriğinde oksijen kirliliği ihtiva etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplama kalınlığı arttıkça Ti-O bağlanmasından kaynaklı pikin etkisi azalmakta ve Ti-N bağlanmasından kaynaklanan pikin genişliğinin azaldığını görmekteyiz. Bu durum artık titanyum iyonlarının nitrojen ile bağ yaparak TiN fazı oluşturduğunu göstermektedir. Aynı katmanlardan alınan N 1s pikinin yapısı incelendiğinde görülmektedir ki; pikin tepe noktası yaklaşık 397 eV değerindedir ve film kalınlığı arttıkça ortamdaki nitrojen sadece titanyum ve vanadyum atomları ile bağ yapmıştır.

Tablo 5.2: Toplamda 11 katmanlı TiVN/VN kaplamalarının herbir katmandan sonra Ti_{2p}, V_{2p}, N_{1s} ve O_{1s} bölgelerinden alınan XPS spektrumlarından elde edilen % konsantrasyon değerleri

Kaplama Kalınlığı	**Titanyum % Konstr.**	**Vanadyum % Konstr.**	**Azot % Konstr.**	**Oksijen % Konstr.**
360 nm	12,78	34,98	52,22	-
420 nm	-	51,18	48,81	-
480 nm	15,90	31,04	53,04	-
540 nm	-	48,62	51,37	-
600 nm	16,8	30,08	53,11	-
660 nm	-	49,07	50,92	-
12 Saat Tavlama	-	49,53	43,02	7,44

Ayrıca Ti ve V'nin beraber depolandığı 6., 8. ve 10. katmanlardaki belirlenen Ti, V ve N konsantrasyonları ile N/(Ti+V) oranı hesaplanmış ve sırasıyla 1,09, 1,1 ve

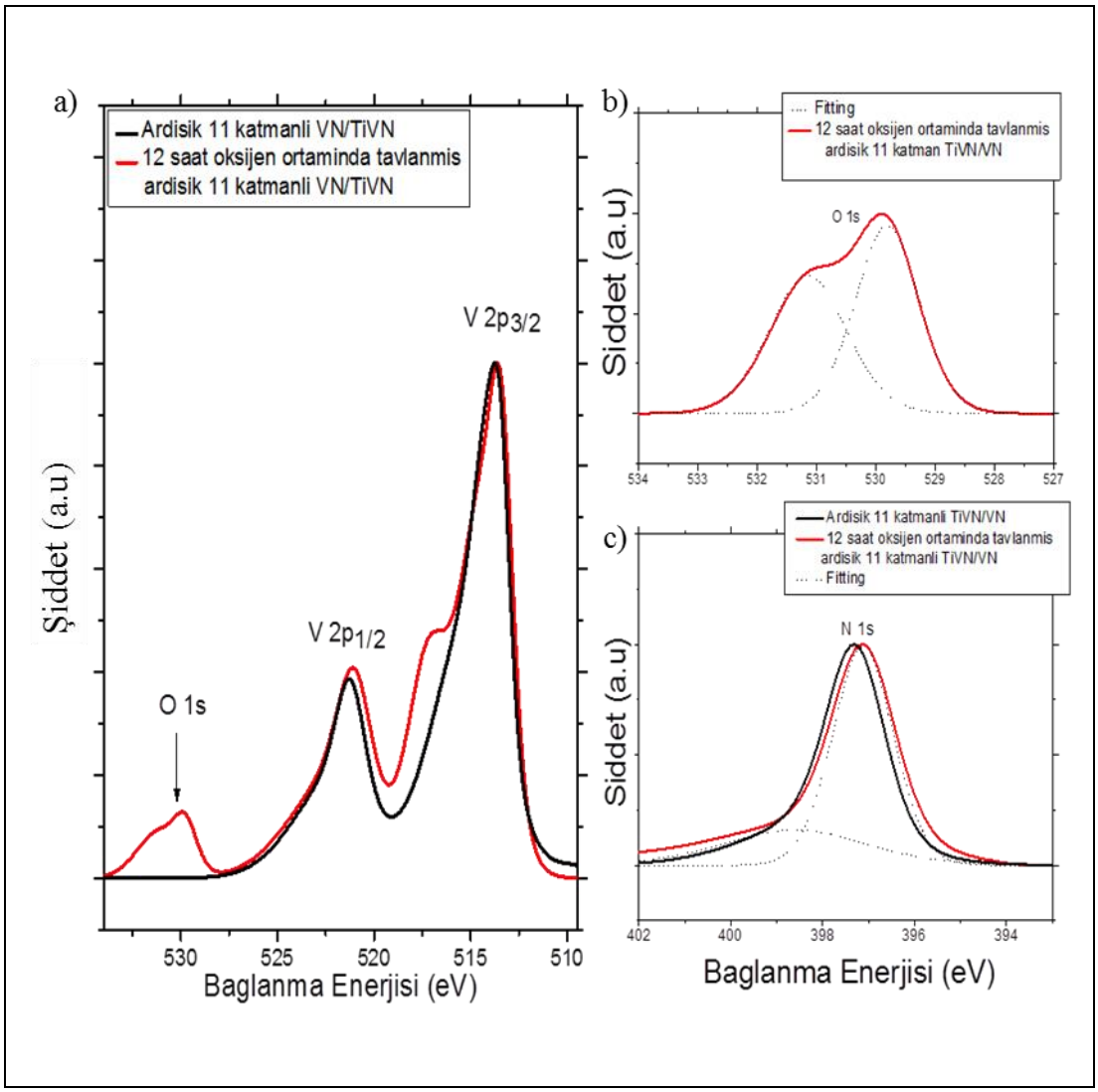
1,13 bulunmuştur. Bu değerin yaklaşık olarak sabit bir değerde seyir etmesi ve bu katmanlardaki vanadyum % konsantrasyonun titanyuma göre daha fazla olması bize şunu göstermektedir; ortamdaki vanadyum iyonlarının nitrojen ile bağ yapabilirliliği titanyumdan daha fazladır. Deeleard ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada magnetron saçtırma yöntemiyle kaplama esnasında vanadyum hedef malzemesine uygulanan kaplama akımının artırılmasıyla film içerisindeki V konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir [87]. Bizim yaptığımız bu çalışmada da kaplamaları 100W yüksek RF gücü uygulayarak yaptığımızdan dolayı; bu durum vanadyum konsantrasyonunun neden fazla olduğunu açıklar niteliktedir.



Şekil 5.2: Ardışık 11 katmanlı TiVN/VN kaplamalarının herbir katmandan sonra a) V_{2p}, b) N_{1s} bölgelerinden alınan XPS spektrumları.

Şekil 5.2'de TiVN/VN 11 katmanlı kaplamalarının 6. katmanından 11. katmana kadar olan tüm kaplamalarından sonra V 2p, N 1s bölgelerinden alınan XPS spektrumlarını görmektesiniz. Tablo 5.2'de verilmiş olan TiVN ve VN katmanlarında bulunan Ti, V, N ve O konsantrasyonlarına bakacak olursak; tüm katmanları kaplama sırasında Ar/N_2 oranı 1/2 seviyesinde ve basıncın $1.9x10^{-3}$ mBar mertebesinde sabit tutulmasına rağmen VN içerisindeki V/N oranı neredeyse 1 iken, TiVN içerisindeki V

miktarı Ti miktarına göre daha fazladır ve N miktarında da bir miktar artış olmuştur. Bu durum, vanadyum ve titanyum elementlerinin sputter oranının farklı olmasıyla veya titanyum kaynağının yüzeyinin Ar/N_2 oranının 1/2 olarak tutulmasıyla elde edilen basıncın etkisiyle çok fazla kontamine olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca Ti elementinin oksijen ile bağ yapma eğilimi daha fazladır, vakum odasındaki az miktarlı oksijen kirliliğinden kaynaklı olarak Ti'nin bağ yapmak için azot yerine oksijeni seçmesi V elementinin konsantrasyonu artırmıştır. Bunlara bağlı olarak V 2p piki detaylı bir şekil 5.2'de incelendiğinde TiVN katman kaplamalarının pik genişliği nitrojen etkisinin artmasından dolayı azalmıştır. Ölçümler neticesinde elde edilen piklerden ilk önce Shirley arka planı çıkarılmış ve sonrasında Voigt fonksiyonuna göre fit edilmiştir. Yapılan fit sonucunda V $2p_{3/2}$ pikinin 513,47 eV, 514,68 eV ve 516,31 eV'lik enerji pozisyonlarında olmak üzere 3 pikten meydana geldiği açıkça görülmektedir. 513,47 eV'lik enerji durumundaki baskın pik bölgesi literatürle uyumlu bir şekilde bulk VN'ye tekabül etmektedir [69]. Diğer 514,68 eV ve 515,31 eV'lik enerjili pikler, V $2p_{3/2}$ spektrumunun V^{+3} oksidasyon durumuna ait küçük alanlı piklerdir. Fakat V 2p pikinin XPS ölçümü detaylı bir şekilde incelendiğinde 530 eV'lik enerjili O 1s bölgesinde herhangi bir pik gözlenmemiştir. Yapılan bazı çalışmalarda bu bölgelerin oksidasyon etkisinden kaynaklandığını söylemiştir, ama bu çalışmaların O 1s bölgesinde yüksek yoğunluğa sahip pik gözlenmiştir. Fakat bizim yaptığımız bu çalışmadaki bileşenler oksijenin etkisinden kaynaklanmamaktadır, monokromatik olmayan x-ışını kaynağından çıkan ışınlar tarafından saçılan çekirdek durumu elektronlarından kaynaklanmaktadır. Aynı katmanlardan alınan spektrumun N 1s bölgesinde incelendiğinde pikin pozisyonu 397,2 eV enerjili pozisyonda olduğunu görmekteyiz. Bu pikin altındaki alan Voigt fonksiyonu ile incelendiğinde 397,02 eV ve 398,02 eV enerji değerlerinde iki ayrı pikten meydana geldiği görülmektedir. Bu pikler, diğer çalışmalardaki N 1s piklerinin enerji pozisyonları ile karşılaştırıldığında literatürle uyumlu olduğunu ve 398,02 eV'lik enerji pozisyonundaki pikin N-O bağlarından kaynaklandığını söyleyebiliriz. 397,02 eV enerjili pik ise N-metal bağlarından kaynaklanmaktadır [87, 88]. Kaplama kalınlığı arttıkça N-metal bağı etkin olmaktadır ve N 1s pik pozisyonunun enerji değeri az bir miktar düşük enerji değerlerine doğru kaymaktadır.



Şekil 5.3: Ardışık 11 katmanlı TiVN/VN kaplamalarının oksitlenmeden önce ve sonra a) V 2p, b) O 1s, c) N 1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları.

Ardışık 11 katmanlı TiVN/VN kaplamalarının yüzeylerinin belli bir sıcaklık ve basınç altında oksijen ortamında oksitlenmesinden kaynaklanan etkileri gözlemek için, elde edilen kaplamalar atmosfere çıkarılmadan başka bir büyütme odacığına alınarak yaklaşık 100ºC sıcaklıkta ve $1{,}2x10^{-6}$ mBar basıcı altında 12 saat tavlanarak yüzeyin oksitlenmesi sağlanmıştır. Şekil 5.3'de oksitleme işlemine maruz kalmadan önce ve sonrasındaki kaplamaların XPS spektrumlarının karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Literatürde vanadyum oksit tabakalarının etkileri incelenmiştir [69, 89-93]. TiVN kaplamalarının Mg alaşımlı malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği önceki bölümlerde detaylı olarak açıklanmıştır. Son katman olan VN kaplamasından sonra oksitlenen kaplama yüzeyinden alınan XPS spektrumunda V 2p pikinde bir değişiklik olduğu ve O 1s bölgesinde de oksijenden kaynaklanan pik

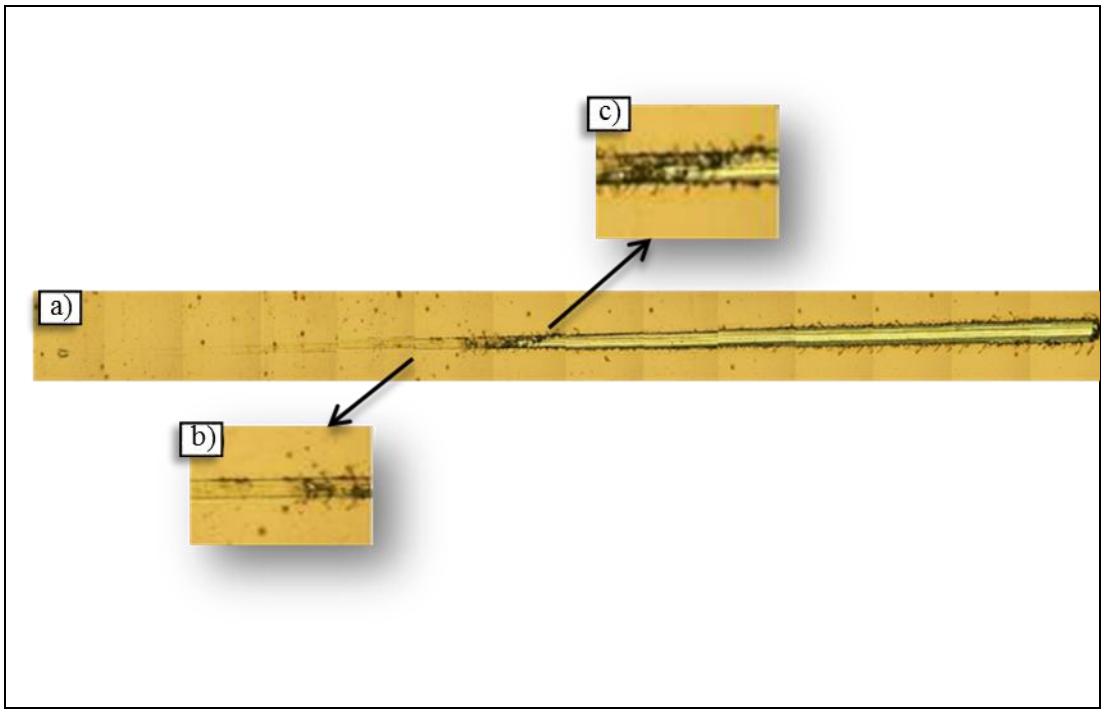
görülmektedir. V^+ iyonlarının farklı oksidasyon durumlarının, V $2p_{3/2}$ XPS sinyalinde meydana getirdiği değişiklikleri bağlanma enerjisi cinsinden ele alırsak, V 2p pikinin altında kalan bölge incelendiğinde, 513,39 eV, 514,78 eV ve 517,32 eV'lik üç farklı bağlanma enerjisi durumları saptanmıştır. Vanadyum metalinin bağlanma enerjisinin beklenen değeri 512,4 eV'dir [92]. Bizim elde ettiğimiz piklerde herhangi bir metalik V piki gözlenmemiştir. 513,39 eV ve 514,78 eV'lik bağlanma enerjili pikler VN'den kaynaklanmaktadır. V $2p_{3/2}$ XPS sinyalini oluşturan 517,32 eV'lik bağlanma enerjili durum V^{5+} iyonlarının oksidasyon durumlarından biri olan V_2O_5 vanadyum oksit durumuna karşılık gelmektedir. Bu değer literatürle uyumlu olup [91, 94-97], bizim yüzeyde oluşturmak istediğimiz oksit yüzeyinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Bağlanma enerjisi değeri 397,13 eV olan N 1s XPS spektrumunu incelediğimizde, Voigt fonksiyonu ile yapılan fit sonucunda 396,96 eV ve 398,14 eV'lik iki ayrı pikten meydana geldiği görülmektedir. Bu bağlanma enerjilerindeki pikler sırasıyla vanadyum oksinitrat (VO_xN_y) [94, 98, 99] formundan ve diğer yüksek bağlanma enerjili pik ise VN'nin karakteristik N-metal bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum V_2O_5 fazının artmasından kaynaklandığını ve yüzeydeki nitrojen etkisinin giderek azaldığını ve oksit tabakasının yüzeyi tamamen kapladığını söyleyebiliriz. O 1s pikinin altında kalan alan fit edildiğinde yüksek enerjili pik 531,65 eV, düşük enerjili pikin 529,8 eV değerlerinde olduğu açıkça görülmektedir. Bu bağlanma enerji değerleri literatürle karşılaştırıldığında, sırasıyla H-O-H ve V-O-V bağlarından kaynaklandığı belirtilmiştir. AZ91D Mg alaşımlı malzemeler kaplamak için vakum odasına alınmadan önce havadaki H_2O ve O_2 moleküllerinden dolayı yüzeyde kendiliğinden bir $Mg(OH)_2$ tabakası oluştuğunu söylemiştik. Bu durum, yüksek enerji durumundaki oluşan piki açıklar niteliktedir.

5.1.2. Oksijenin Çok Katmanlı VN/(Ti,V)N Kaplamalarının Tribolojik Özelliklerine Etkisi

Kaplama yaptığımız malzemelerin boyutları 2x2 cm boyutlarında ve yeterince büyük olduğu için aynı malzeme üzerinde çizik testleri de yaparak detaylı bir çalışma gerçekleştirdik. Elde edilen kaplamaların aşınma dirençlerini ölçmek için kaplama yüzeyinde 200 µm kalınlıkta elmas bilye kullanılarak 6 mm'lik çizgi boyunca ve 2 N'a kadar artan yük uygulayarak çizik oluşturulmuş ve sonrasında meydana gelen çizik optik mikroskop altında incelenmiştir. Yüzeyde oluşan iz neticesinde kaplamanın

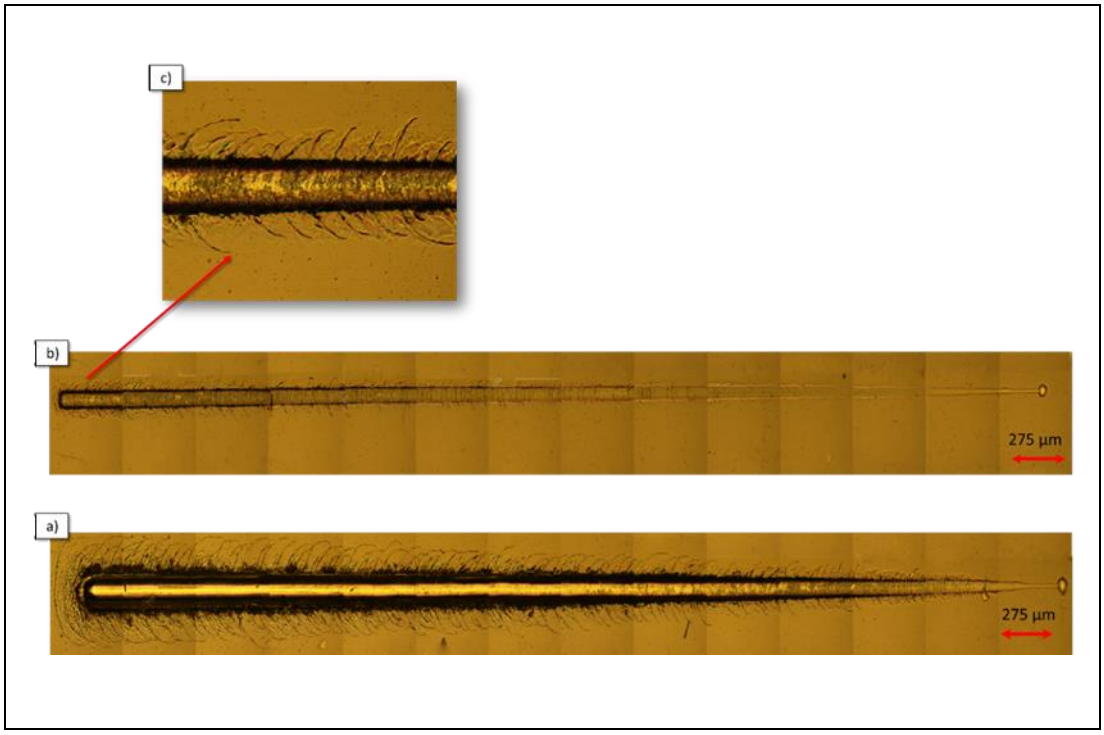
kalitesini belirleyen parametreler, yüzeyde kırılmanın meydana geldiği ilk kritik yük yoğunluğu (L_{c1}), çizik testi sırasında uygulanan gücün etkisinin de artmasıyla elmas ucun tamamen alttaşa ulaştığı yük yoğunluğu (L_{c2}) ve sürtünme katsayısıdır. Yapılan ölçüm neticesinde, VN/(Ti,V)N kaplaması için ölçülen kritik yük yoğunluğu 550 mN olarak belirlenmiştir. Şekil 5.4'de çizik testinden sonra oluşan izin x20 ve x50 büyütmede alınan optik mikroskop görüntülerini görebiliriz. Şekil 5.4 (b) ve (c) görüntüleri ilk kırılmanın oluştuğu ve kaplamanın kalkarak elmas ucun tamamen alttaşa ulaştığı bölgeden alınan görüntülerdir. Ayrıca bu görüntüleri incelediğimizde kenardaki çatlakların çok fazla olmayışı da kaliteli bir kaplamanın elde edilişinden kaynaklanmaktadır. Kaplamanın sürtünme katsayısı değeri 0,15 iken, kaplama yüzeyden tamamen kalktıktan sonra AZ91D Mg alaşımlı malzemenin sürtünme katsayı değeri olan 0,5'e ulaşmıştır [39].



Şekil 5.4: a) x20 Çizik testinden sonra oluşan izin, x50 büyütmede b) ilk kırılmanın oluştuğu, c) kaplamanın kalkarak elmas ucun tamamen alttaşa ulaştığı bölgeden alınan optik mikroskop görüntüleri.

Kaplanan malzemelerin yüzeylerinde vanadyum oksit tabakası oluşturulup bunların tribolojik özelliklerde nasıl bir etkileşme gösterdiğini detaylı bir şekilde incelemek için yapılan 11 katmanlı kaplama atmosfere çıkarılmadan başka bir büyütme odacığına alınarak yaklaşık 100 ºC sıcaklıkta ve $1{,}2 \times 10^{-6}$ mBar basıç

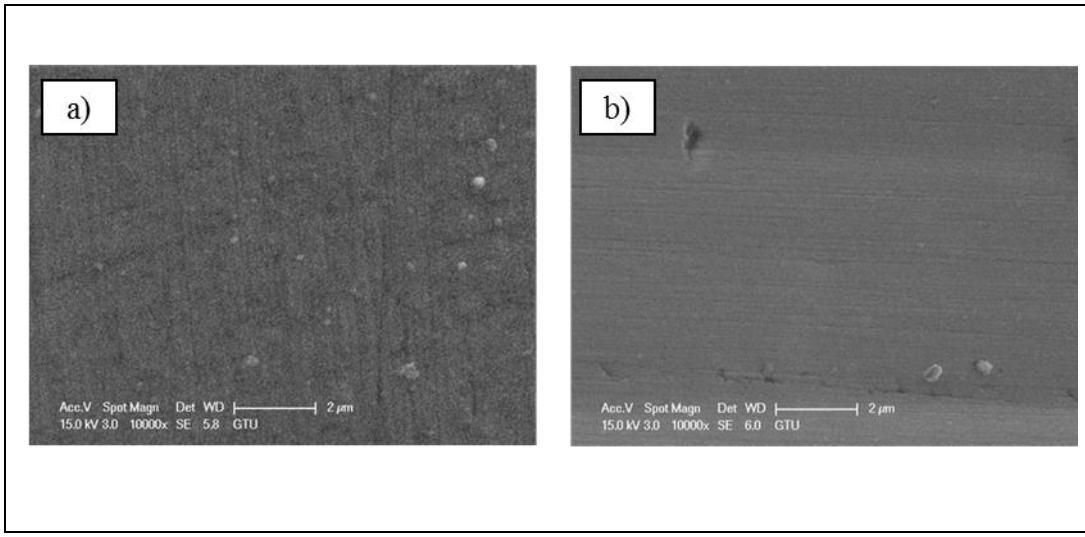
ortamında 12 saat tavlanarak yüzeyi oksitlendikten sonra mekanik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 5.5: Oksijen ortamında tavlanan ardışık 11 katmanlı örneğin çizik testinden sonra oluşan 6 mm'lik iz boyunca a) 10N yük uygulanarak, b) 2N yük uygulanarak elde edilen, c) ilk kırılmanın gerçekleştiği izin optik mikroskop görüntüleri.

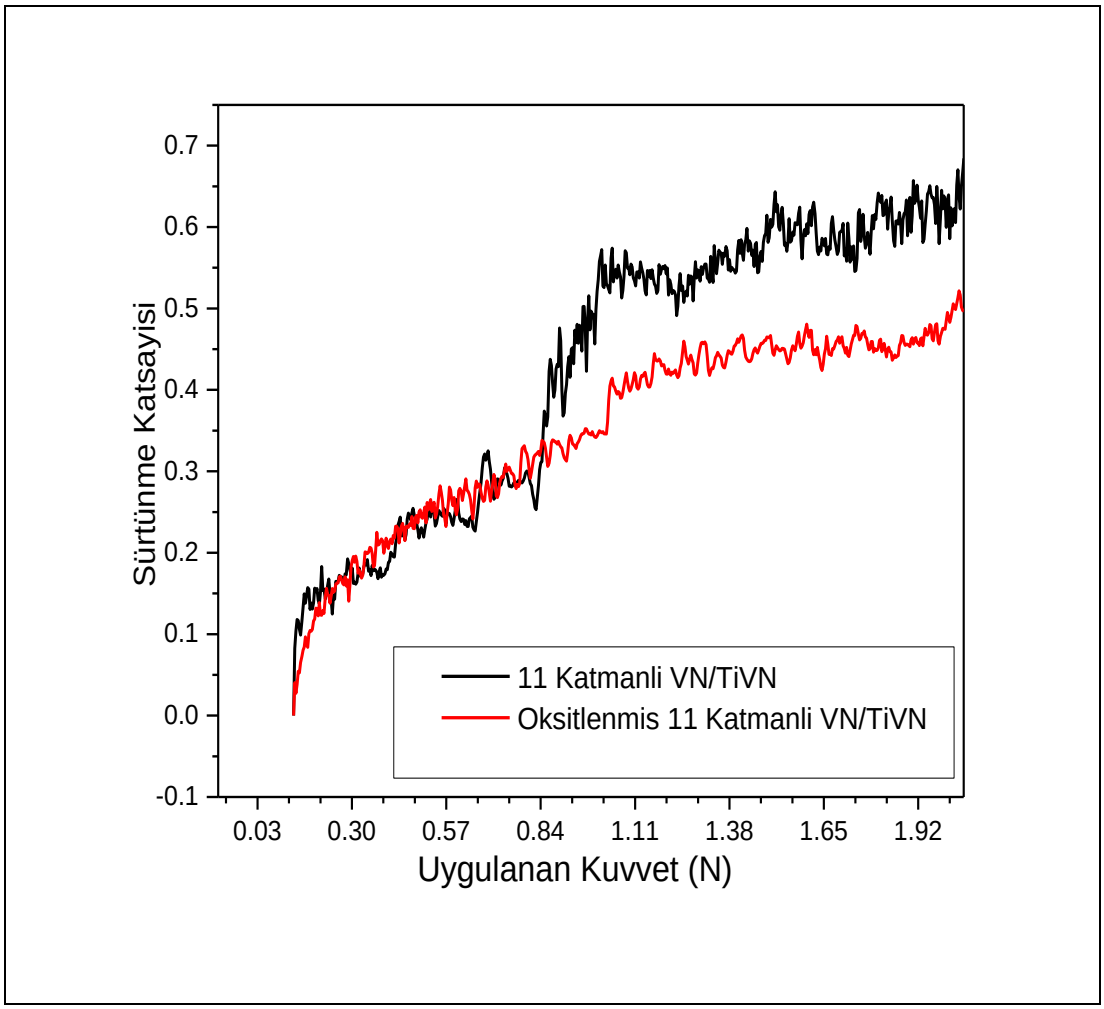
Oksijen ortamında tavlanan ardışık 11 katmanlı örneğin öncelikle deney parametrelerini aynı tutmak için 0N-2N aralığında yük uygulanarak 6 mm uzunluğunda çizik oluşturularak oluşan izler analiz edildi. Şekil 5.4 a)'daki görüntü ile şekil 5.5 b)'deki görüntüleri ele alacak olursak, son katmanda oluşturulan V_2O_5 tabakasının, malzemelerin yüzey mukavemetini muazzam bir ölçüde iyileştirdiğini görebiliriz. Çünkü oksitlenmeden önceki durumda malzemenin yüzeyden kalkma etkisini hemen gözlemlerken, yüzeyi oksitlendikten sonra elde edilen şekil 5.5 b)'deki görüntüde malzemenin yüzeyden hala kalkmadığını görmekteyiz. Ardışık 11 katmanlı kaplamanın yüzeyindeki çizik deneyi sonucunda oluşan ilk kırılmanın gerçekleştiği kritik yük değeri 550 mN iken, oksitlendikten sonra bu değer 660 mN olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu kaplamanın yüzey aşınma özelliklerini daha detaylı incelemek için numunelere 6 mm'lik çizgi boyunca ve 10 N'a kadar artan yük uygulayarak çizik oluşturulmuştur. Bu deneyden sonraki yüzeyden alınan x20 büyütmeli optik mikroskop görüntülerini şekil 5.5 (a)'da görebilirsiniz. Bu

görüntülerde de görüldüğü gibi yüzeyde oluşturulan V_2O_5 tabakası yüzeyin aşınma kalitesini arttırıcı yönde etki etmiştir.



Şekil 5.6: Kaplama kalınlığı toplamda aynı olan a) toplamda 11 katman, b) yüzeyi oksitlenmiş toplamda 11 katman olan kaplamaların SEM görüntüleri.

Şekil 5.6'da oluşturulan kaplamaların oksitlenmeden önce ve oksitlendikten sonra yüzeylerinden alınan SEM görüntülerinde de görülmektedir ki; yüzeyde oluşturulan vanadyum oksit tabakası yüzeyi daha pürüzsüz hale getirmiştir. Şekil 5.6'da yüzeyde oluşan kaygan oksit tabakasıyla elde edilen pürüzsüz yüzeyler sürtünme katsayısı değerlerinin düşük olmasını açıklar niteliktedir.



Şekil 5.7: Elde edilen kaplamalar için ölçülen sürtünme katsayı değerleri.

Şekil 5.7'de sürtünme katsayısındaki değişimleri karşılaştırmak adına tüm kaplamalar için elde edilen değerler bir arada görülebilir. Oksitlenmeden önceki 11 katmanlı kaplamada kırılmanın etkisini açık bir şekilde görüyorken, oksitlendikten sonra malzemelerin yüzeyindeki sürtünme kuvvetinin etkisini hala nispeten sabit değerde korunduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca yaklaşık 900 mN değerine gelindiğinde sürtünme katsayısında bir artış mevcuttur, şekil 5.7(siyah)'de görüldüğü gibi sürtünme katsayısı değeri ani bir artıştan sonra sabit bir değerde seyretmektedir. Bu durum gösteriyor ki, 900 mN değerinden sonra artık kaplama yüzeyden tamamen kalkmış ve elmas uç alttaş malzemesi olan AZ91D'ye ulaşmıştır.

Uygulanan kaplamaların sertlik değerlerini ve elastik modülüs değerlerini kıyasladığımızda; ardışık 11 katmanlı TiVN/VN kaplamasının sertliği 1029 HV ölçülürken, yüzeyi oksitlendikten sonra bu değer 1160 HV olarak ölçülmüştür. Ve bu malzemelerin elastik modülüs değerleri sırasıyla 89, 96 GPa olduğu belirlenmiştir. Saf

AZ91D Mg alaşımlı malzemelerin sertlik değeri 74 HV iken, gerçekleştirilen TiVN/VN kaplaması ile bu değerin yaklaşık 15 kat arttığı görülmüştür.

Tablo 5.3: Elde edilen kaplamalar için ölçülen korozyon potansiyeli ve akım yoğunluğu değerleri.

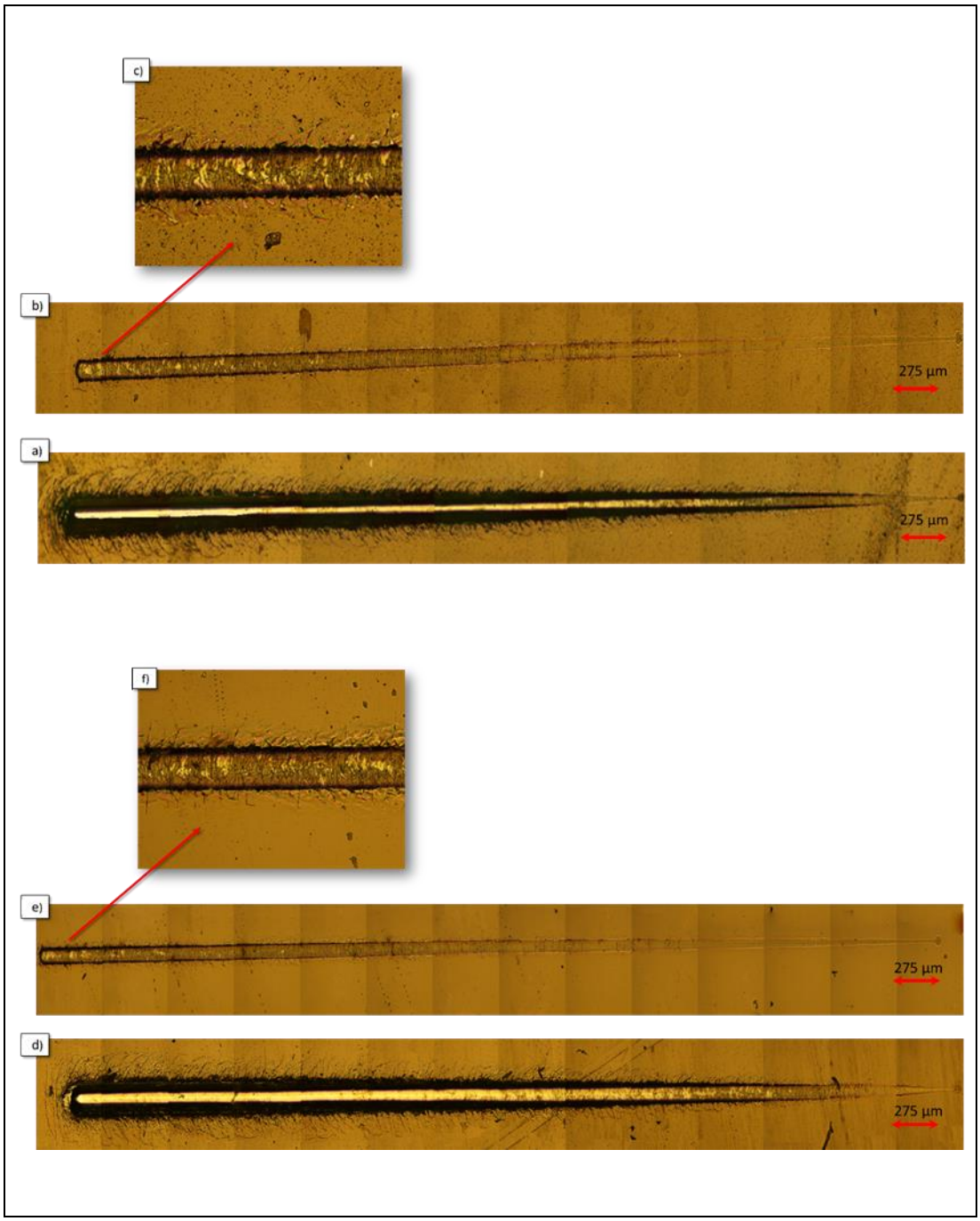
Örnek Adı	AZ91D	AZ91D Üzerine 11 Katman (VN/TiVN)	AZ91D Üzerine 11 Katman Oksitlenmiş (VN/TiVN)
Korozyon Potansiyeli (mV)	-1556,6	-1433	-1460
Korozyon Akım Yoğunluğu (µm/cm^2)	5,12	0,44	0,43
Korozyon Oranı (µm/yıl)	59,92	5,25	5,11

Korozyon deneyi sonucu elde edilen parametreler değerlendirildiğinde yüzeyde oluşturulan oksit kaplamasının diğer kaplamalar ile kıyaslandığında korozyon korumasına pek bir etkisinin olmadığını söyleyebiliriz. Çünkü yapılan 11 katmanlı kaplamada oksitlenme öncesi ve sonrasında korozyon direncinde pek bir değişiklik görmemekteyiz.

Elde edilen bu sonuçlara göre, ardışık çok katmanlı TiVN/VN kaplamalarının ve sonrasında yüzeyde oluşturulan vanadyum oksit tabakasının AZ91 Mg alaşımlı malzemelerin aşınma, sertlik gibi mekanik özelliklerini muazzam derecede iyileştirdiğini söyleyebiliriz. Toplamda kaplama kalınlığı aynı tutularak farklı katmanlarda kaplamalar yapılmış ve bu kaplamaların mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

5.1.3. Farklı Katman Sayısında Gerçekleştirilen VN/(Ti,V)N Kaplamalarının Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

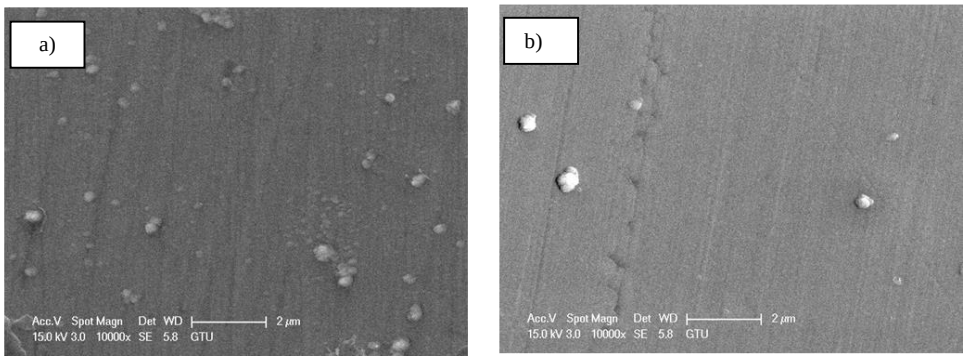
TiVN/VN kaplamalarının oluşturulurken katman sayısına bağlı olarak malzemelerin mekanik özelliklerindeki etkileri incelemek için kaplama kalınlığı 660 nm olmak koşuluyla 5 ve 33 katmanlı VN/TiVN kaplandıktan sonra yüzeyi oksitlenmiş ve sonrasında malzemelerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen malzemelerin çizik testleri sonucunda, yüzeye uygulanan yükün artmasıyla beraber ilk kırılmaların olduğu L_{c1} değerleri sırasıyla 780 mN ve 610 mN olarak belirlenmiştir. Toplamda 5 ve 33 katmanlı kaplamaların yapışma etkilerini daha detaylı irdelemek için bu numunelere 6 mm'lik çizgi boyunca ve şekil 5.8 (b)-(e)'deki görüntüler 2N'a kadar, şekil 5.8 (a)-(d)'deki görüntüler 10N'a kadar artan yük uygulayarak çizik oluşturulmuştur. Bu deneyden sonraki yüzeyden alınan x20 büyütmeli optik mikroskop görüntüleri şekil 5.8 (c) ve (f)'de gösterilmektedir.



Şekil 5.8: Kaplama kalınlığı aynı a), b), c) 5 katman, d), e), f) 33 katman TiVN/VN kaplamasından sonra yüzeyi oksitlenen malzemelerin 6mm'lik çizgi boyunca 10N ve 2N'a kadar artan yük uygulayarak yapılan çizik deneyi sonucunda oluşan izin optik mikroskop görüntüleri.

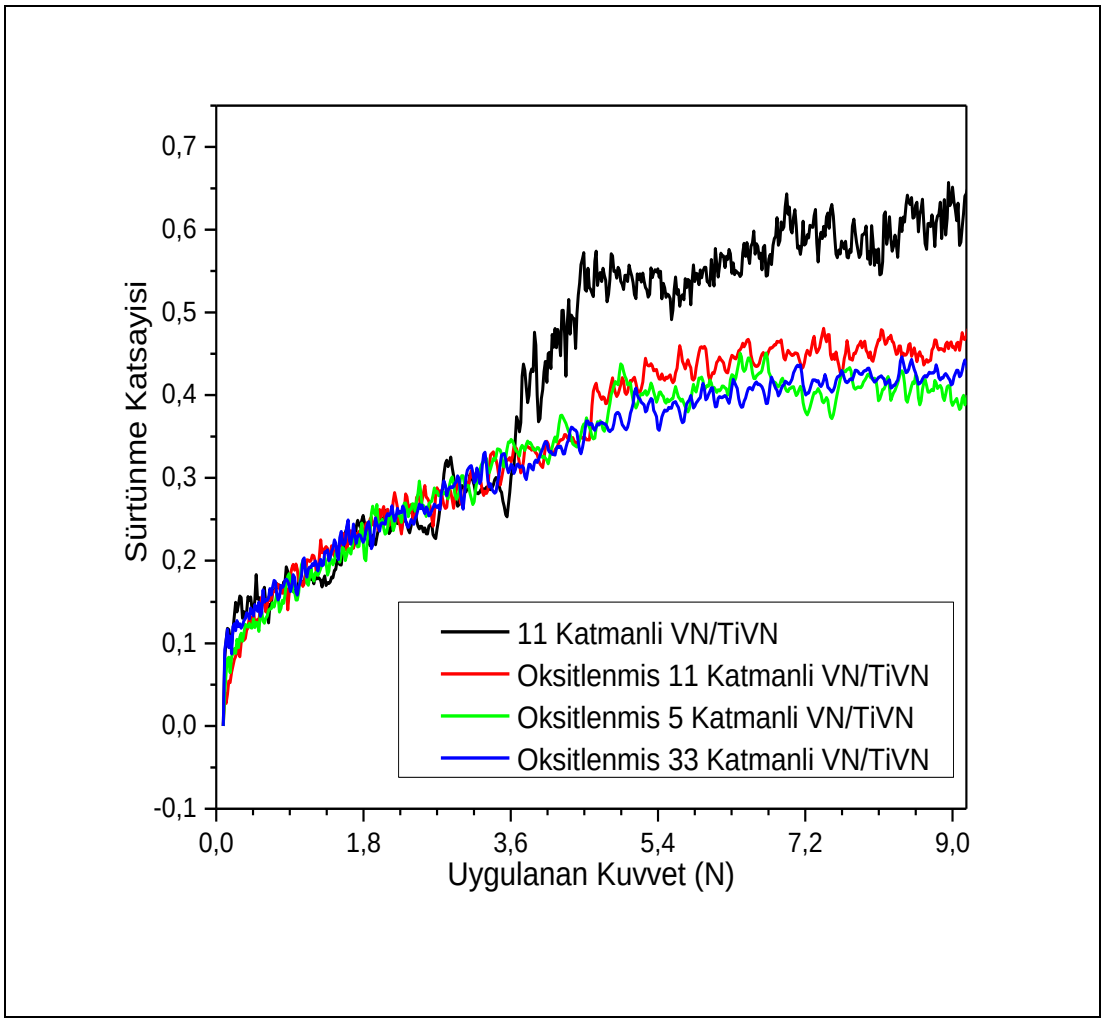
Şekil 5.8'deki çizik testi sonucu elde edilen görüntüleri, şekil 5.5'deki yüzeyi oksitlenmiş 11 katmanlı TiVN/VN kaplama ile karşılaştırdığımızda farklı katman sayısında elde edilen kaplamaların yüzeyin aşınma direncinde pek bir değişiklik oluşturmadığı tespit edilmiştir. Çünkü her ne kadar kaplama kalınlığı aynı tutularak farklı katman sayısında kaplamalar gerçekleştirilse de son katmandaki VN tabakasının

kalınlığı farklı olmasına rağmen; oksitlenme süresi aynı olduğundan dolayı ve oksijenlerin yüzeyden içeri difüz etme miktarının sınırlı olması sebebiyle yüzeydeki oksit tabakasının özellikleri kaplama katman sayısından bağımsızdır. Dolayısıyla yüzey aşınma direnci ve buna bağlı olarak sürtünme katsayı değerleri her üç kaplama için de hemen hemen aynıdır.



Şekil 5.9: Kaplama kalınlığı toplamda aynı olan a) yüzeyi oksitlenmiş toplamda 5 katman, b) yüzeyi oksitlenmiş 33 katman olan kaplamaların SEM görüntüleri.

Şekil 5.9'da elde edilen kaplamaların yüzeyi oksitlendikten sonraki SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.6 a)'da verilen elde edilen kaplamaların oksitlenmeden önceki SEM görüntüleriyle karşılaştırıldığında yüzeyin nispeten pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca bu görüntüler, kaygan oksit tabakasıyla elde edilen pürüzsüz yüzeyler neticesinde sürtünme katsayısı değerlerindeki azalmayı açıklar niteliktedir.



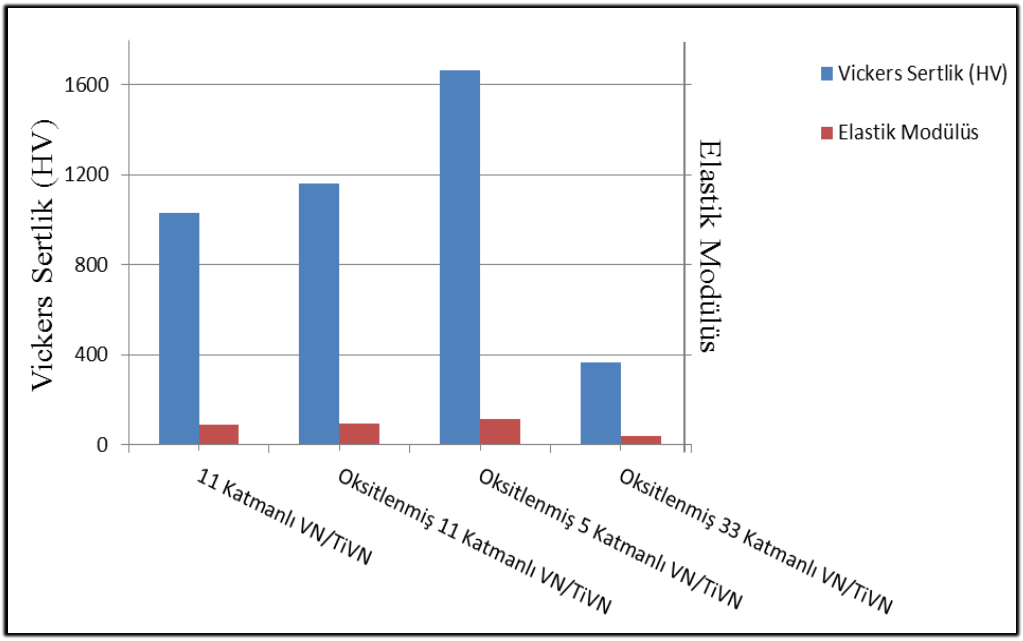
Şekil 5.10: Elde edilen kaplamalar için ölçülen sürtünme katsayı değerleri.

Şekil 5.10'da sürtünme katsayısındaki değişimleri karşılaştırmak adına tüm kaplamalar için elde edilen değerleri bir arada gösterilmiştir. Oksitlenmeden önceki 11 katmanlı kapmada kırılmanın etkisini açık bir şekilde görüyorken, oksitlendikten sonra malzemelerin yüzeyindeki sürtünme kuvvetinin etkisini hala nispeten sabit değerde korunduğunu söyleyebiliriz.

5.1.4. Çok Katmanlı VN/(Ti,V)N Kaplamalarının Sertlik Özelliklerinin İncelenmesi

Şekil 5.11'da uygulanan kaplamaların sertlik değerleri ve elastik modülüs değerleri verilmiştir. Toplamda 5, 11 ve 33 katmandan VN/TiVN kaplamalarından oluşan ve sonrasında oksitlenen bu malzemelerin sertlik ölçümleri sonucunu ele aldığımızda katman sayısı azaldıkça sertlik değerlerinde artış olduğunu gözlemledik.

Toplam 11 katmalı, yüzeyi oksitlenmiş 11 katmanlı, yüzeyi oksitlenmiş 5 katmanlı, yüzeyi oksitlenmiş 33 katmanlı VN/TiVN kaplamaları için elde edilen sertlik değerleri sırasıyla 1029 HV, 1160 HV, 1665 HV, 365 HV ve bu malzemelerin elastik modülüs değerleri sırasıyla 89, 96, 115, 52 Gpa olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.11: Elde edilen kaplamalar için ölçülen sürtünme katsayı değerleri.

Malzemelerin mekanik özelliklerinin iyileşmesindeki sebep sadece yüzeyde oluşan vanadyum oksit tabakası değildir, aynı zamanda yapılan katman kaplamalarının birbirleriyle ve alttaşa yapışabilirliliğinin yanı sıra katman kalınlığı da önemli bir unsurdur. Kaplama esnasında VN ve TiVN malzemelerinin kristal yapılarının uyumsuzluğundan kaynaklanan kusurları ne kadar az olursa, o oranda kaplama kalitesi artacaktır. Bilindiği gibi VN, NaCl yani kübik kristal yapasına sahiptir. Dolayısıyla VN üzerine kaplanan Ti ve V malzemelerinin aynı anda depolanmasıyla elde edilen TiVN katmanının ara yüzeyinde bir kristal yapı uyumsuzluğu meydana gelebilir. Tabakaların kalınlığı azaldıkça, kaplamaların kristal yapısı tam oluşmadan diğer katman büyütülmeye başlanacak ve böylelikle tabakalar arasındaki ara yüzeyde uyumsuzluklar meydana gelecektir.

Kaplamaların sertlik karakteristiğini etkileyen birkaç tane faktör vardır. Bunların en temel olanlarını şöyle sıralayabiliriz; katmanlar oluşurken ara yüzeyde meydana gelen dislokasyon kaymaları, kristal yapı uyumsuzluğumdan kaynaklanan bağlanma gerilmeleri ve Koehler etkisi [100]. Genellikle dislokasyon kayması, iki farklı kayma modülüne sahip katmanların kaplanması esnasında oluşur. Ara durumdaki kristal yapı oluşurken dislokasyonlar, daha az enerji gerektireceğinden küçük kayma modülüne sahip tabakalar doğrultusunda oluşmayı tercih ederler. Daha sonra kaplama devam ettikçe, kayma modülündeki farktan dolayı bir gerilme oluşacaktır. Tabakaların kalınlığı ideal kalınlığa kadar arttıkça gerilmelerden kaynaklı kusurlar en aza inecek ve kaplamalar oluşturulurken atomlar arası bağlar daha kuvvetli olacak ve olası çatlaklar engellenecektir [101]. Bu durumu göz önüne aldığımızda ara katmanlardaki ideal kaplama kalınlığının 110 nm'lik kaplamalarla gerçekleştirilen 5 katmanlı VN/TiVN kaplaması olduğunu gösterir. Çoklu katman kaplamalar oluşturulurken, katman kalınlığı az olduğumda, kristal yapıları oluşurken ara yüzeydeki kusurlar kapanmadan diğer katman kaplamasına geçilmesi, katmanlar arasındaki bağların daha zayıf olmasına neden olmuştur. Ayrıca diğer bir husus olarak şunu da söyleyebiliriz ki, literatürde yapılan bazı araştırmalar göstermiştir ki; TiVN kaplamaları oluşturulurken içeriğindeki vanadyum katkısı artırıldığında kaplamaların sertlik değerlerinde önemli bir artış meydana gelmiştir [87, 102]. Bu durumda katmanların kalınlığı arttığında vanadyum içeriğinden kaynaklı her bir katmanın sertlik değerindeki artış toplam kaplamanın sertliğinin de artırıcı yönde etki yaptığından, bizim çalışmamızdaki toplam 5 katmanlı kaplamaların sertlik değerindeki artışı açıklar niteliktedir.

5.1.5. Çok Katmanlı VN/(Ti,V)N Kaplamaların Korozyon Testi Analizi

Elde edilen kaplamaların korozyon deneyi sonucunda korozyon potansiyeli, korozyon direnci ve akım yoğunlukları hesaplanmıştır. Tablo 5.4'de tafel eğrileri alınan malzemelerin korozyon potansiyel ve akım yoğunlukları değerleri karşılaştırmak için düzenli bir şekilde verilmiştir.

Tablo 5.4: Elde edilen kaplamalar için ölçülen korozyon potansiyeli ve akım yoğunluğu değerleri.

Örnek Adı	AZ91D	AZ91D Üzerine 11 Katman (VN/TiVN)	AZ91D Üzerine 11 Katman Oksitlenmiş (VN/TiVN)	AZ91D Üzerine 5 Katman Oksitlenmiş (VN/TiVN)	AZ91D Üzerine 33 Katman Oksitlenmiş (VN/TiVN)
Korozyon Potansiyeli (mV)	-1556,6	-1433	-1460	-1483	-1494
Korozyon Akım Yoğunluğu (µm/cm^2)	5,12	0,44	0,43	0,6	0,42
Korozyon Oranı (µm/yıl)	59,92	5,25	5,11	7	4,9

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde yüzeyde oluşturulan oksit kaplamasının diğer kaplamalar ile kıyaslandığında korozyon korumasına pek bir etkisinin olmadığını söyleyebiliriz. Çünkü yapılan 11 katmanlı kaplamada oksitlenme öncesi ve sonrasında korozyon direncinde pek bir değişiklik görmemekteyiz. Bu sonuçlar bize gösteriyor ki, AZ91 Mg alaşımlı malzeme ile kıyaslandığında, bütün tabakalarda vanadyum kullanılarak yapılan kaplamalarda katman kalınlıklarıyla birlikte benzer bir korozif dayanım gösterdiği belirlenmiştir.

Korozyon direncindeki iyileşme ince kaplamalara göre benzerlik göstermesine rağmen kaplama kalınlığı, yüzeydeki son kaplama tabakası olan VN'nin oksitlenmesi sonucu oluşturulan oksit tabakasının ve oluşturulan katman sayısının kaplamaların mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği görülmektedir. Bunların hepsi gerek sertlik deneyleri, gerekse çizik deneyleri ile ispatlanmıştır.

6. SONUÇLAR

RF ve DC magnetron saçtırmalı fiziksel büyütme tekniği ile farklı kaplama parametreleri kullanılarak TiN, TiVN ve çok katmanlı $Ti_xV_{1-x}N$/VN kaplamaları AZ91D Mg alaşımlarının yüzeyine uygulanmıştır. Daha sonra bu kaplamaların; kalınlıkları, yüzey yapıları, sertlikleri, altlık metale yapışma mukavemetleri, yüzey pürüzlülükleri, aşınma ve korozyon dayanımları incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Mg alaşımları, içerisindeki alüminyum oranın farklı olduğu iki farklı faza sahiptirler ve Mg'nin daha fazla bulunduğu bölgeler oldukça pürüzlüdür. Bu alaşımların yüzeyi nitrür kaplamalarla kaplanarak yüzey pürüzlüğü azaltılmıştır.
- Kaplamalar $1{,}9x10^{-3}$ mBar basıncında Ar ve N_2 (1:2) gaz karışımı kullanarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. RF magnetron saçtırma yöntemiyle uygulanan kaplamalar 100W uygulanarak, DC magnetron saçtırma yöntemiyle uygulanan kaplamalar ise 15W uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu ideal değerler değişen oranlarda gaz karışımı, farklı basınç değerleri ve farklı güç uygulanarak gerçekleştirilen kaplamaların korozyon dirençlerinin karşılaştırılmasından elde edilmiştir.
- Oluşturulan kaplamalar düşük güç uygulayarak ve düşük büyütme oranları kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildiği için, yapılar içinde belirgin bir TiN ve VN fazı mevcut değildir. Yüksek güç uygulanarak yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen kaplamaların TiN ve VN kristal düzenine sahip olduğu görülmüştür, ancak yüksek güç altında korozyon direnci düştüğü için düşük güç değerleri uygulanmıştır.
- Her iki yöntemle uygulanan kaplamalarda alaşım yüzeyindeki $Mg(OH)_2$ tabakasında bulunan oksijen atomlarının ilk aşamalarda kaplama yapısına dâhil olduğu ve kaplama kalitesini etkilediği gözlemlenmiştir. Vakumlu ortamdaki ve/veya azot gazının içindeki artık oksijen gazı nitrür kaplamalar oluşturulurken çok az da olsa kaplama içerisine karışmış ve geçiş metaliyle azot elementlerinin kaplama içerisindeki oranını etkilemiştir. Ti elementinin oksijenle bağ kurma yatkınlığının yüksek olmasından dolayı, TiN içerisindeki oksijen kirliliğinin VN ve TiVN"nin içindeki oksijen kirliliğinden fazla olduğu tespit edilmiştir.

• RF yöntemiyle oluşturulan kaplamaların yüzey pürüzlülükleri ve korozyon direçleri kaplama içerisinde bulunan oksijen kirliliğiyle bağlantılı olarak değişmektedir. İçerisine V dâhil edilen ve oksijen miktarı daha az olan TiVN ve TiN/VN kaplamalarının pürüzlülüğü daha azdır ve bu kaplamaların korozyon potansiyeli ve direnci TiN'e göre daha yüksektir. İçerisinde en az oksijen içeren, en pürüzsüz olan ve en iyi korozyon direnci gösteren VN/TiN çok katmalı kaplamalarıdır. Ancak bu kaplamaların en sert olanı ve en iyi aşınma dayanımı göstereni TiVN"dir. Sertlik ve aşınma dayanımı tabakalar arasındaki etkileşime de bağlı olduğu için dört katmanlı VN/TiN kaplamlarının mekanik özellikleri TiVN kadar iyi değildir.

• TiVN'nin mekanik özelliklerinin iyi olması ve VN"nin yapısal özelliklerinin daha elverişli olması sebebiyle 660 nm kalınlığındaki VN/TiVN kaplamaları oluşturulmuştur. Kaplama kalınlığını artırılmasına rağmen, kaplamaların korozyon direnci ince kaplamlarla aynı koruyucu etkiye sahiptir. AZ91D alaşımının korozyon oranı yılda yaklaşık 60 µm iken, uygulanan kaplamanınki, kalınlığından bağımsız olarak, yaklaşık olarak yılda 5 µm civarındadır.

• AZ91D yüzeyi 660 nm kalınlığındaki VN/TiVN ince filmleriyle kaplanarak mekanik ve tribolojik özellikleri de iyileştirilmiştir. Sertlik değeri 70 HV"den 1040 HV"ye yükseltilerek 15 kat artırılmış ve sürtünme katsayısı 0,5'ten 0,15'e düşürülerek aşınma dayanımı büyük oranda iyileştirilmiştir.

• DC magnetron saçtırma yönemiyle gerçekleştirilen 210 nm kalınlığındaki TiN, TiVN ve TiN/VN ince film kaplamları da karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. RF yöntemiyle gerçekleştirilen kalın kaplamalarda olduğu gibi ku kaplamlar arasında en iyi korozyon direncine sahip olan kaplama türü katmanlı VN/TiN kaplamlarıdır. Ancak kaplama oldukça ince olduğu için mekanik özelliklerindeki iyileşme oldukça düşüktür. DC saçtırma yöntemiyle elde edilen numunelerin korozyon dayanımı, daha ince olmalarına dağmen, RF saçtırma yöntemiyle gerçekleştirilen kaplamalara oranla hemen hemen aynıdır ancak RF yöntemiyle gerçekleştirilen numunelerin aşınma dayanımı ve sertliği çok daha iyidir. Bu durumun kaplama yapılarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Wickberg A., Ericsson R., (1985), "Magnesium in the Volvo LCP 2000", SAE Technical Paper, 12.

[2] Dobrzański L. A., Tański T., Čížek L., Brytan Z., (2007), "Structure and properties of magnesium cast alloys", Journal of Materials Processing Technology, 192–193, 567-574.

[3] Watarai H., (2006), "Trend of research and development for magnesium alloys", Science & Technology Trends, 18 (1), 84-97.

[4] Melde R., Volvo L., (1995), "Light Component Project", SAE technical paper, 850570.

[5] Yang J., Cui F.-z., Lee I. S., Wang X., (2010), "Plasma surface modification of magnesium alloy for biomedical application", Surface and Coatings Technology, 205, S182-S187.

[6] Gupta M., Sharon N. M. L., (2011), "Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites", John Wiley & Sons.

[7] Demirci M., Vanlı A. S., Akdoğan A., "Savunma Sanayinde Kullanılan Magnezyum Alaşımları ve Uygulama Alanları".

[8] Li G., Wang H., Cai Y., Zhao Y., Wang J., Gill S. P., (2013), "Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy subject to deep cryogenic treatments", International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 20 (9), 896-901.

[9] Watari H., Haga T., Shibue Y., Davey K., Koga N., (2006), "Twin roll casting of magnesium alloys with high aluminum contents", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 18 (1-2), 419-422.

[10] Polmear I., John D. S., (2005), "Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals", Butterworth-Heinemann.

[11] Mordike B. L., Ebert T., (2001), "Magnesium: Properties — applications — potential", Materials Science and Engineering: A, 302 (1), 37-45.

[12] Jönsson M., (2007), "The Atmospheric Corrosion of Magnesium Alloys: Influence of Microstructure and Environments".

[13] Fekry A., (2011), "Electrochemical Corrosion Behavior of Magnesium Alloys in Biological Solutions", INTECH Open Access Publisher.

[14] Durdu S., (2010), "Saf magnezyumun mikroark oksidasyon yöntemiyle yüzey modifikasyonu", Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

[15] Cheng Y.-l., Qin T.-w., Wang H.-m., Zhang Z., (2009), "Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19 (3), 517-524.

[16] Lunder O., Lein J., Aune T. K., Nisancioglu K., (1989), "The role of Mg17Al12 phase in the corrosion of Mg alloy AZ91", Corrosion, 45 (9), 741-748.

[17] Salman S., Ichino R., Okido M., (2010), "A comparative electrochemical study of AZ31 and AZ91 magnesium alloy", International Journal of Corrosion, 2010.

[18] Sener by Using Microarc Oxidation and Sealing Methods ", İstanbul Technical University.

[19] Luo A., (2013), "8-Applications: aerospace, automotive and other structural applications of magnesium", Fundamentals of magnesium alloy metallurgy. Woodhead Publishing, Cambridge, 266-316.

[20] Avedesian M. M., Baker H., (1999), "ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys", ASM international.

[21] Mordike B., Ebert T., (2001), "Magnesium: properties—applications—potential", Materials Science and Engineering: A, 302 (1), 37-45.

[22] Zhang B., Geng L., Wang Y., (2011), "Research on Mg-Zn-Ca alloy as degradable biomaterial", INTECH Open Access Publisher.

[23] Ünal M., Koç E., Türen Y., Gül F., Candan E., "AZ91 Magnezyum Alaşımının Döküm Ve Mekanik Özelliklerine Silisyum İlavesinin Etkisi Effect Of Sılıcon On Castıng And Mechanıcal Propertıes Of AZ91 Magnesıum Alloy".

[24] Zhang J., Niu X., Qiu X., Liu K., Nan C., Tang D., Meng J., (2009), "Effect of yttrium-rich misch metal on the microstructures, mechanical properties and corrosion behavior of die cast AZ91 alloy", Journal of Alloys and Compounds, 471 (1), 322-330.

[25] Hirai K., Somekawa H., Takigawa Y., Higashi K., (2005), "Effects of Ca and Sr addition on mechanical properties of a cast AZ91 magnesium alloy at room and elevated temperature", Materials Science and Engineering: A, 403 (1), 276-280.

[26] Gray J., Luan B., (2002), "Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review", Journal of alloys and compounds, 336 (1), 88-113.

[27] Bakkar A., Neubert V., (2007), "Electrodeposition onto magnesium in air and water stable ionic liquids: from corrosion to successful plating", Electrochemistry Communications, 9 (9), 2428-2435.

[28] El Mahallawy N., Bakkar A., Shoeib M., Palkowski H., Neubert V., (2008), "Electroless Ni–P coating of different magnesium alloys", Surface and Coatings Technology, 202 (21), 5151-5157.

[29] Simaranov A., Marshakov A., Mikhailovskii Y., (1989), "Formation of Conversion Coatings on Magnesium in Moderately Acidic Chromate Solutions", Zashch. Met., 25 (5), 766-774.

[30] Mittal C., (1995), "Chemical conversion and anodized coatings".

[31] Wu G.-s., Wang A.-y., Ding K.-j., Xu C.-y., Wei D., Xu A.-j., (2008), "Fabrication of Cr coating on AZ31 magnesium alloy by magnetron sputtering", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18, s329-s333.

[32] Caicedo J., Cabrera G., Caicedo H., Amaya C., Aperador W., (2012), "Nature in corrosion–erosion surface for [TiN/TiAlN] n nanometric multilayers growth on AISI 1045 steel", Thin Solid Films, 520 (13), 4350-4361.

[33] Tillmann W., Vogli E., Momeni S., (2009), "Mechanical and tribological properties of Ti/TiAlN duplex coatings on high and low alloy tool steels", Vacuum, 84 (3), 387-392.

[34] Zhao H., Wang X.-h., Liu Q.-l., Chen L.-j., Liu Z., (2010), "Structure and wear resistance of TiN and TiAlN coatings on AZ91 alloy deposited by multi-arc ion plating", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20, Supplement 2, s679-s682.

[35] Reiners G., Griepentrog M., (1995), "Hard coatings on magnesium alloys by sputter deposition using a pulsed dc bias voltage", Surface and Coatings Technology, 76, 809-814.

[36] Bedolla E., Lemus-Ruiz J., Contreras A., (2012), "Synthesis and characterization of Mg-AZ91/AlN composites", Materials & Design, 38, 91-98.

[37] Patsalas P., Logothetidis S., (2001), "Optical, electronic, and transport properties of nanocrystalline titanium nitride thin films", Journal of Applied Physics, 90 (9), 4725-4734.

[38] Miao Q., Cui C.-e., Pan J.-d., Duan L.-h., Liu Y.-p., (2006), "Tribological Behavior of Magnesium Alloy AZ91 Coated with TiN/CrN by Arc-glow Plasma Depositing", Chinese Journal of Aeronautics, 19 (3), 266-270.

[39] Uslu M. E., One A. C., Ekinci G., Toydemir B., Durdu S., Usta M., Arslan L. C., (2015), "Investigation of (Ti,V)N and TiN/VN coatings on AZ91D Mg alloys", Surface & Coatings Technology, 284, 252-257.

[40] Miao Q., Cui C. E., Pan J. D., (2007), "CrN–TiN multilayer coating on magnesium alloy AZ91 by arc-glow plasma depositing process", Surface and Coatings Technology, 201 (9–11), 5077-5080.

[41] Kubel F., Lengauer W., Yvon K., Knorr K., Junod A., (1988), "Structural phase transition at 205 K in stoichiometric vanadium nitride", Physical Review B, 38 (18), 12908.

[42] Caicedo J. C., Zambrano G., Aperador W., Escobar-Alarcon L., Camps E., (2011), "Mechanical and electrochemical characterization of vanadium nitride (VN) thin films", Applied Surface Science, 258 (1), 312-320.

[43] Wang B., Chen Z., Lu G., Wang T., Ge Y., (2016), "Exploring electrolyte preference of vanadium nitride supercapacitor electrodes", Materials Research Bulletin, 76, 37-40.

[44] Liu X., Lu H., He M., Jin K., Yang G., Ni H., Zhao K., (2014), "Epitaxial growth of vanadium nitride thin films by laser molecule beam epitaxy", Materials Letters, 123, 38-40.

[45] Mohd Rosli Z., Mahamud Z., Mohamad Juoi J., Nayan N., Kwan W. L., Yusuf Y., Ab Maulod H. E., (2012), "Corrosion behavior of AZ91 Mg-Alloy coated with AlN and TiN in NaCl and Hank's solution".

[46] Chen W., Huang J., Peng J., (2015), "Characterisation of TiAlN PVD coatings on AZ31 magnesium alloy", Research on Chemical Intermediates, 41 (3), 1257-1266.

[47] Barshilia H. C., Rajam K., (2003), "Deposition of TiN/CrN hard superlattices by reactive dc magnetron sputtering", Bulletin of Materials Science, 26 (2), 233-237.

[48] Altun H., Sen S., (2006), "The effect of PVD coatings on the corrosion behaviour of AZ91 magnesium alloy", Materials & design, 27 (10), 1174-1179.

[49] Saoula N., Djerourou S., Yahiaoui K., Henda K., Kesri R., Erasmus R., Comins J., (2010), "Study of the deposition of Ti/TiN multilayers by magnetron sputtering", Surface and Interface Analysis, 42 (6-7), 1176-1179.

[50] Miao Q., Cui C., Pan J., (2007), "CrN–TiN multilayer coating on magnesium alloy AZ91 by arc-glow plasma depositing process", Surface and Coatings Technology, 201 (9), 5077-5080.

[51] Caicedo J., Cabrera G., Aperador W., Escobar C., Amaya C., (2012), "Corrosion-Erosion Effect on TiN/TiAlN Multilayers", Journal of materials engineering and performance, 21 (9), 1949-1955.

[52] Söderberg, H. (2004). "Microstructural characterization and hardening behavior of reactive magnetron sputtered TiN/Si_3N_4 multilayer thin films".

Luleå: Luleå tekniska universitet. (Licentiate thesis / Luleå University of Technology; No. 2004:58).

[53] Cicek, V. (2014) Corrosion Mechanisms, in Corrosion Engineering, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi: 10.1002/9781118720837.ch4

[54] Cole G. S. (2013), "18 - Magnesium (Mg) corrosion protection techniques in the automotive industry A2 - Song, Guang-Ling". "Corrosion Prevention of Magnesium Alloys", Woodhead Publishing.

[55] Popov B. N. (2015), "Chapter 1 - Evaluation of Corrosion". "Corrosion Engineering", Elsevier.

[56] Song G. L. (2013), "1 - Corrosion behavior and prevention strategies for magnesium (Mg) alloys". "Corrosion Prevention of Magnesium Alloys", Woodhead Publishing.

[57] Popov B. N. (2015), "Chapter 5 - Basics of Corrosion Measurements". "Corrosion Engineering", Elsevier.

[58] Jones A. C., Hitchman M. L., (2009), "Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications", Royal Society of Chemistry.

[59] Mattox D. M., (2010), "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing", William Andrew.

[60] Braun M. (2015), "Magnetron Sputtering Technique". "Handbook of Manufacturing Engineering and Technology", Springer.

[61] Abela I. S. (2015), "4 - Physical vapour deposition on Mg alloys for biomedical applications". "Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications", Woodhead Publishing.

[62] Ertaş M., (2012), "Mn Katkılanmış InN İnce Filminin Manyetik Özeliklerinin İncelenmesi", Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

[63] Li W., Zhu L., Liu H., (2006), "Preparation of hydrophobic anodic film on AZ91D magnesium alloy in silicate solution containing silica sol", Surface and Coatings Technology, 201 (6), 2573-2577.

[64] Durdu S., Usta M., (2012), "Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation", Applied Surface Science, 261, 774-782.

[65] Jaeger D., Patscheider J., (2012), "A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 185 (11), 523-534.

[66] 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 Coatings Technology, 205 (11), 3485-3492.

[67] Kutschej K., Rashkova B., Shen J., Edwards D., Mitterer C., Dehm G., (2007), "Experimental studies on epitaxially grown TiN and VN films", Thin Solid Films, 516 (2–4), 369-373.

[68] Bertóti I., Mohai M., Sullivan J. L., Saied S. O., (1995), "Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study", Applied Surface Science, 84 (4), 357-371.

[69] Glaser A., Surnev S., Netzer F. P., Fateh N., Fontalvo G. A., Mitterer C., (2007), "Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings", Surface Science, 601 (4), 1153-1159.

[70] Sanjinés R., Wiemer C., Hones P., Lévy F., (1998), "Chemical bonding and electronic structure in binary VNy and ternary T1− xVxNy nitrides", Journal of applied physics, 83 (3), 1396-1402.

[71] Liao M., Gotoh Y., Tsuji H., Ishikawa J., (2004), "Crystallographic structure and composition of vanadium nitride films deposited by direct sputtering of a compound target", Journal of Vacuum Science & Technology A, 22 (1), 146-150.

[72] Subramanian B., Ananthakumar R., Kobayashi A., Jayachandran M., (2012), "Surface modification of 316L stainless steel with magnetron sputtered TiN/VN nanoscale multilayers for bio implant applications", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 23 (2), 329-338.

[73] Marco J., Agudelo A., Gancedo J., Hanžel D., (1999), "Corrosion resistance of single TiN layers, Ti/TiN bilayers and Ti/TiN/Ti/TiN multilayers on iron under a salt fog spray (phohesion) test: an evaluation by XPS", Surface and interface analysis, 27 (2), 71-75.

[74] Giordano C., Antonietti M., (2011), "Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry", Nano Today, 6 (4), 366-380.

[75] Qiu Y. X., Li B., Lee J. W., Zhao D. L., (2014), "Self-lubricating CrVN Coating Strengthened via Multilayering with VN", Journal of Iron and Steel Research International, 21 (5), 545-550.

[76] Tangirala M., Zhang K., Nminibapiel D., Pallem V., Dussarrat C., Cao W., Adam T. N., Johnson C. S., Elsayed-Ali H. E., Baumgart H., (2014), "Physical Analysis of VO2 Films Grown by Atomic Layer Deposition and RF Magnetron Sputtering", ECS Journal of Solid State Science and Technology, 3 (6), N89-N94.

[77] Ruzmetov D., Gopalakrishnan G., Ko C., Narayanamurti V., Ramanathan S., (2010), "Three-terminal field effect devices utilizing thin film vanadium oxide as the channel layer", Journal of Applied Physics, 107 (11), 114516.

[78] Ichimiya N., Onishi Y., Tanaka Y., (2005), "Properties and cutting performance of (Ti,V)N coatings prepared by cathodic arc ion plating", Surface & Coatings Technology, 200 (5-6), 1377-1382.

[79] Ouyang J. H., Sasaki S., (2004), "Tribo-oxidation of cathodic arc ion-plated (V,Ti)N coatings sliding against a steel ball under both unlubricated and boundary-lubricated conditions", Surface & Coatings Technology, 187 (2-3), 343-357.

[80] Davies K. E., Gan B. K., McKenzie D. R., Bilek M. M. M., Taylor M. B., McCulloch D. G., Latella B. A., (2004), "Correlation between stress and hardness in pulsed cathodic arc deposited titanium/vanadium nitride alloys", Journal of Physics-Condensed Matter, 16 (45), 7947-7954.

[81] Hasegawa H., Kimura A., Suzuki T., (2000), "Microhardness and structural analysis of (TI,AI)N, (Ti,Cr)N, (Ti,Zr)N and (TI,V)N films", Journal of Vacuum Science & Technology A, 18 (3), 1038-1040.

[82] Latella B. A., Gan B. K., Daviesb K. E., McKenzie D. R., McCulloch D. G., (2006), "Titanium nitride/vanadium nitride alloy coatings: mechanical properties and adhesion characteristics", Surface & Coatings Technology, 200 (11), 3605-3611.

[83] Luo Q., Zhou Z., Rainforth W. M., Hovsepian P. E., (2006), "TEM-EELS study of low-friction superlattice TiAlN/VN coating: the wear mechanisms", Tribology Letters, 24 (2), 171-178.

[84] Sanjines R., Wiemer C., Hones P., Levy F., (1998), "Chemical bonding and electronic structure in binary VNy and ternary T1-xVxNy nitrides", Journal of Applied Physics, 83 (3), 1396-1402.

[85] Jallad K. N., Ben-Amotz D., (2002), "Raman chemical imaging of tribological nitride coated (TiN, TiAlN) surfaces", Wear, 252 (11-12), 956-969.

[86] Ananthakumar R., Subramanian B., Kobayashi A., Jayachandran M., (2012), "Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings", Ceramics International, 38 (1), 477-485.

[87] Deeleard T., Chaiyakun S., Pokaipisit A., Limsuwan P., (2013), "Effects of Vanadium Content on Structure and Chemical State of TiVN Films Prepared by Reactive DC Magnetron Co-Sputtering", Materials Sciences and Applications, Vol.04No.09, 8.

[88] Haasch R. T., Lee T.-Y., Gall D., Greene J. E., Petrov I., (2000), "Epitaxial VN(001) Grown and Analyzed In situ by XPS and UPS. II. Analysis of Ar+ Sputter Etched Layers", Surface Science Spectra, 7 (3), 233-241.

[89] Zhou Z., Rainforth W. M., Lewis D. B., Creasy S., Forsyth J. J., Clegg E., Ehiasarian A. R., Hovespian P. E., Munz W. D., (2004), "Oxidation behaviour of nanoscale TiAlN/VN multilayer coatings", Surface & Coatings Technology, 177, 198-203.

[90] Fateh N., Fontalvo G. A., Gassner G., Mitterer C., (2007), "The beneficial effect of high-temperature oxidation on the tribological behaviour of V and VN coatings", Tribology Letters, 28 (1), 1-7.

[91] Silversmit G., Depla D., Poelman H., Marin G. B., De Gryse R., (2004), "Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V5+ to V0+)", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 135 (2-3), 167-175.

[92] Swiatowska-Mrowiecka J., Maurice V., Zanna S., Klein L., Marcus P., (2007), "XPS study of Li ion intercalation in V2O5 thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal", Electrochimica Acta, 52 (18), 5644-5653.

[93] Maetaki A., Yamamoto M., Matsumoto H., Kishi K., (2000), "The preparation of ultra-thin chromium-vanadium oxides on Cu(100) studied by XPS and LEED", Surface Science, 445 (1), 80-88.

[94] Elwin G. S., Parkin I. P., (2000), "Atmospheric-Pressure CVD of Vanadium Oxynitride on Glass: Potential Solar Control Coatings", Chemical Vapor Deposition, 6 (2), 59-63.

[95] de Souza E. F., Chagas C. A., Ramalho T. C., de Alencastro R. B., (2012), "A versatile low temperature solid-state synthesis of vanadium nitride (VN) via a "guanidinium-route": experimental and theoretical studies from the key-intermediate to the final product", Dalton Transactions, 41 (47), 14381-14390.

[96] Galesic I., Kolbesen B. O., (1999), "Characterization of transition metal nitride formation in rapid thermal processing (RTP)", Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 365 (1-3), 199-202.

[97] Devriendt K., Poelman H., Fiermans L., Creten G., Froment G. F., (1996), "Angular resolved XPS applied to V2O5-based catalysts", Surface Science, 352, 750-754.

[98] Zhang L., Mitlin D., HOLT C., (2012), Cnt composites, Google Patents.

[99] Parkin I. P., Elwin G. S., (2001), "Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium nitride and oxynitride films on glass from reaction of VCl4 with NH3", Journal of Materials Chemistry, 11 (12), 3120-3124.

[100] Lin J., Moore J. J., Mishra B., Pinkas M., Sproul W. D., (2009), "Nano-structured CrN/AlN multilayer coatings synthesized by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering", Surface and Coatings Technology, 204 (6–7), 936-940.

[101] Holmberg K., Matthews A., (2009), "Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering", Thin Solid Films, 253 (1-2), 173-178.

[102] Pfeiler M., Kutschej K., Penoy M., Michotte C., Mitterer C., Kathrein M., (2009), "The effect of increasing V content on structure, mechanical and tribological properties of arc evaporated Ti–Al–V–N coatings", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 27 (2), 502-506.

ÖZGEÇMİŞ

Merve ERTAŞ USLU 1987 yılında İstanbul'da doğdu. Lise eğitimi süresince üstün başarı göstererek okulunu birincilikle tamamlamıştır. 2004 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi Fizik bölümünden 2008 yılında başarıyla mezun olmuştur. Aynı yıl GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik yüksek lisans eğitimine başlamıştır. İlk yıl ingilizce hazırlık eğitimini tamamladıktan sonra 2009 yılında yüksek lisans derslerine başlamış ve 2012 yılının ilk yarısında mezun olmuştur. 2012 yılı şubat ayında GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı doktora eğitimine kabul almıştır. Eylül 2013-Eylül 2015 yılları arasında Doç.Dr. Leyla Çolakerol Arslan'ın yürütmekte olduğu Tübitak 1001 projesinde proje asistanı olarak çalışmıştır

EKLER

Ek : Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

- Uslu M. E., One A. C., Ekinci G., Toydemir B., Durdu S., Usta M., Arslan L. C., (2015), "Investigation of (Ti,V)N and TiN/VN coatings on AZ91D Mg alloys", Surface & Coatings Technology, 284, 252-257.

- Ertas, M., Onel, A. C., Ekinci, G., Toydemir, B., Durdu, S., Usta, M., & Arslan, L. C. (2015). Investigation of VN/TiN Multilayer Coatings on AZ91D Mg Alloys. International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 9(1), 53-57.