



T.C.  
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**AZ91 ALAŞIMI YÜZEYİNE MAO/HİPİMS-PVD YÖNTEMLERİYLE  
BÜYÜTÜLEN DUBLEKS KAPLAMANIN YAPISAL  
KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Emine BOYNUEĞRİ KAPLAN**

**EYLÜL 2021  
GÜMÜŞHANE**

**T.C.  
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**AZ91 ALAŞIMI YÜZEYİNE MAO/HİPİMS-PVD YÖNTEMLERİYLE  
BÜYÜTÜLEN DUBLEKS KAPLAMANIN YAPISAL  
KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Emine BOYNUEĞRİ KAPLAN**

**Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
“Makine Mühendisliği Anabilim Dalı”  
Yüksek Lisans Programında Kabul edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 17/07/2021**

**Tezin Sözlü Savunma Tarihi: 15/09/2021**

**EYLÜL 2021**



## TEZ BEYANNAMESİ

Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlamış olduğum "AZ91 Alaşımı Yüzeyine MAO/HiPIMS-PVD Yöntemleriyle Büyütülen Dupleks Kaplamanın Yapısal Karakterizasyonunun İncelenmesi" isimli tez çalışmasında; bütün bilgi ve belgeleri genel akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı bütün bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak hazırlayıp sunduğumu, başka kaynaklardan yararlandığım bilgileri metin ve kaynaklarda eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksi durumda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 15/09/2021

**Emine BOYNUEĞRİ KAPLAN**

**ÖZET**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**AZ91 ALAŞIMI YÜZEYİNE MAO/HİPİMS-PVD YÖNTEMLERİYLE  
BÜYÜTÜLEN DUBLEKS KAPLAMANIN YAPISAL  
KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

Emine BOYNUEĞRİ KAPLAN

Gümüşhane Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ebru Emine ŞÜKÜROĞLU

2021, 89 sayfa

Bu çalışmada; sırasıyla AZ91 alaşımı üzerine Mikro Ark Oksidasyon (MAO) yöntemiyle MgO ara tabakası, Yüksek Güçlü Darbeli Magnetron Sıçratma-Fiziksel Buhar Biriktirme (HiPIMS-PVD) kaplama yöntemiyle CrAlYN/CrYN gradient kaplaması büyütülmüş ve magnezyum alaşımının yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Hem MAO hem de HiPIMS-PVD kaplama yöntemlerinde kullanılan etkin kaplama parametreleri ve seviyeleri L<sub>4</sub> deney planı kullanılarak Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimize edilmiştir. AZ91 alaşımı yüzeyine MAO/HiPIMS-PVD yöntemleriyle büyütülen dubleks kaplamaların yapısal karakterizasyonu, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X Işını Difraktometresi (XRD) ve Enerji Dağılım Spektrometresiyle (EDS),

adezyon özellikleri Scratch Testi Cihazıyla ve yüzey profili Yüzey Pürüzlülüğü Test Cihazıyla analiz edilmiştir. Adezyon açısından optimize edilen dubleks yüzey işlemi ile AZ91 alaşımı üzerine büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların hem adezyonu iyileştirdiği hem de mekanik uyumsuzluğu giderdiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde AZ91 taban malzeme üzerine direkt büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamalara göre adezyon mukavemetinin yaklaşık 14 kat arttığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** AZ91 alaşımı, Mikro ark oksidasyon (MAO), Yüksek güçlü darbeli magnetron sıçratma (HiPIMS), Dubleks kaplama, Gradient kaplama



**ABSTRACT**

**MS THESIS**

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF DUPLEX  
COATING: GROWN ON AZ91 ALLOY BY MAO/HiPIMS-PVD METHODS**

Emine BOYNUEĞRİ KAPLAN

Gümüşhane University  
Graduate Education Institute  
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Associate Professor Ebru Emine ŞÜKÜROĞLU  
2021, 89 pages

In this study; MgO interlayer was grown on AZ91 alloy using by Micro Arc Oxidation (MAO) method and subsequently CrAlYN/CrYN gradient thin film was grown on MgO interlayer by using High Power Impact Magnetron Sputtering-Physical Vapor Deposition (HiPIMS-PVD) method. It was aimed to improve the surface properties of the AZ91 magnesium alloy. The effective coating parameters and levels used in both MAO and HiPIMS-PVD coating methods were optimized according to the Taguchi Experimental Design Method using the L<sub>4</sub> experimental plan. Structural characterization of duplex coatings which grown on surface of AZ91 alloy by MAO/HiPIMS-PVD methods were analyzed with Scanning Electron Microscopy (SEM) Energy Dispersive Spectroscopy, X-Ray Spectrometry (XRD), Scratch Test Equipment and Surface Roughness Test Equipment. It has been determined that CrAlYN/CrYN gradient coatings grown on AZ91

alloy with duplex surface treatment optimized for adhesion both improve adhesion and removed mechanical mismatch. As a result of the obtained experiments, it was determined that the strength of adhesion increased approximately 14 times with duplex coating (MgO/CrAlYN/CrYN) compared to the CrAlYN/CrYN gradient coatings grown directly on the AZ91 substrate material.

**Keywords:** AZ91 alloy, Micro arc oxidation (MAO), High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), Duplex coating, Gradient coating



## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışmaya maddi destek sağlayan Gümüşhane Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve BAP Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Bu çalışmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu katkılarından dolayı değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ebru Emine ŞÜKÜROĞLU başta olmak üzere Sayın Öğr. Gör. Süleyman ŞÜKÜROĞLU'na, Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na, Sayın Prof. Dr. Yaşar TOTİK'e, Sayın Arş. Gör. Gökhan GÜLTEN'e, Sayın Öğr. Gör. Uğur ERSOY'a, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Filiz KARABUDAK'a, Sayın Doç. Dr. Feray BAKAN MISIRLIOĞLU'na, Sayın Teknisyen Hakkı YOKUŞ'a ve Sayın Teknisyen Abdülaziz GÜNEŞ'e gösterdikleri ilgi, sabır, anlayış ve yardımlarından dolayı saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım aşamasında her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımını gördüğüm değerli eşim Sayın Öğr. Gör. Erdar KAPLAN'a tez yazım süresince sürekli desteklerini hissettiğim Sayın Öğr. Gör. Serdar KAPLAN'a, Sayın Makine Mühendisi Ali Kadir BELET'e ve Sayın Makine Mühendisi İlcay BAŞKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı babam Arif BOYNUEĞRİ'ye annem Meral BOYNUEĞRİ'ye, abim Emrah BOYNUEĞRİ'ye ve değerli eşi Arzu BOYNUEĞRİ'ye, ablam Menekşe ERTUĞRUL'a ve değerli eşi Mehmet ERTUĞRUL'a teşekkürlerimi sunarım.

Emine BOYNUEĞRİ KAPLAN

Gümüşhane, 2021

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

ÖZET.....	IV
ABSTRACT .....	VI
TEŞEKKÜR .....	VIII
İÇİNDEKİLER.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XV
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVI
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	2
2.1. Magnezyum ve Magnezyum Alaşımları.....	2
2.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi .....	15
2.3. Yüksek Güçlü Darbeli Magnetron Sıçratma (HiPIMS) Yöntemi.....	20
2.4. CrAlYN/CrYN Gradient Kaplama .....	24
3. MATERYAL VE METOT .....	27
3.1. Taban Malzemesi ve Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlıkları.....	27
3.2. MAO Yöntemi ile MgO Ara Tabakasının Büyütülmesi.....	27
3.3. HiPIMS-PVD Yöntemi ile CrAlYN/CrYN Kaplamaların Büyütülmesi.....	30
3.4. Taban Malzemeler Üzerine Dupleks Yüzey İşleminin Uygulanması .....	31
3.5. Yapısal Analizler .....	32
3.6. SEM ve EDS Analizleri.....	32
3.7. Çizme (Scratch) Testleri .....	33
3.8. Yüzey Profilometresi .....	34
3.9. DeneY Parametrelerinin Optimizasyonu .....	34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	36
4.1. MAO Yöntemi ile AZ91 Taban Malzemeler Üzerine Büyütülen MgO Yapısal ve Kaplama ların Adezyon Özelliklerinin Optimizasyonu.....	36
4.1.1. Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonu .....	36
4.1.2. Scratch Testi Sonuçları .....	45

4.1.3.	Yüzey Profilometresi .....	50
4.1.4.	MAO Yöntemiyle AZ91 Alaşımı Üzerine Büyütülen MgO Kaplamaların Çizme (Scratch) Test Sonuçlarının Optimizasyonu .....	51
4.2.	HiPIMS Yöntemi ile AZ91 Alaşımı Üzerine Büyütülen CrAlYN/CrYN Gradient Kaplamaların Yapısal ve Adezyon Özelliklerinin Optimizasyonu.....	54
4.2.1.	Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonu .....	54
4.2.2.	Scratch Testi Sonuçları .....	60
4.3.	HiPIMS Yöntemi ile AZ91 Alaşımı Üzerine Büyütülen Dupleks Kaplamaların Yapısal ve Adezyon Özelliklerinin Optimizasyonu .....	64
4.3.1.	Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonu .....	64
4.3.2.	Scratch Test Sonuçları .....	71
4.3.3.	HiPIMS-PVD Yöntemi AZ91 alaşımı üzerine Büyütülen Dupleks Kaplamaların Çizme (Scratch) Testi Sonuçlarının Optimizasyonu .....	74
5.	SONUÇLAR.....	77
6.	KAYNAKLAR .....	80
	ÖZGEÇMİŞ	

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 2.1. Magnezyum alaşımının kullanım alanlarına ait bazı örnekler.....	10
Şekil 2.2. Saf magnezyumun birim hücrenin kristal kafes yapıları .....	11
Şekil 2.3. Magnezyum metalinin çeşitli alaşım elementleri ile özelliklerinin gelişimi ....	11
Şekil 2.4. MAO ünitesinin şematik görüntüsü.....	16
Şekil 2.5. MAO yönteminde meydana gelen akım-voltaj eğrileri .....	17
Şekil 2.6. MAO prosesinin voltaj-zaman ilişkisi ve oksidasyon aşamalarının şematik görüntüsü (AZ31B Mg alaşımı).....	19
Şekil 2.7. a) MAO kaplanmış yüzey morfolojisi b) Kesit görüntüsü c) MAO kaplamanın farklı tabakaları .....	20
Şekil 2.8. Magnetron sıçratma tekniğinin şematik görüntüsü.....	22
Şekil 2.9. CFUBMS sistemini manyetik alan tasarımın şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.10. Farklı türdeki kaplamaların şematik görüntüsü .....	24
Şekil 3.1. Örnek bir yüzey pürüzlülük değeri .....	27
Şekil 3.2. MAO işleminde kullanılan sistemin şematik görüntüsü.....	28
Şekil 3.3. MAO işleminde kullanılan sistemin şematik görüntüsü.....	29
Şekil 3.4. HiPIMS-PVD işleminde kullanılan düzeneğin görüntüsü.....	30
Şekil 3.5. X Işını difraktometresi (XRD).....	32
Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDXS) .....	33
Şekil 3.7. Scratch test cihazı .....	33
Şekil 3.8. Yüzey profilometresi .....	34
Şekil 4.1. Deney 1 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın yüzey morfolojisi.....	38
Şekil 4.2. Deney 2 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın yüzey morfolojisi .....	38
Şekil 4.3. Deney 3 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın yüzey morfolojisi .....	39
Şekil 4.4. Deney 4 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın yüzey morfolojisi .....	39
Şekil 4.5. Deney 1 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın kesit görüntüsü .....	40

Şekil 4.6. Deney 2 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın kesit görüntüsü .....	40
Şekil 4.7. Deney 3 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın kesit görüntüsü .....	41
Şekil 4.8. Deney 4 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın kesit görüntüsü .....	41
Şekil 4.9. AZ91 magnezyum alaşımının XRD analizi.....	43
Şekil 4.10. Deney 1 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın XRD analizi.....	43
Şekil 4.11. Deney 2 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın XRD analizi.....	44
Şekil 4.12. Deney 3 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın XRD analizi.....	44
Şekil 4.13. Deney 4 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamaların XRD analizi .....	45
Şekil 4.14. Deney 1 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın scratch testi grafiği .....	47
Şekil 4.15. Deney 2 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın scratch testi grafiği .....	48
Şekil 4.16. Deney 3 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın scratch testi grafiği .....	48
Şekil 4.17. Deney 4 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın scratch testi grafiği .....	49
Şekil 4.18. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamaların $Lc_2$ kritik yük değerleri .....	49
Şekil 4.19. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri .....	50
Şekil 4.20. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamaların maksimum yüzey pürüzlülüğü değerleri.....	51
Şekil 4.21. AZ91 alaşımı üzerine büyütülen MgO kaplamaların adezyonunu etkileyen performans istatistiği grafiği.....	52
Şekil 4.22. R1 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın SEM görüntüsü.....	55

Şekil 4.23. R2 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.24. R3 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.25. R4 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın SEM görüntüsü.....	57
Şekil 4.26. R1 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın EDS analizi.....	58
Şekil 4.27. R2 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın EDS analizi.....	58
Şekil 4.28. R3 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın EDS analizi.....	58
Şekil 4.29. R4 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın EDS analizi.....	59
Şekil 4.30. R1, R2, R3 ve R4 deney şartlarında cam taban malzemeler üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların XRD analizi .....	60
Şekil 4.31. R1 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın scratch testi grafiği .....	61
Şekil 4.32. R2 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın scratch testi grafiği .....	62
Şekil 4.33. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın scratch testi grafiği .....	62
Şekil 4.34. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın scratch testi grafiği .....	63
Şekil 4.35. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle ile büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların $Lc_2$ kritik yük değerleri .....	63
Şekil 4.36. R1 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın kesit görüntüsü.....	64
Şekil 4.37. R2 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın kesit görüntüsü.....	65

Şekil 4.38. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın kesit görüntüsü.....	65
Şekil 4.39. R4 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın kesit görüntüsü.....	66
Şekil 4.40. R1 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın EDS analizi .....	67
Şekil 4.41. R2 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın EDS analizi .....	67
Şekil 4.42. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın EDS analizi .....	67
Şekil 4.43. R4 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın EDS analizi .....	68
Şekil 4.44. R1 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın XRD analizi .....	69
Şekil 4.45. R2 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın XRD analizi .....	69
Şekil 4.46. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın XRD analizi .....	70
Şekil 4.47. R4 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın XRD analizi .....	70
Şekil 4.48. R1 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın scratch testi grafiği.....	72
Şekil 4.49. R2 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın scratch testi grafiği.....	72
Şekil 4.50. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın scratch testi grafiği.....	73
Şekil 4.51. R4 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın scratch testi grafiği.....	73
Şekil 4.52. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamaların Lc <sub>2</sub> kritik yük değerleri .....	74
Şekil 4.53. AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamaların adezyonunu etkileyen performans istatistiği grafiği .....	75

## TABLULAR DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 2.1. Magnezyumun temel özellikleri (Kainer, 2003) .....	2
Tablo 2.2. Bazı magnezyum alaşımlarının kimyasal bileşimi.....	14
Tablo 2.3. Bazı magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri .....	15
Tablo 3.1. Taban malzemenin kimyasal bileşimleri (%ağırlık).....	27
Tablo 3.2. MAO işlemi için kaplama parametreleri ve seviye değerleri .....	29
Tablo 3.3. Taguchi L <sub>4</sub> ortogonal deney planı.....	29
Tablo 3.4. HiPIMS işlemi için kaplama parametreleri ve seviye değerleri.....	31
Tablo 3.5. Taguchi L <sub>4</sub> ortogonal deney planı.....	31
Tablo 4.1. Farklı parametrelerde ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamaların film kalınlıkları.....	42
Tablo 4.2. Scratch testinde hasar oluşum aşamaları .....	46
Tablo 4.3. Adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralaması .....	53
Tablo 4.4. ANOVA-TM paket programına ait istatistiksel veriler .....	53
Tablo 4.5. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların EDS analizi .....	59
Tablo 4.6. Adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralaması .....	76
Tablo 4.7. ANOVA-TM paket programına ait istatistiksel veriler .....	76

## SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Al	:Alüminyum
AlN	:Alüminyum nitrür
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:Alüminyum oksit
Ar	:Argon
Be	:Berilyum
Ca	:Kalsiyum
Ce	:Seryum
CFUMBS	:Kapalı alan dengelenmemiş magnetron sıçratma
Cl	:Klor
Cr	:Krom
CrAl	:Krom alüminyum
CrAlY	:Krom alüminyum itriyum
CrAlYN	:Alüminyum itriyum nitrür
CrN	:Krom nitrür
Cu	:Bakır
EDS	:Enerji dağılımı spektrometresi
EDX	:Taramalı elektron mikroskobu
EIS	:Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EPO	:Elektrolitik plazma oksidasyonu
Fe	:Demir
HB	:Brinell sertlik değeri
HiPIMS	:Yüksek güçlü darbeli magnetron sıçratma
HPPMS	:Yüksek güçlü darbeli magnetron sıçratma
KOH	:Potasyum hidroksiit
Li	:Lityum
MAO	:Mikro ark oksidasyon
Mg	:Magnezyum
MgO	:Magnezyum oksit
Mg(OH) <sub>2</sub>	:Magnezyum hidroksit
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	:Forsterit
Mn	:Manganez
N <sub>2</sub>	:Azot
NaCl	:Sodyum klorür
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	:Sodyum silikat
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	:Trisodyum fosfat
NbN	:Niyobyum nitrür
Ni	:Nikel
PEO	:Plazma elektrolitik oksidasyon
PVD	:Kimyasal buhar biriktirme
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
TEM	:Geçirimli elektron mikroskobu
Ti	:Titanyum
TiAlCr,	:Titanyum alüminyum krom
TiAlYN	:Titanyum alüminyum itriyum nitrür
Ti6Al4V	:Titanyum alaşımı
Ti45Al8Nb	:Titanyum alaşımı
TiCrN	:Titanyum krom nitrür

TiN	:Titanyum nitrür
TiO <sub>2</sub>	:Titanyum oksit
Y	:İtriyum
Zn	:Çinko
ZrN	:Zirkonyum Nitrür
XRD	:X Işınları difraksiyonu



## 1. GİRİŞ

Enerji verimliliği ve tasarrufundaki gelişmelere paralel olarak çağdaş ve popüler bir kavram haline gelen hafiflet, yeniden kullan ve geri dönüştür ilkesi; makine, otomotiv, savunma sanayi ve havacılık gibi birçok endüstriyel alanda yeni ve/veya geliştirilmiş ürünlere olan talebin her geçen yıl daha da artmasına neden olmuştur. Bu durum popüler mühendislik malzemeleri olan magnezyum (Mg), alüminyum (Al) ve titanyum (Ti) gibi hafif metal ve alaşımlarının geniş alanda kullanımını beraberinde getirmiştir. Genelde yüksek özgül mukavemetleri ve düşük yoğunluklarından dolayı tercih edilen hafif metaller ve alaşımlarının nispeten zayıf yüzey özellikleri makinelerin önemli sistemlerinde veya sistemi meydana getiren kritik parçalarında kullanımını kısıtlamaktadır. Bu bağlamda hafif metal ve alaşımlarımdan imal edilen makine sistemlerinin sorunsuz bir biçimde görevlerini yerine getirebilmesini sağlamak ve servis ömürlerini arttırmak için yüzey iyileştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Mellor, 2006; Dong, 2010).

Hafif metaller içerisinde ön plana çıkan Mg ve alaşımları sahip oldukları mükemmel fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin yanı sıra birçok sektörün ihtiyaç duyduğu daha hafif malzeme talebinden doğan ihtiyaçları karşılamak amacıyla endüstride önemli bir kullanım alanı oluşturmaktadır (Makar ve Kruger, 1993). Bu alaşımlar; düşük yoğunlukları, yüksek özgül mukavemetleri, kolay işlenebilme ve kaynaklanabilme kabiliyetleri, mükemmel sönümleme kapasitelerinin yanında geniş hidrojen depolama kapasiteleri ve iyi biyouyumlulukları nedeniyle otomotiv, havacılık, elektronik ve biyomedikal bilimi gibi birçok endüstriyel alanda geniş bir uygulama alanına sahiptir (Kuwahara vd., 2000; Gray ve Luan, 2002). Metalik malzemelerin geri dönüşümünün kolaylığı da söz konusu avantajlara eklendiğinde, Mg ve alaşımlarına olan ilgi küresel düzeye ulaşmıştır. Ancak söz konusu alaşımların avantajlarının yanında kullanımlarını sınırlayan bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar; yüksek sıcaklıkta düşük mukavemetleri, düşük korozyon ve tribolojik özellikleridir (Ferrando, 1989). Literatür incelendiğinde, Mg ve alaşımlarının zayıf yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde birçok yüzey iyileştirme tekniklerinin kullanıldığı görülmektedir. Bunlardan biri de endüstride çeşitli taban malzemeler üzerine sıklıkla kullanılan fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemidir (Altun ve Şen, 2005).

PVD yöntemleri temel olarak katı ya da eritilen bir hedef malzemenin buharlaştırılarak veya sıçratılarak taban malzeme üzerinde kontrollü olarak büyütülmesi işlemine dayanır (Matthews, 1985). Bu yöntemlerle birkaç nanometre ile mikrometre arasında değişen kalınlıkta tek veya çok katmanlı ince ya da kalın kaplamalar oluşturmak mümkündür (Sert, 2019). PVD yöntemi kullanılarak oluşturulan tek veya çok katmanlı kaplamalar, magnezyum ve alaşımlarının aşınmaya karşı direncini yükselten etkili bir yöntem olmasının yanı sıra uygun kaplama parametreleri seçildiğinde magnezyum ve alaşımlarının servis ömrünü ve ticari değerini önemli derecede arttıran bir teknik olarak göze çarpmaktadır (Wu vd., 2008). Şimdiye kadar Mg ve alaşımları üzerine TiN (Zeng vd., 2006), AlN (Altun ve Şen, 2005), ZrN (Xin vd., 2009), CrN (Senf ve Broszeit, 1999; Sivapragash vd., 2016), AlN/TiN (Altun ve Şen, 2006; Altun ve Şen, 2007), TiN/TiCrN (Li vd., 2015), ZrO<sub>2</sub> (Sivapragash vd., 2018), TiNbTaZr (Zarka vd., 2021) gibi tek ve çok katmanlı PVD kaplamaların büyütüldüğü görülmektedir. Bu çalışmaların bir kısmında vurgulanan en önemli ayrıntı, Mg ve alaşımlarının, üzerine büyütülen sert kaplamalara göre daha düşük elastisite modülüne ve sertliğe sahip olması nedeniyle ortaya çıkan taban malzeme ile kaplama arasındaki mekanik uyumsuzluktur. Gelişen teknoloji ile birlikte, söz konusu mekanik uyumsuzluğu ortadan kaldırmak için ince film kaplamaların oluşturulmasında yeni geliştirilmiş üretim teknolojileri veya kaplama metotları ortaya çıkmakta ve hızla yaygınlaşmaktadır (Hoche vd., 2014).

PVD teknolojisinin 1999'da yüksek güçlü darbeli magnetron sıçratma (HiPIMS) veya (HPPMS) başlığı ile piyasaya sürdüğü yeni magnetron sıçratma yöntemi, yüksek adezyon ve sertlik özelliğine sahip nano ölçekli çok katmanlı kompozit ve/veya gradient film kaplamaların büyütülmesine olanak sağlayan olağanüstü bir yöntem olarak göze çarpmaktadır (Ehiasarian vd., 2007; Sarakinos vd., 2010). Magnetron sıçratma tekniğinin temeli 1800'lü yıllara dayanmaktadır (Greczynski vd., 2010). Manyetik alanda sıçratma tekniğinin en teknolojik hali olan HiPIMS-PVD tekniğinin avantajı; bilinen geleneksel ince film kaplama yöntemlerine kıyasla çok daha yoğun, daha sert ve daha pürüzsüz kaplamaların oluşturulmasına imkân tanınmasıdır (Sittinger vd., 2013). Sıradan magnetron sıçratma tekniklerinin en büyük dezavantajı sıçratılan atomların düşük iyonlaşma oranlarıdır. Bu durum kaplama ile taban malzeme arasında yetersiz bağ kuvvetine neden olabilmektedir (Wei vd., 2017). Bir anlamda HiPIMS-PVD, magnetron sıçratma ve ark buharlaştırmanın avantajlarını birleştiren yukarıda belirtilen dezavantajı ortadan kaldırmaya yönelik geliştirilen bir yöntemdir. Söz konusu yöntem, sıçratılan malzemenin

büyük bir iyon fraksiyonunu üretmek için sıçratma hedefinin önünde yoğun bir plazma oluşturulmasına dayanır (Bobzin vd., 2008; Lattemann vd., 2006). Bu yöntem, yüzey mühendisliğinin ihtiyaç duyduğu ince filmlerin özelliklerini ve performansını iyileştirmek için birçok endüstriyel alanda kullanılabilme potansiyeline sahiptir. HiPIMS-PVD yöntemi güç kaynaklarının gelişmesiyle ortaya çıkmış bir yöntemdir. Geleneksel magnetron sıçratma yöntemiyle karşılaştırıldığında, HiPIMS-PVD tekniği, magnetron sıçratmanın 1000 katından daha fazlasına eşdeğer çok yüksek akım darbesi üretebilir. Böylece %50'den fazla iyonizasyon oranı elde ederek daha yüksek kaliteli performansa sahip kaplama hazırlamayı mümkün kılabilmektedir (Greczynski vd., 2010).

Ruske ve diğerleri (2008) çalışmalarında; Zn ve Al hedef malzemelerini kullanarak Al katkılı ZnO kompozit filmleri cam malzemeler üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütmüşlerdir. Yaptıkları çalışmada, plazmanın iyonlaşma derecesini belirleyen deşarj voltajını değiştirmeden güç kontrolünü sağlamak için yeni bir proses geliştirmişlerdir. Maksimum güç yoğunluğu ve plazma direnci gibi deşarj özelliklerini analiz ederek, HiPIMS-PVD yöntemiyle daha iyi kristal yapıya sahip filmlerin elde edildiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca, yüksek plazma yoğunluklarının etkisinin düşük kalınlıktaki (200 nm'den az) filmlerde çok daha başarılı olduğunu vurgulamışlardır.

Danaher ve diğerleri (2013) çalışmalarında; Ti45Al8Nb taban malzemeleri üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle TiAlCr, TiAlN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiAlYN/CrN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dubleks kaplamaları oluşturarak, kaplamaların morfolojik yapısını SEM, kimyasal bileşimini EDS ve faz bileşimini XRD analiz yöntemleriyle incelemişlerdir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısı içeren kaplamalarda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> fazlarının geliştiğini gözlemlemişlerdir. 750 °C'de 5000 saat boyunca oksidasyona maruz bırakılan numunelerde bir miktar bozunma olduğunu ve en iyi korozyon direncinin TiAlYN/CrN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplaması ile elde edildiğini belirlemişlerdir. TiAlYN/CrN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamasının ise numuneler arasında orta dereceli bir korozyon direncine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışmayla, taban malzeme ile büyütülen kaplamaların termal katsayılarındaki uyumsuzluğun korozyon direncinde en önemli etken olduğunu vurgulamışlardır.

Illana ve diğerleri (2017) çalışmalarında; HiPIMS-PVD yöntemiyle P92 çelikleri üzerine üç farklı konsantrasyonda büyütülen CrN/NbN kaplamaların yapısal özelliklerini ve yüksek sıcaklık korozyon davranışını incelemişlerdir. Kaplamaların morfolojik yapısını, kaplama kalınlığını ve faz karakterizasyonlarını, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) ve X ışını difraktometresi (XRD) ile

belirlemiştir. Yüksek sıcaklık korozyonu testlerini 650 °C'de ve %100 buhar atmosferinde gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları deneysel çalışmalarda P92 çeliği üzerine büyütülen kaplamaların taban malzemenin korozyon direncini çeşitli oranlarda iyileştirdiğini belirlemiştir.

Ma ve diğerleri (2019) çalışmalarında; Ti6Al4V taban malzemeleri üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle CrAlYN/CrN gradient kaplaması büyüterek, kaplamaların yapısal özelliklerini ve erozyon davranışını incelemiştir. Kaplama işlemini 400 °C'de ve Ar+N<sub>2</sub> atmosferinde CrAlY, CrAl ve Cr hedefleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Büyütülen gradient kaplamanın taban malzemedan 14 kat daha düşük erozyon oranına sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Deneplerinde kaplama ile taban malzeme arasında güçlü metalürjik bağlama nedeniyle herhangi bir delaminasyon belirtisi olmadığını ve çatlak başlangıcının önemli oranda geciktiğini belirlemiştir.

Brenning ve diğerleri (2020) çalışmalarında; HiPIMS-PVD yönteminde iyonize akı fraksiyonu ve biriktirme hızının optimum kombinasyonu için, manyetik alan şiddeti, çalışma basıncı gazı, darbe uzunluğu ve manyetik dengesizlik derecesi gibi proses parametrelerinin optimizasyonunun en kolay deşarj akımı genliğinin değiştirilmesiyle sağlanabileceğini önermişlerdir. Ti hedefleri ve Ar çalışma gazı altında yaptıkları deneplerde manyetik dengesizlik derecesi etkisinin diğer üç proses parametresine göre en az etkiye sahip olduğunu belirlemiştir.

PVD yöntemleri için en etkili kaplama parametrelerinden biri bias voltajıdır. Bias voltajı, kaplama büyümesi sırasında kristal yüzeye tutunmuş atomların hareketliliğini doğrudan kontrol etmekte ve kaplamanın sertliğini, pürüzlülüğünü ve morfolojik yapısını doğrudan etkilemektedir (Petrov vd., 2003; Bhaduri ve Chattopadhyay, 2010; Gangopandhyay vd., 2010). Biswas ve diğerleri (2018a) çalışmalarında; 304 paslanmaz çelik ve M2 yüksek hız çelikleri üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülmüş CrN/NbN kaplamalarda bias voltajının kaplamaların, mikro yapısı, tribolojik özellikleri ve korozyon davranışı üzerindeki etkisini incelemiştir. Bias voltajındaki artış ile birlikte kaplama morfolojisinin değiştiğini ve kaplama yüzeyinde görünür kusurların arttığını belirlemiştir. Potansiyodinamik polarizasyon denepleri sonucunda kusurların artmasının korozyon direncinin düşmesi ile ilişkili olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, oda sıcaklığında yaptıkları tribolojik testlerde -65V bias voltajında büyütülen kaplamaların en yüksek aşınma direncine ve en düşük sürtünme katsayısına sahip olduğunu belirlemiştir.

Biswas ve diğeri (2018b) yaptıkları başka bir çalışmada; aynı taban malzeme üzerinde büyütülen CrN/NbN kaplamaların, kaplama kusurlarını farklı vakum basıncı (0.2-1 Pa) koşullarında araştırmışlardır. Kaplamaların morfolojik yapısını; SEM, optik mikroskopu ve XRD ile analiz etmişlerdir. Dört tip kusur tanımlayarak (küresel, açık boşluk, koni benzeri ve iğne deliği) kaplamalarda hata yoğunluklarını hesaplamışlardır. Yaptıkları analizler sonucunda en düşük basınçta (0.2 Pa) büyütülen kaplamanın %0.84 ile en düşük yoğunluğa sahip olduğunu belirlemişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri sonucunda akım yoğunluğunun azaldıkça yüzey kusurların azaldığı tespit etmişlerdir. Aşınma testlerinde ise, kusur yoğunluğunun düşmesiyle sürtünme katsayısı değerinin belirli oranlarda düştüğünü belirlemişlerdir.

Yukarıda verilen literatür özetleri incelendiğinde son yıllarda kullanımı artan HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen kaplamaların genellikle çelikler ve titanyum taban malzemeler üzerine uygulandığı görülmektedir. Mg ve alaşımları üzerine ise söz konusu yöntem ile büyütülen kaplamalara yönelik herhangi bir çalışma bulunmaktadır. Bunun en büyük sebebi; magnezyum ve alaşımlarının, üzerlerine büyütülen sert kaplamalara göre daha düşük elastisite modülüne ve sertliğe sahip olması nedeniyle ortaya çıkan taban malzeme ile kaplama arasındaki mekanik uyumsuzluktur. Bu amaçla; bu tez çalışmasında HiPIMS-PVD kaplamaların magnezyum alaşımı ile mekanik uyumsuzluğunu minimize edecek ara tabaka olarak mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemiyle MgO tabakası büyütülmesi hedeflenmiştir.

Literatürde sunulan çalışmalar incelendiğinde, MAO yönteminin farklı bileşim ve özellikteki magnezyum ve alaşımlarına yoğun bir şekilde uygulandığı görülmektedir. Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) yöntemi olarak da bilinen MAO yöntemi genellikle hafif metal ve alaşımlarının yüzeyi üzerinde kalın ve sert seramik kaplamaların oluşturulması için kullanılan düşük maliyetli bir yüzey geliştirme yöntemidir. Söz konusu yöntem, yüksek korozyon direnci, yüksek aşınma direnci ve taban malzeme ile iyi adezyon özelliği gösteren, karmaşık şekiller ve düzensiz yüzey geometrisine sahip parçaların kaplanmasına imkân sağlayan bir yöntemdir. Geleneksel oksidasyon işlemlerine göre daha çevreci bir yöntem olan MAO yöntemiyle pratik, sert ve gözenekli bir oksit tabakasının başarılı bir şekilde elde edilmesi mümkündür.

MAO yöntemi ilk olarak 1880'li yıllarda Sluginov tarafından tanımlanmıştır (Sluginov, 1880). 1970'li yıllarda Brown ve Kuna tarafından alkali elektrolitlerde metallerin kaplanması söz konusu yöntemin ilk başarılı çalışması olarak gösterilmektedir

(Brown ve Kuna, 1971). 1880'lerde ve 1990'larda Snezhko, Markov, Kurze ve diğerleri daha fazla ilerlemeler kaydederek ilk pratik uygulamalara adım atmışlardır (Simchen vd., 2020).

Liang ve diğerleri (2007) AM60B magnezyum alaşımı üzerine iki farklı elektrolitte ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{KOH}$  ve  $\text{Na}_3\text{PO}_4+\text{KOH}$ ) oluşturdukları MAO kaplamalarının yapısal, mekanik tribolojik ve korozyon özelliklerini incelemişlerdir. Eşit sürede gerçekleştirdikleri deneylerde,  $\text{Na}_3\text{PO}_4+\text{KOH}$  elektrolitik çözeltisinin bozunum ve kritik voltajının daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Yapısal özelliklerini karşılaştırdıklarında,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{KOH}$  elektrolitik çözeltisinde elde edilen kaplamanın daha homojen ve yoğun olduğunu,  $\text{Na}_3\text{PO}_4+\text{KOH}$  elektrolitik çözeltisinde oluşturulan kaplamanın daha gözenekli olduğunu gözlemlemişlerdir.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{KOH}$  sulu çözeltisi ile büyütülen kaplamaların yapısında MgO ve  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  fazları oluştuğunu,  $\text{Na}_3\text{PO}_4+\text{KOH}$  elektrolitik çözeltisi ile gerçekleştirilen kaplamaların yapısında ise sadece MgO fazı oluştuğunu belirlemişlerdir. Diğer taraftan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{KOH}$  elektrolitik çözeltisinde daha sert bir kaplama oluştuğunu ve aşınma direncinin diğer kaplamaya nazaran daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{KOH}$  elektrolitik çözeltisi ile oluşturulan daha homojen ve daha yoğun olan kaplamanın daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Guo ve An (2005) çalışmalarında; AZ91D magnezyum alaşımını sodyum alüminat ve potasyum florür içeren elektrolitler içerisinde MAO yöntemi ile kaplamışlardır. Çalışmalarında; uygulanan akım yoğunluklarının, konsantrasyonun, elektrolit bileşenlerinin ve MAO proses süresinin kaplamaya etkisini sırasıyla araştırmışlardır. Kırılma voltajı, plazma oluşma süresi, elektrolit konsantrasyonu ve çözelti bileşenlerinin uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Uygulanan akım yoğunluğunun artmasıyla plazma oluşum süresinin azaldığını, akım yoğunluğunun kırılma voltajı üzerinde ise gözle görülür bir etkisinin olmadığını belirlemişlerdir. Gözenek büyüklüğünün MAO proses süresinin uzatılmasıyla arttığını, gözenek sayısının ise azalma eğilimi içerisinde olduğunu tespit etmişlerdir. Yaptıkları SEM ve XRD analizleri ile, proses süresinin 10 ila 40 dakika arasında değiştirilmesi durumunda oksit kaplamaların faz yapısında belirgin bir fark ortaya çıktığını belirlemişlerdir. Bununla birlikte, MAO kaplamaların CI içeren korozyon ortam için etkili bir korozyon direnci sağladığını gözlemlemişlerdir.

Duan ve diğerleri (2007) çalışmalarında, 350-400V değerinde AZ91D magnezyum alaşımı üzerine büyütülen farklı katkı maddeleri (silikat banyosu içerisinde fosfat, florür ve

borat) içeren MAO kaplamaların yapısal özelliklerini ve korozyon direncini SEM, potansiyel dinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile %3.5 NaCl çözeltisinde incelemiştir. Elde ettikleri sonuçlar hem borat hem de florür içeren sulu çözeltilerde elde edilen MAO kaplamaların daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu göstermiştir.

Guo ve diğerleri (2012) çalışmalarında; AZ91D alaşımını silikat bazlı elektrolitik çözelti içinde MAO işlemine tabi tutarak, MAO kaplamanın elektrokimyasal korozyon davranışını ve anti-korozyon özelliğini NaCl elektrolitik çözeltilerinin farklı konsantrasyonlarında ayrıntılı olarak incelemiştir. MAO kaplı numunelerde korozyon hasarının yüksek konsantrasyonlu (%1.0, %3.5 ve %5.0) NaCl elektrolitik çözeltilerinde çukurcuk korozyonu, daha düşük (%0.1 ve %0.5) NaCl elektrolitik çözeltilerinde ise genel korozyon şeklinde görüldüğünü elektrokimyasal korozyon testleri kullanarak tespit etmişlerdir. Artan klorür iyonu ile birlikte korozyon oranlarının arttığını, MAO uygulanmış numunelerin seyreltik NaCl elektrolitik çözeltisinde daha yüksek konsantrasyonlu NaCl elektrolitik çözeltisine kıyasla, daha iyi korozyon korumasına sahip olduğunu raporlamıştır.

Hwang ve diğerleri (2012) çalışmalarında; uygulanan frekansın kaplama yapısı ve korozyon davranışı üzerindeki etkisini incelemek için sabit kaplama süresinde MAO işlemi uygulamışlardır. Magnezyum alaşımı üzerinde büyütülen MAO kaplamaların elektrokimyasal davranışını incelemiştir. 120-2000 Hz frekans aralığında gerçekleştirdikleri deneylerde, frekans arttıkça kaplama içerisinde MgO bileşiğinin arttığını ve yoğun kaplama yapısı nedeniyle korozyon direncinin önemli derecede iyileştiğini tespit etmişlerdir.

Chen ve Fan (2020) çalışmalarında; AZ91 magnezyum alaşımı üzerine alkali fosfat elektrolit içerisinde büyütülen MAO kaplamaların morfolojik yapısını XRD, TEM, SEM, EDS analizleri ile inceleyip, fosfatın hem mikro yapı hem de korozyon davranışı üzerindeki etkisini karakterize etmişlerdir. Fosfat konsantrasyonunun 5g/L'den 30g/L'ye artmasıyla büyütülen oksit filmin kalitesinin düştüğünü, yüzey pürüzlülüğünün arttığını, film kalınlığının ve korozyon direncinin azaldığını tespit etmişlerdir. Dolayısıyla fosfat bazlı elektrolitlerde çözelti içerisindeki düşük fosfat konsantrasyonunun daha iyi film kalitesinin oluşmasına yardımcı olduğunu belirlemiştir.

Bu tez çalışmasında ise; AZ91 magnezyum alaşımı üzerine öncelikle MAO yöntemiyle MgO ara tabakası sonrasında ise, HiPIMS-PVD kaplama yöntemiyle

CrAlYN/CrYN gradient kaplaması büyütülmüş ve magnezyum alaşımının yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. İlk olarak taban malzeme üzerine Taguchi Deneş Tasarım Metodunun önerdiği L<sub>4</sub> deneş planına göre MAO yöntemi kullanılarak MgO ara tabakası büyütülmüştür. Büyütülen bu oksit tabakasının AZ91 taban malzemesine olan adezyon değeri kaplama parametrelerinin seviyelerine göre optimize edilmiştir. Optimizasyon sonucu elde edilen değerlere göre büyütülen yeni MgO kaplaması CrAlYN/CrYN gradient kaplaması öncesi ara tabakayı oluşturmuştur. Daha sonra MgO tabakası üzerine CrAlYN/CrYN gradient kaplaması HiPIMS-PVD kaplama yöntemi kullanılarak büyütülmüş ve dubleks kaplama elde edilmiştir. Oluşturulan dubleks kaplamanın yapısal özellikleri SEM, XRD ve EDS analizleriyle, adezyon özellikleri Scratch Test Cihazıyla ve yüzey profili Yüzey Pürüzlülüğü Test Cihazıyla analiz edilmiştir. Adezyon yönünden optimize edilen MgO+CrAlYN/CrYN dubleks kaplama neticesinde AZ91 magnezyum alaşımı üzerine yapılan kaplamaların taban malzemeyle olan mekanik uyumsuzluğunun giderildiğı gözlenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Magnezyum ve Magnezyum Alaşımları

Magnezyum (Mg), 1808 yılında Sir Humphrey Davy tarafından keşfedilmiştir. Ancak ticari olarak kullanımını 1940'lı yıllardan itibaren başlamıştır. Periyodik cetvelde IIA gurubu ve 3. periyotta bulunan Mg elementinin atom numarası 12, atom ağırlığı ise 24.3050 g/mol'dür. Magnezyumun bazı kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Magnezyumun temel özellikleri (Kainer, 2003)

Atom numarası	12
Atom ağırlığı	24.305 g/mol
Kaynama noktası	1090 °C
Kaynama gizli ısısı	46.5 cal/°C
Ergime noktası	650 °C
İletkenlik (27 °C'de)	22.4 m/Ωmm <sup>2</sup>
Yoğunluk (20 °C'de)	1.738 g/cm <sup>3</sup>
Lineer genleşme katsayısı (25 °C'de)	26x10 <sup>-6</sup>
Kristal yapısı	Hegzagonal
Atom hacmi	13.97 (Atom ağırlığı/yoğunluk)
Isıl genleşme (20-100 °C'de)	26.1 µm°C
Isıl iletkenlik (Katı faz 27 °C'de)	156 W/mK
Çekme dayanımı	80-180 MPa
Elastisite modülü	45 GPa
Kopma uzaması	1-12%
Poisson oranı	0.35
Sertlik	30-47 HB

Magnezyum endüstride kullanılan konstrüksiyon malzemeleri içerisinde en düşük yoğunluğa (1.738 g/cm<sup>3</sup>) sahip metal olma özelliği ile bilinmektedir. Ancak, çeşitli uygulamalar için saf halde kullanımını sınırlı düzeydedir (Mallick, 2010). Saf halde düşük mukavemet ve tokluk değerine sahip olması nedeniyle alaşımlandırılarak veya takviye elemanları ile kullanılmaktadır. Magnezyum alaşımları, düşük yoğunluklarının yanında, yüksek özgül mukavemet, yüksek ısıl iletkenlik, yüksek sönümlenme, iyi elektromanyetik koruma, yüksek boyutsal kararlılık, iyi biyouyumluluk, kolay işlenebilme ve geri dönüşüm özellikleri sebebiyle uçak ve uzay sanayi, otomotiv, ulaşım, elektronik, biyomedikal ve





Magnezyumun özelliklerinin iyileştirilmesinde alaşımlama olmazsa olmaz bir uygulamadır. Temel alaşım elementi alüminyum olan ve kalıp döküm yöntemiyle üretilen magnezyum alaşımları, alaşım elementleri ve üretim tekniği arasındaki uyumun iyi bir örneğidir. Magnezyum kimyasal olarak aktif bir elementtir ve diğer metallerle birleşerek metaller arası bileşikler oluşturma yeteneğine sahiptir (Westengen ve Aune, 2006). Söz konusu alaşım elementleri magnezyumun mikro yapısını, dolayısıyla mekanik özelliklerini değiştirir (Özden, 2015). Yaygın kullanılan magnezyum alaşımları ve bileşenlerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

*Alüminyum (Al)*; magnezyumun alaşımlandırılmasında kullanılan en yaygın element olarak karşımıza çıkmaktadır. Alaşımda Al ilavesi magnezyuma sertlik, dayanım ve korozyon direnci katmasına rağmen sünekliğini düşürmektedir. Fakat, yaklaşık %5-6'lık alüminyum içeriği ile mühendislik uygulamaları için optimum mukavemet ve süneklik kombinasyonu sağlar.

*Çinko (Zn)*; elementi magnezyumun alaşımlandırılmasında etkin rol oynamaktadır. Al ile birlikte alaşımlandırıldığında sünekliği düşürmeden alaşımın dayanımını artırır. Nikel ve demir gibi elementler ile birlikte kullanıldığında korozyon direncinin artırılmasında pozitif yönde etki ettiği için çoğunlukla tercih edilen alaşım elementidir.

*Manganez (Mn)*; magnezyum metaline manganez ilavesi akma mukavemetini arttırmasına rağmen, çekme mukavemeti üzerinde herhangi bir etkisi olmamaktadır. En belirgin özelliği, demir ve diğer ağır metal elementleri, erime sırasında ayrılan nispeten zararsız intermetalik bileşiklere ayırarak Mg-Al bazlı alaşımların korozyon direncini artırır.

*Zirkonyum (Zr)*; toryum, çinko, nadir toprak elementleri ve bu elementlerin kombinasyonunu içeren magnezyum alaşımları için iyi bir tane inceltici olarak görev yapar. Ancak mangan ve alüminyum içeren alaşımlarla birlikte kullanılmakta ve bu elementler ile istikrarlı bileşenler oluşturmaktadır.

*Berilyum (Be)*; magnezyum içerisine az miktarda katılır. Berilyum elementinin alaşıma katkısı incelendiğinde, döküm, ergitme ve kaynak gibi işlemler sırasında magnezyum alaşımının oksidasyonunu azalttığı görülmektedir.

*Kalsiyum (Ca)*; elementi magnezyum ile alaşımlandırıldığında, magnezyum alaşımının tane yapılarında düzenleme, aynı zamanda sürünme dayanımında iyileşme sağlamaktadır. Bununla birlikte korozyon direnci, mekanik ve termal özellikleri de olumlu yönde etkilemektedir. Ca elementi döküm alaşımlarında kullanıldığı zaman ergiyik

oksidasyonunu azaltıcı yönde rol oynamaktadır. Fakat alaşım içerisinde ağırlıkça %0.3'ü aşan değerlerde kullanıldığında, alaşımı kaynak esnasında çatlaklara hassas hale getirir.

*Seryum (Ce)*; elementinin az bir miktarda ilavesi ile magnezyum elementinin kopma uzama değerinde yüksek boyutlarda bir iyileşmeye sağlar.

*Bakır (Cu)*; elementi magnezyum içerisinde az miktarda bir katı çözülebilirlik değerine sahiptir. Cu elementi magnezyum elementi ile tepkimeye girerek metaller arası  $Mg_2Cu$  bileşimini oluşturmaktadır. Alaşımlandırılmasında bu özellikler dışında oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda dayanımı artırır fakat sünekliğe ve korozyon özelliklerine olumsuz yönde etki etmektedir.

*Demir (Fe)*; elementi magnezyum alaşımları için negatif yönlü bir etkiye sahip olan elementtir. Çok az miktarlarda alaşım içerisine dâhil olduğunda bile korozyon direncini kötüleştirmektedir. Ağırlıkça %0.005'lik demir elementi korozyon özelliklerinin etkilenmemesi için alaşımlarda izin verilen en yüksek yüzde değeridir.

*Lityum (Li)*; elementinin magnezyum içerisinde atomsal olarak %17, ağırlıkça %5.5 değerlerinde yüksek bir katı çözünürlüğü bulunmaktadır. Düşük yoğunluğa sahip olduğundan dolayı magnezyumun diğer alaşım elementlerinden kaynaklanan yoğunluğunu azaltmaktadır. Dayanımda düşüşe sebep olmasına rağmen, süneklikte artışı sağlamaktadır.

*Nikel (Ni)*; magnezyum içerisinde sınırlı bir katı çözünmeye sahiptir. Akma ve çekme dayanımında iyileşmeye, süneklikte düşüşe sebep verir. Çok düşük miktarda katılması dahi korozyon özelliklerini kötü etkilemektedir.

*Nadir toprak elementleri*; magnezyum elementinin korozyon direncini, sürünme dayanımı ve yüksek sıcaklıktaki dayanımı arttırmaktadır. Fakat söz konusu elementler yüksek maliyetlidir. Çoğunlukla yüksek-teknoloji alaşımlarında kullanılırlar. Magnezyum alaşımlarının katılma aralığını düşürürler ve bunun sonucunda döküm boşlukları ve kaynak çatlaklarını azaltırlar.

*Titanyum (Ti)*; Ti ve magnezyum alaşımlarının birbiri içerisindeki çözünme oranı çok düşüktür. %2 ile %4 arasında alaşıma ilave edilmesi halinde akma dayanımını ve sünekliği %0.2 oranında artırır.

*İtriyum (Y)*; magnezyum elementinin içinde yüksek bir katı çözünme yeteneğine sahiptir ve nadir toprak elementleri ile birlikte alaşıma ilave edildiğinde sürünme dayanımını ve yüksek sıcaklık dayanımını arttırmaktadır (Özden, 2015; Karaahmet, 2013).

Magnezyum ve alaşımları havacılık ve savunma sanayisinde; hava araçlarının, hidrolik depoları, yakıt depoları gibi yük binmeyen parçalarında, şanzıman ve dişli

kutularında, egzoz gazı çıkış sistemlerinde ve oturma yerlerinde; roket ve füzelerin, füze ve dümen gövdesinde; ateşli silahların alıcıları, şarjör, silah gövdesi ve silah dipçığında; askeri kara araçlarında ise, tanklarda, araç vites kutularında, yağ pompası gövdesi vb. ekipmanlarında tercih edilmektedir. Havacılık ve savunma sanayisinde AZ31, AZ91, ZE41, QE22, AM20, AM50 magnezyum alaşımlarının kullanıldığı görülmektedir. AZ31 alaşımı uydu parçaları içinde, füzelerin gövdesinde, askeri kasklarda, AZ91 alaşımı helikopterlerin hidrolik depoları, yakıt depoları ve quadrant kısımlarında, jet motorlarının egzoz gazının gidiş yönüne yönlendirilebileceği sistemlerde, ZE41 alaşımı helikopterlerin dişli ve şanzıman kutularında, QE22 alaşımı şanzıman gövdeleri, uçak iniş jantları ve helikopter rotor bağlantı parçalarında, AM20 alaşımı koltuk sırt kabuğu imalatında, AM50 alaşımı ise koltuk ve kapı çerçevelerinde çoğunlukla kullanılmaktadır (Çağan vd., 2017; Kaçar vd., 2006; Öztürk ve Kaçar, 2012; Demirci vd., 2015; Buldum, 2013; Gupta ve Sharon, 2011).

Magnezyum, genellikle diğer metallerin üretildiği yöntemlerle şekillendirilmektedir. Bazı özel parçaların şekillendirilmesinde ise özel imalat yöntemleri tercih edilmektedir. Magnezyum ve alaşımları için optimum şekillendirme yöntemleri; ekstrüzyon ve basınçlı döküm yöntemleridir. Diğer bir şekillendirme yöntemi de talaşlı imalat sektörüdür. Magnezyum mühendislik tasarımlarında hafifliği nedeniyle tercih edilmesine rağmen, özellikle kolay işlenebilirliği yüksek hacimli üretimlerde büyük avantajlar sağlar (Kala, 2014). Tablo 2.2 ve Tablo 2.3’de sırasıyla kalıp döküm yöntemiyle üretilen bazı magnezyum alaşımlarının kimyasal bileşimi ve mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı magnezyum alaşımlarının kimyasal bileşimi

Mg Alaşımları	Element % Ağırlık Oranı				
	Al	Zn	Mn	Si	Mg
<b>AE42</b>	4.00	-	0.1	-	Bal.
<b>AM20</b>	2.10	-	0.1	-	Bal.
<b>AM60</b>	6.00	-	0.26	-	Bal.
<b>AS21</b>	2.20	-	0.13	1.0	Bal.
<b>AS31</b>	2.5	0.1	0.24	0.8	Bal.
<b>AS41</b>	4.20	-	0.2	1.0	Bal.
<b>AZ91</b>	9.00	0.7	0.13	-	Bal.

Tablo 2.3. Bazı magnezyum alaşımlarının mekanik özellikleri

<b>Mg Alaşımları</b>	<b>Akma Dayanımı (MPa)</b>	<b>Çekme Dayanımı (MPa)</b>	<b>Uzama (%)</b>	<b>Sertlik HB</b>
<b>AE42</b>	145	230	11	60
<b>AM20</b>	90	210	20	45
<b>AM60</b>	125	230	15	60
<b>AS21</b>	130	240	13	65
<b>AS31</b>	120	220	13	55
<b>AS41</b>	140	240	15	60
<b>AZ91</b>	160	250	7	70

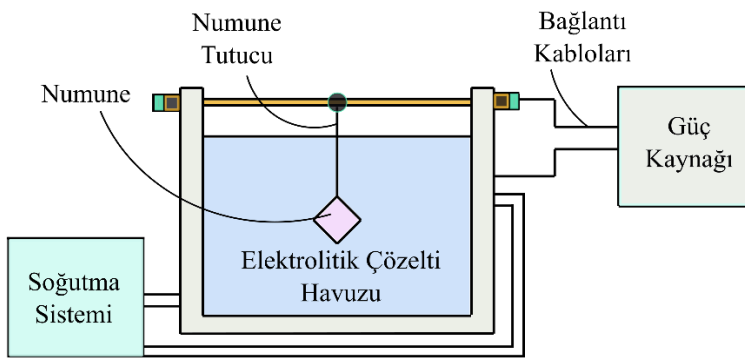
Söz konusu magnezyum alaşımları içerisinde en iyi bilinen ve akademik araştırmalarda üzerinde en fazla çalışma yapılan magnezyum alaşımı AZ91'dir. Bu alaşım yaklaşık %9 (ağırlığınca) oranında alüminyum ve yaklaşık %1 oranında çinko içerir. Ayrıca bunlara ek olarak manganez içermekte, ancak manganez herhangi bir harf ile kodlanmamaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi manganez korozyon direncini arttırmakta ve ayrıca daha fazla süneklik ve kırılma tokluğu sağlamaktadır. AZ91 alaşımı; havacılık sektöründe, helikopterlerin hidrolik depoları, yakıt depoları ve quadrant kısımlarında, otomotiv sektöründe, motor bloğu, motor kapağı, krank kutusu, emme manifoldu gibi motor parçalarında kullanılırlar. Ayrıca elektronik aletlerin gövde kısımlarında (kamera, fotoğraf makinesi, bilgisayar kasası) ve medikal alanında genellikle ortopedik biyomalzemelerin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır (Kainer, 2003).

## **2.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi**

Plazma elektrolitik oksidasyon (PEO), elektrolitik plazma oksidasyonu (EPO) veya mikro plazma anodik oksidasyon olarak da bilinen mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemi, hafif metal (Mg, Al, Ti) ve alaşımlarının üzerine kolayca uygulanan elektrokimyasal bir yüzey iyileştirme/geliştirme tekniğidir (Yerokhin vd., 1999). Temelde yüksek voltajlı, plazma destekli bir anodik oksidasyon yöntemi olarak ifade edilmektedir (Dong, 2010). Yöntem elektrolitik çözelti içerisinde taban malzeme üzerinde sert ve adezyonu yüksek oksit tabakaların büyütülmesi esasına dayanmaktadır. MAO yöntemi ile taban malzemeye kıyasla, aşınma ve korozyon direnci yüksek kaplamalar elde etmek mümkündür. Diğer kaplama teknikleri ile karşılaştırıldığında, ekonomik açıdan maliyeti son derece düşük ve çevre dostu bir kaplama yöntemidir. MAO yönteminin diğer avantajlarından biri de

karmaşık şekiller ve düzensiz yüzey geometrisine sahip olan parçaların üzerinde benzer özelliklere ve yakın kalınlığa sahip oksit tabakaların oluşturulmasına imkân tanınmasıdır. Ayrıca söz konusu yöntem ile birçok elektriksel parametre ve kaplama özellikleri kontrol altında tutulabilmektedir. Anodik oksidasyon ile kıyaslandığında, MAO yöntemi ile daha yüksek voltajlara çıkılabilmektedir. Bu durum yüksek kaplama büyüme hızı ve kaplama kalınlığı sunmaktadır. Kullanılan elektrolitler yönünden karşılaştırıldığında, seyreltik ve toksin olmayan elektrolitlere ihtiyaç duyduğundan yöntemin çevreye zararlı olmadığı görülmektedir. Tüm bu avantajlarının yanında MAO yöntemi, gün geçtikçe gelişmeye devam eden, yüksek korozyon ve tribolojik özelliklerin elde edilmesini sağlayan, geniş işleme parametreleri ile geleneksel kaplamaların pek çoğunun yerini alabilecek bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Yerokhin vd., 2001; Demirci, 2014; Wei vd., 2006; Küçükosman, 2019; Hussein vd., 2012).

MAO yöntemi ile kaplama yapılabilmesi için oluşturulan kaplama ünitesi basit haliyle bir güç kaynağı, anot, katot, elektrolitik banyo ve soğutma sisteminden oluşmaktadır. Şekil 2.4'te kaplama ünitesinin şematik gösterimi verilmiştir. Metalik numune anot görevi üstlenirken, elektrolit havuzunun oluşturulduğu paslanmaz çelik tank katot olarak ifade edilmektedir. Çalışma esnasında elektrolitin belirli bir sıcaklık aralığında kalması için çelik tank bir soğutma sistemi ile soğutulmaktadır. Böylelikle sistemin optimum sıcaklıkta çalışmasına olanak sağlanmaktadır. Ayrıca çözelti homojenliğinin kontrol edilebilmesi amacıyla karıştırıcı kullanılabilir.



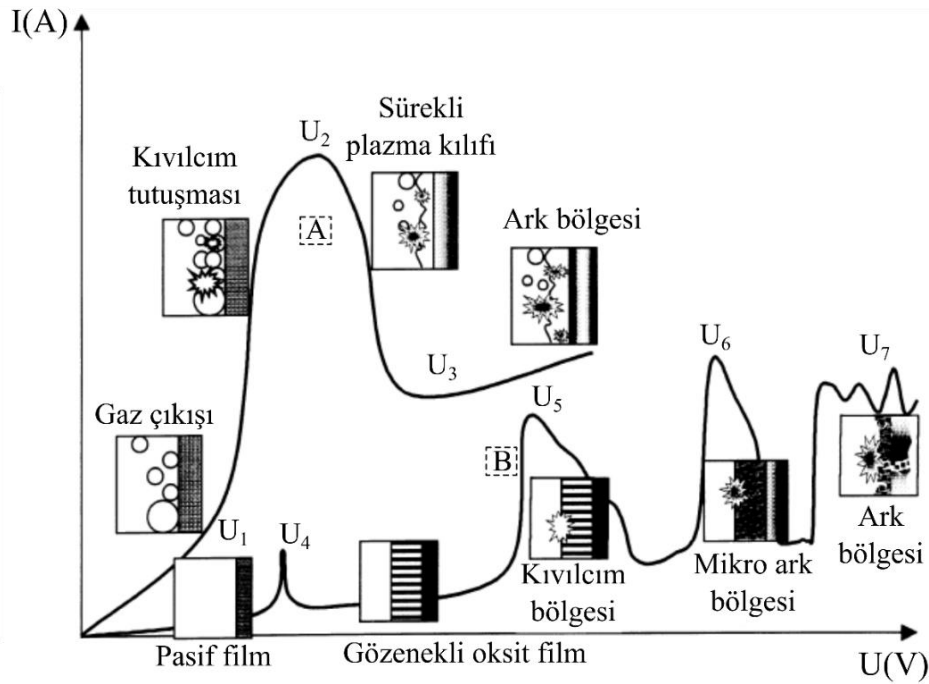
Şekil 2.4. MAO ünitesinin şematik görüntüsü

MAO yönteminin oluşum mekanizması incelendiğinde geleneksel anodik oksidasyon aşamasıyla başladığı görülmektedir. Bu aşamada, güç kaynağına anot olarak bağlanan numune negatif voltaj uygulanması sonucunda numune üzerinde pasif oksit tabakasının

varlığı gözlenmektedir. Uygulanan gerilim belirli bir değeri aştığında, numune yüzeyinde arklar oluşmaktadır. Numune yüzeyinde meydana gelen arkların oluştuğu bu gerilim değeri, bozunum voltajı olarak ifade edilmektedir. Bozunum voltajına erişildiğinde numune yüzeyinde zıt yönlerde hareket eden metal iyonları ile hidroksil iyonları oksit oluşumunu gerçekleştirmektedir.

Şekil 2.5'te MAO işlemi süresince A tipi ve B tipi olmak üzere iki farklı akım-voltaj değişimi verilmiştir. A tipi akım-voltaj eğrisinde, numune üzerinde gaz oluşumu ile gerçekleşen metal-elektrolit sistemi gösterilirken, B tipi akım-voltaj eğrisinde ise oksit tabasının oluştuğu sistem gösterilmektedir.

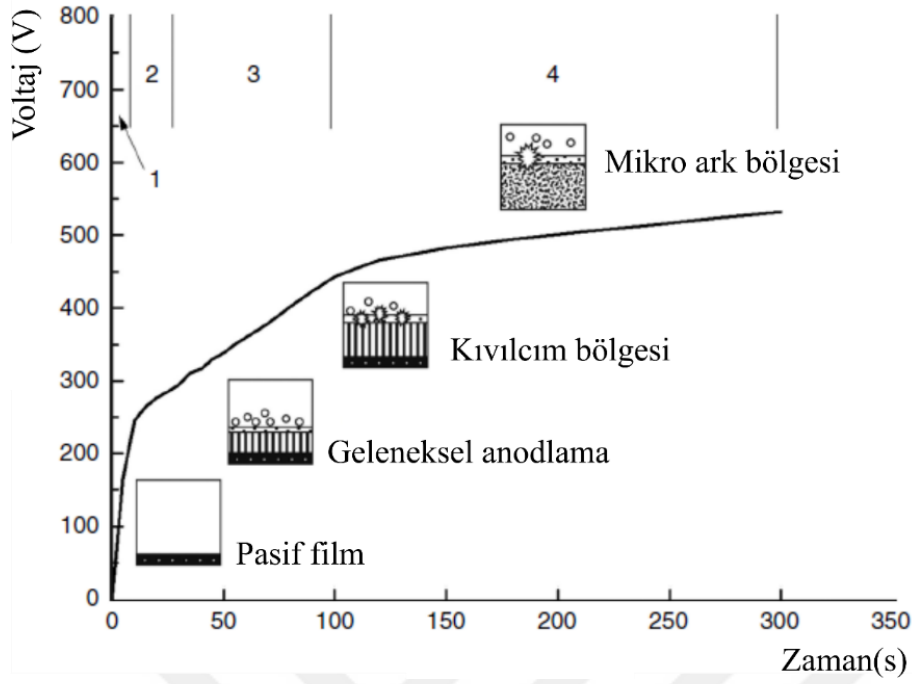
A tipi akım-voltaj eğrisi; 0-U<sub>1</sub> aralığında ohm kuralına uygun bir davranış sergiler. Voltajda oluşabilecek bir artış kritik voltaj değerinin üzerine çıkmadığı müddetçe önemli bir değişime sebep olmaz. U<sub>1</sub>-U<sub>2</sub> bölgesinde elektrot ve elektrolit teması sonucu akım ve voltaj hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu durum elektroda temas halindeki elektrolitin lokal olarak kaynamasına neden olur. Akım U<sub>2</sub>' ye ulaştığı anda elektrot düşük elektriksel iletkenliği olan sürekli bir gaz buhar plazması ile sarılmış olur. Bu aşamada hemen hemen tüm voltaj, bu elektrot üstü bölgeye düşer. U<sub>2</sub>-U<sub>3</sub> bölgesinde buhar kılıfının hidrodinamik kararlılığından dolayı akımda düşüş meydana gelir. U<sub>3</sub> noktası geçildikten sonra deşarjlar yerine kuvvetli kıvılcımlar meydana gelir (Yerokhin vd., 1999).



Şekil 2.5. MAO yönteminde meydana gelen akım-voltaj eğrileri

B tipi akım-voltaj eğrisinde; metal üzerinde var olan pasif film tabakası  $U_4$  noktasına kadar ohm kuralına uygun davranış göstermektedir. Bu noktadan sonra çözünmeye başlamaktadır.  $U_4$ - $U_5$  aralığında yeniden pasifleşme ve gözenekli oksit film oluşmaktadır.  $U_5$  noktasında oksit filmi içerisindeki elektrik alan kuvveti kritik değeri aşmakta ve oluşan kıvılcımlar ile gözenekli tabaka bozulmaktadır. Bu durumda oksit filmi yüzeyinde hızlıca hareket eden parlak kıvılcımlar gözlenir ve akımın  $U_6$  değerine ulaşması ile küçük kıvılcımlar giderek büyür. Bunun sonucunda mikro arkların oluşumu gözlenmektedir.  $U_6$ - $U_7$  arasındaki bölgede, mikro arkların güçlenerek büyümesiyle film katmanı ergir ve bu ergiyen katman ile çözelti karışmaya başlar. Son olarak  $U_7$  bölgesinde gözenekli katmandan numune yüzeyine doğru mikro ark deşarjları meydana gelir ve çok güçlü kıvılcımlara dönüşür (Yerokhin vd., 1999).

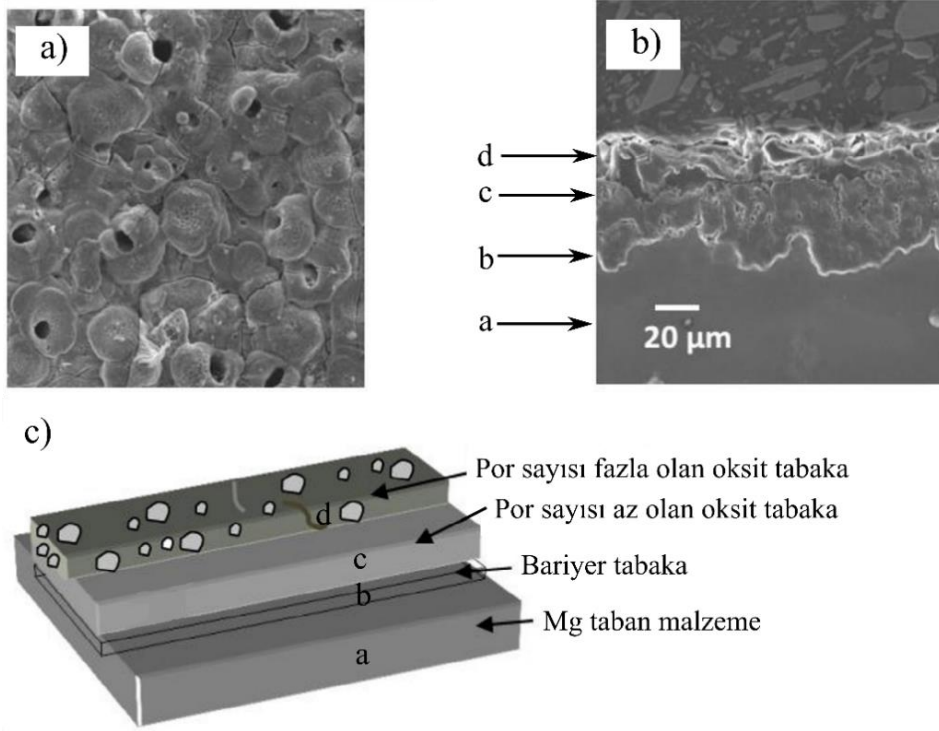
Şekil 2.6'da AZ31B Mg alaşımına slika bazlı çözelti içerisinde uygulanan MAO prosesinin farklı aşamaları deşarj oluşumu ve tipik bir voltaj-zaman grafiğinin şematik görüntüsü verilmiştir. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi MAO yöntemi 4 farklı aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşama  $Mg(OH)_2$  ve  $MgO$  içeren yüzeyde pasif bir film oluşmasıyla sonuçlanan taban malzemenin çözünmesidir. Kullanılan elektrolite bağlı olarak pasif filme başka bileşiklerde dâhil edilebilir. Mizutani vd. (2003) çalışmalarında; 60 V'da kıvılcım oluşmayan koşulda  $Mg(OH)_2$  ve  $MgO$  bileşiklerini gözlemlemiştir. İkinci aşama, pasif filmin bozulması nedeniyle Mg alaşımının yüzeyinde kıvılcımların başlamasıyla başlar, bu nedenle kritik voltajı olarak adlandırılır. Bozunma voltajı, elektrolitin bileşimine ve iletkenliğine bağlı olarak belirli bir elektrolit sistemi ve taban malzeme için karakteristiktir. Mg alaşımının yüzeyindeki pasif filmin parçalanması üzerine kuvvetli bir gaz çıkışı gözlemlenebilir. Kıvılcım özellikleri ve yoğunluğu elektrolitten elektrolite değişir ve uygulanan akım yoğunluğu, frekans vb. gibi işleme parametrelerine de bağlıdır. İkinci aşamanın başında kıvılcımlar çok incedir ve normalde çok kısa bir ömre sahiptir. Voltaj ve zamanın artmasıyla ve dolayısıyla Mg alaşımının yüzeyindeki oksit seramik kaplamanın büyümesiyle, kıvılcımlar boyut ve sayı olarak büyür, bu da üçüncü aşama olarak tanımlanır. MAO sürecindeki ilk üç aşamada voltajdaki artış genellikle oldukça hızlıdır. Zamanla voltaj artışının çok marjinal olduğu son aşamada, kıvılcımlar çok daha büyür ve önceki aşamalara göre çok daha uzun ömürlüdür (Yerokhin vd., 1999; Jiang ve Ge, 2013).



Şekil 2.6. MAO prosesinin voltaj-zaman ilişkisi ve oksidasyon aşamalarının şematik görüntüsü (AZ31B Mg alaşımı)

MAO yönteminde en önemli parametrelerden biri taban malzeme ile elektrolitik çözeltinin birbirine uyumlu olmasıdır. Elektrolitik çözelti içerisinde çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Bu kimyasallar gerekli miktarda iletkenlik meydana getirerek çözeltinin davranışını ve aynı zamanda çözeltinin pH seviyesini ayarlamaktadır. Büyütülecek kaplamanın birikme oranını arttıran kimyasallar ise gözenekli bir yapının oluşmasına sebebiyet vermektedir. Bu durum kaplama kalınlığının düşmesine neden olabilmektedir. Bazı kimyasallar ise meydana gelen kaplamanın sertliği ve yüzey düzgünlüğü üzerinde oldukça etkilidir (Jiang ve Ge, 2013; Özcan, 2014).

MAO yönteminde aynı anda üç farklı işlem meydana gelmektedir. Bunlar elektrokimyasal ve plazma kimyasal reaksiyonların yanı sıra oksijenin termal difüzyonudur. Magnezyum taban malzemeler üzerine büyütülen MAO kaplamaların üç katmanlı yapıya sahip olduğu bilinmektedir (Şekil 2.7). Bunlar; taban malzemenin hemen üzerinde oluşan bir bariyer tabaka, bariyer tabakanın üzerinde mikro boşluk (por) sayısı düşük olan bir oksit tabaka ve en üstte mikro boşluk sayısı alt tabaka göre çok daha fazla olan ince oksit tabakadır (Hussein, 2015).



Şekil 2.7. a) MAO kaplanmış yüzey morfolojisi b) Kesit görüntüsü c) MAO kaplamanın farklı tabakaları (Hussein, 2015).

MAO yöntemi birçok avantaja sahip olması nedeniyle otomotiv sanayi, tekstil sanayi petrokimya sanayi, uçak ve uzay sanayi, imalat sanayi gibi çeşitli uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca biyomalzeme alanının MAO yönteminin son yıllarda sıklıkla kullanılan uygulamalar arasında olduğu görülmektedir. Aşınma ve korozyon direncinin önemli olduğu makine parçalarında da kendisine kullanım alanı oluşturmuştur. Termal şok direnci gerektiren uygulamalarda da MAO yöntemi tercih edilmektedir. Yukarıda belirtilen uygulamalar dışında birçok endüstride taban malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır (Yerokhin vd., 1999; Hussein, 2015).

### 2.3. Yüksek Güçlü Darbeli Magnetron Sıçratma (HiPIMS) Yöntemi

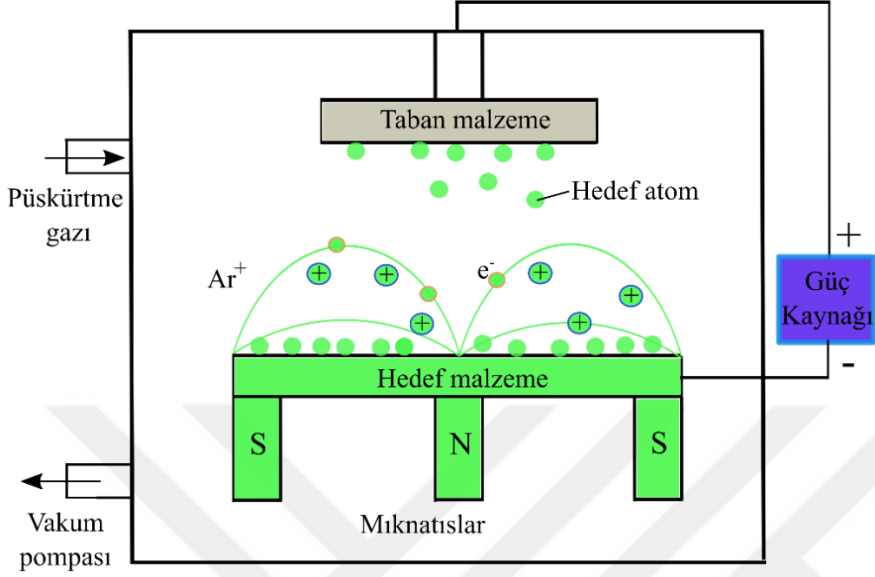
Plazma temelli fiziksel buhar biriktirme (PVD) kaplama yöntemi çeşitli endüstriyel uygulamalarda özellikle ince film kaplamalarda kendisine geniş bir kullanım alanı bulmuştur. PVD yöntemi; atom, iyon veya moleküllerin vakum altında kaplama oluşturmak için katı bir kaynaktan (hedeften) buharlaştırılarak veya sıçratılarak taban malzeme üzerine büyütülmesi olarak ifade edilmektedir (Hoche vd., 2014). Termal buharlaştırma, sıçratma ve iyon kaplama PVD kaplamaların taban malzeme yüzeyine

büyütülmesinde temel üç yöntemdir. Bunların içerisindeki sıçratma yöntemi yıllardır kullanılan esnek, güvenilir ve etkili bir kaplama yöntemi olarak bilinmektedir (Davis, 2001). Sıçratma yöntemlerinden biri olan magnetron sıçratma tekniğinin temeli 1800'lü yıllara dayanmaktadır (Swann, 1988). Magnetron sıçratmanın en teknolojik hali ise HiPIMS-PVD tekniğidir. 1970'lerde geliştirilen magnetron sıçratma tekniği, son 30 yıldır plazma tabanlı sıçratma uygulamalarının temelini oluşturmaktadır. Bu bağlamda HiPIMS-PVD tekniğinden bahsedilmeden önce manyetik alanda sıçratma tekniğinin doğası ve gelişimi ile ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

'*Sputtering*' olarak adlandırılan sıçratma tekniğinde, katı malzeme pozitif iyonlarla bombardıman edilerek atomlar yüzeyden kopartılmaktadır. Yüzeyden kopan parçacıklar, kaplaması yapılmak istenilen taban malzeme üzerine yönelmekte ve çok ince bir film oluşturarak atomik seviyede ona bağlanmaktadır. Kaplamanın taban malzeme yüzeyine büyüülmesi esnasında iyonların üretim ve hareketliliğine bağlı olarak farklı tip sıçratma teknikleri geliştirilmiştir (Swann, 1988; Teer, 1989). Birçok metal ve alaşımları bu tekniklerle kaplanmış olsa da, birikme hızı ve plazma içindeki yoğunlaşma etkisinin düşük olması (düşük yoğunlaşma oranı) ve taban malzeme sıcaklığının yükselmesi bazı uygulamalara sınırlamalar getirmektedir. Bu sınırlamalar ise magnetron sıçratma ve dengesiz magnetron sıçratma tekniklerinin literatüre girmesiyle nispeten ortadan kaldırılmıştır (Arnell ve Kelly, 1999; Wasa vd., 2004). Magnetron sıçratma tekniği, Şekil 2.8'de görüldüğü gibi hedeflerin arkasına doğal mıknatısların yerleştirilmesiyle elektronları hedef bölgede sınırlandırıp iyonlaşma verimliliğinin arttırıldığı gelişmiş bir PVD yöntemidir (Shi, 2018).

Magnetron sıçratma yönteminde kaplama yapılırken taban malzemeyi olumsuz bir şekilde etkileyen yüksek sıcaklıklara çıkılmazken, söz konusu yöntem kalitesi yüksek, ince ve üniform film kaplamaların büyüülebilmesine olanak sağlamaktadır (Swann, 1988). Dengesiz magnetron kavramı ise, ilk kez magnetronun manyetik alan konfigürasyonunun değiştirilmesinin etkilerini araştıran Window ve Savvides tarafından geliştirilmiştir (Window ve Savvides, 1986). Söz konusu yöntemde manyetik alanın dış mıknatısları, merkezdekilerine göre daha güçlü seçilerek plazmanın manyetik alan çizgilerini takip ederek taban malzemeye doğru yönelmesi sağlanmıştır. Böylece plazma hedefe yakın bir bölgede oluşmakta ve sonuç olarak kaplama kalitesinde belirgin iyileşmeler görülmektedir (Arnell ve Kelly, 1999). Sonrasında geliştirilen kapalı alan magnetron sıçratma tekniğinde, mıknatıslar arasındaki manyetik alan çizgileri plazmadaki elektronlar için kapalı bir alan

oluşturur. Böylelikle kaplama süresince elektron kayıpları azalmakta ve taban malzeme üzerinde yoğun bir plazma oluşumu sağlanmaktadır.

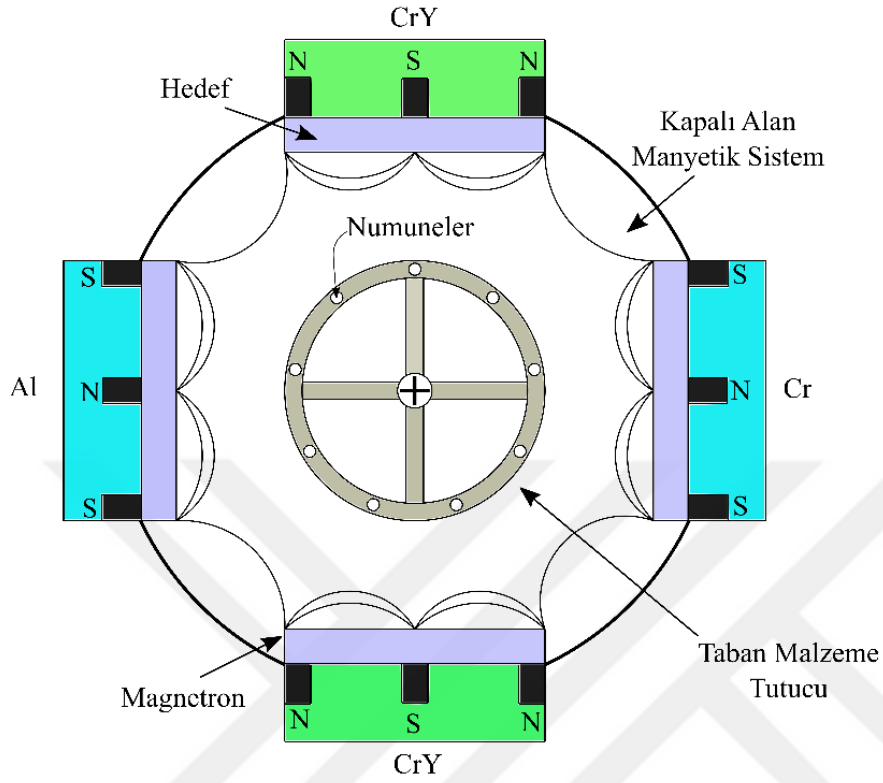


Şekil 2.8. Magnetron sıçratma tekniğinin şematik görüntüsü

Magnetron sıçratma tekniğinin geliştirilmiş hallerinden biri de kapalı alan dengelenmemiş magnetron sıçratma (CFUMBS) kaplama yöntemidir. CFUMBS tekniğinde; iki veya daha fazla manyetik alan bulunmaktadır. Şekil 2.9’da görüldüğü gibi, iki tane manyetik alan birbirine ters olacak şekilde, diğer bir ifadeyle aynı kutuplar karşılıklı veya zıt kutuplar karşılıklı olacak şekilde yerleştirilerek, çiftli manyetik kapalı alan meydana getirilmiştir (Teer, 1989). Söz konusu yöntem ile taban malzemeye negatif potansiyel uygulanarak kaliteli ve üniform filmler oluşturmak mümkündür (Yeh vd., 2008).

Magnetron sıçratma yönteminde farklı türlerde güç kaynakları kullanılmaktadır. Bunlar; DC, RF, Darbeli-DC ve HiPIMS’dir. DC güç kaynakları çoğunlukla elektriksel iletkenliği olan malzemeler için kullanılmaktadır. Magnetron dürtü gücü hedef malzemenin termal stresi ile sınırlıdır. RF güç kaynağı yalıtkan dâhil bütün hedef malzemelere uygulanabilmektedir. Düşük sıçratma oranı ve kaplama sırasında taban malzeme üzerinde iyon ve elektronların farklı hareket serbestliğinden oluşan elektron akısı ile ısınmanın oluşması göze çarpan dezavantajlarını oluşturmaktadır. Darbeli-DC güç kaynakları yüksek darbe gücü sağlamasına rağmen, dielektrik hedef malzemeler için oldukça düşük sıçratma oranları ortaya koymaktadır. Son yıllarda kaplama proseslerinde sıklıkla tercih edilen

HiPIMS-PVD güç kaynaklarındaki teknolojik gelişmelerin sonucunda ortaya çıkmış bir tekniktir.



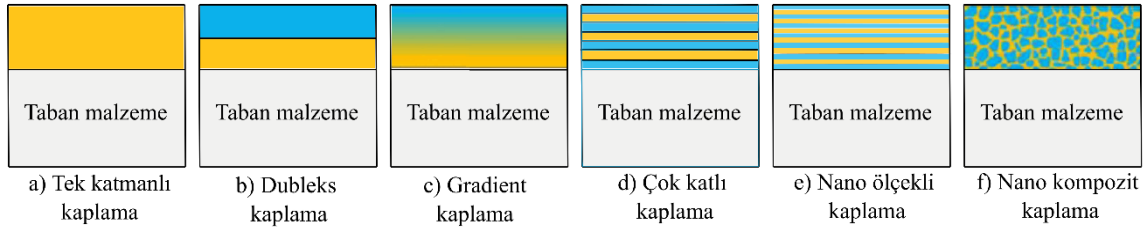
Şekil 2.9. CFUBMS sistemini manyetik alan tasarımının şematik gösterimi

HiPIMS-PVD ile yüksek bir enerji darbesi kısa bir zaman periyodu için sıçratma katoduna uygulanır. Bu enerji darbesinin bir sonucu olarak sıçratılan malzemede yüksek bir iyonlaşma enerjisi elde edilir. Başka bir ifadeyle ultra yoğun plazmalar elde etmek için hedefe çok yüksek güçlü darbeler uygulanır (birkaç  $KW/cm^2$ 'lik güç yoğunlukları ve 1kV ve daha fazla tepe voltajı). İyonlaşma derecesi sıçratılan malzemeye ve maksimum güç yoğunluğuna bağlıdır. Hedef boyutuna bağlı olarak maksimum güç megawatt büyüklüğüne ulaşabilmektedir. Yüksek darbe gücü sağlamasının yanında düşük görev döngüsü sunmaktadır. Söz konusu düşük görev döngüsü hedefin erimesinden kaçınmak için gereklidir. HiPIMS-PVD'nin avantajı makro partiküller üretmeden, katodik ark biriktirmenin iyonlaşma seviyelerine yaklaşabilmesidir (Hovsepiyan vd., 2010). HiPIMS-PVD yöntemi; iyonizasyon oranı yüksek (%80-%99), güçlü bir adezyon ile birlikte çeşitli gelişmiş film kaplamaların kolaylıkla büyütülmesine olanak sağlamaktadır. Klasik magnetron sıçratma teknikleri ile karşılaştırıldığında HiPIMS-PVD tekniğiyle, sert,

üniform, aşınma direnci ve adezyon açısından daha mükemmel film oluşturmak mümkündür (Bhaduri vd., 2010; Gangopandhyay vd., 2010).

#### 2.4. CrAlYN/CrYN Gradient Kaplama

Yüzey iyileştirme/geliştirme işlemlerinde kaplama özellikleri tasarlanırken göz önünde bulundurulacak en önemli nokta kaplamanın mimarisidir (Bobzin vd., 2017). Şekil 2.10'da temel kaplama mimarilerinin şematik görüntüsü verilmiştir. Şekilde 2.10'da görüldüğü gibi birden fazla bileşene sahip olan kaplamalar; dubleks, gradient, çok katlı, nano ölçekte çok katlı ve kompozit kaplamalardan oluşan geniş bir kaplama ailesidir. Birçok uygulamada kaplamalar için gereksinim oldukça karmaşıktır ve üzerine büyütülen bileşenlerin işlevlerine bağlıdır. Son zamanlarda yapılan araştırmaların birçoğu, iki bileşenli kaplamalara kıyasla daha üstün özelliklere sahip çok bileşenli kaplamaların tercih edildiğini göstermektedir (Ghailane vd., 2020).



Şekil 2.10. Farklı türdeki kaplamaların şematik görüntüsü

PVD yöntemiyle büyütülen CrN, CrAlN, CrAlYN gibi kaplamalar mükemmel mekanik özelliklere sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle koruyucu kaplamalar olarak kullanılırlar. CrN kaplamalar, yüksek aşınma ve korozyon dirençleri, mükemmel sürtünme davranışları ve yüksek toklukları ile TiN kaplamalardan daha üstün özellikleri ile bilinirler (Ding vd., 2008). Söz konusu kaplamaların büyütülmesinde en çok başvurulan yöntemler magnetron sıçratma ve ark buharlaştırma yöntemleridir (Pulugurtha, 2007; Hovsepiyan, 2010). CrAlN kaplamalar ikili nitrür (CrN) kaplamalardan daha üstün özelliklere sahiptirler. CrN kaplamaların oksidasyon direnci 800 °C'ye kadar yeterlidir ve bu kritik sıcaklığı aştıklarında fiziksel niteliklerini hızlı şekilde kaybederler. Tlili ve diğerleri (2012) çalışmalarında; CrAlN kaplamaların alüminyum içeriğine bağlı olarak 900 °C'ye kadar istikrarını koruduğunu ve CrN kaplamalara kıyasla daha yüksek sertliğe ve daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduğunu belirlemişlerdir.

İtriyum ilavesi kaplamaların termal kararlılığını arttırmakla birlikte mekanik özelliklerini de iyileştirmektedir. İtriyumun en önemli etkisi ise oksidasyon direncine olan katkısıdır (Dominguez-Meister vd., 2015; Dudziak vd., 2011). Qi ve diğerleri (2013) itriyumun oksidasyon ve korozyon oluşumu sırasında nitrür tane sınırlarına toplanarak difüzyon süreçlerini geciktirdiğini çalışmalarında rapor etmişlerdir. Braun ve diğerleri (2010) çalışmalarında; CrAlYN ince film kaplamalarda itriyumun %2 mol'ün üstüne çıkmaması gerektiğini bu değerden sonra oksidasyon direncini düşürücü yönde etki ettiğini bildirmişlerdir.

Birçok araştırmacı CrAlYN/CrN kaplamaların tek katmanlı kaplamalardan daha üstün özelliklere sahip olduğunu yaptıkları çalışmalar ile belirlemişlerdir (Ross vd., 2008; Walker vd., 2009; Hovsepian vd., 2010; Braun vd., 2011). Çok tabakalı katmanlarda (bkz Şekil 2.10) katmanların ara yüzeyleri dislokasyon hareketine engel olabilmektedir ve plastik deformasyonu azalmaktadır. Bunun sonucu olarak şekil değiştirmeye karşı mukavemet artmaktadır (Martinez vd., 2003; Ross vd., 2010).

Çok katmanlı sert seramik kaplamalarda, güçlü sertlik gradyanından kaçınmak için kompozisyonun kademeli olarak değiştiği gradient kaplamalara olan ilgi son yıllarda popüler hale gelmiştir. Fang ve Wu (2009) çalışmalarında; akış hızını kademeli olarak arttırarak Ti6Al4V alaşımı üzerinde TiN büyütmüşlerdir. Elde ettikleri kaplamaların tek tabaka kaplamalara kıyasla, kritik çatlama ve kopma kuvveti açısından plastik deformasyon ve çatlama karşı direncin arttığını, adezyonunun ise 20 N'dan 74 N'a ve 60 N'dan 90 N'a yükseldiğini belirlemişlerdir. Başka bir çalışmada; Zeng vd. (1998) Cr-Ti-N gradient kaplamayı yüksek hız çeliği üzerine büyütmüşlerdir. Taban malzeme üzerine büyütülen kaplamalar sırasıyla Cr (bağlayıcı astar) + CrN gradient (ara tabakası) + Cr-Ti-N gradient (geçiş tabakası) + Cr-Ti-Ni (en üst tabaka) şeklinde verilmiştir. Cr iyi adezyonundan dolayı çelik üzerine bağlayıcı astar, CrN, TiN'den daha iyi termal ve kimyasal kararlılığından dolayı ara tabaka, Cr-Ti-N ise yüksek sertlik ve CrN ile mükemmel uyumluluğundan dolayı tercih etmişlerdir. Optimize edilmiş kaplama koşulları altında gradient kaplamanın yüksek elastiklik ve yüksek adezyon kuvveti sağladığını belirlemişlerdir. Sertliğin 2 kat arttığını aşınma direncinin ise önemli derece iyileştiğini tespit etmişlerdir.

Mevcut literatürde CrAlYN kaplamaların çok tabakalı gradient şekilde sentezlenmesiyle, tokluk, sertlik ve elastiklik özelliklerinin yanı sıra, tribolojik özelliklerinin de iyileştiği görülmektedir. Ek olarak, sert CrAlYN katmanları ile CrY

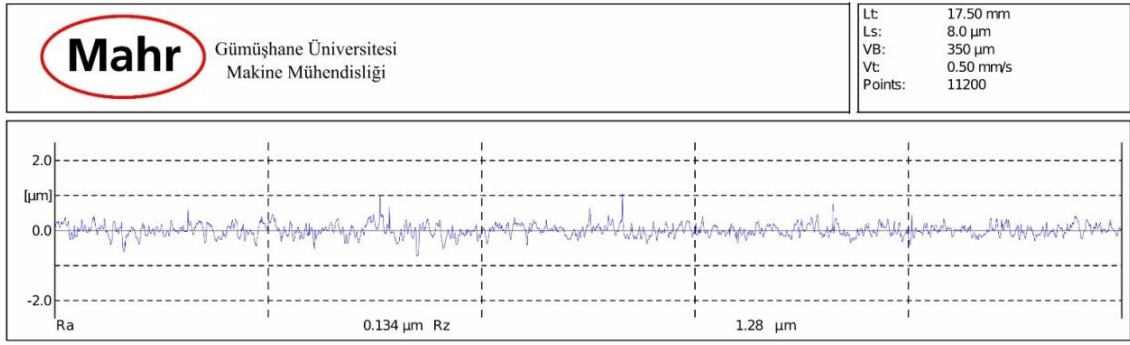
tabakaları bir araya getirildiğinde, kaplamadan daha üstün sertlik, tokluk ve tribolojik özellikler beklenmektedir. Bu çalışmada, HiPIMS-PVD kaplama sistemi ilk kez MAO yöntemiyle beraber kullanılacak olan HiPIMS-PVD yöntemiyle CrAlYN/CrYN gradient kaplaması AZ91 magnezyum alaşımı üzerine büyütülecektir. İki farklı yöntemin bir arada bulunmasıyla elde edilmiş dubleks kaplamaların; AZ91 alaşımına yüksek sıcaklık oksidasyon direnci, iyi adezyon direnci, korozyon direnci ve katı parçacık erozif aşınma direnci kazandıracağı düşünülmektedir.



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Taban Malzemesi ve Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlıkları

Taban malzemesi olarak 20x20 mm<sup>2</sup> boyutlarında ve 2 mm kalınlığında magnezyum AZ91 alaşımı kullanılmıştır. AZ91 magnezyum alaşımının kimyasal bileşimi Tablo 3.1’ de verilmiştir. Seçilen numuneler sırasıyla 800 ve 1200 tane boyutundaki SiC zımparalar vasıtasıyla yüzey pürüzlülük değeri  $R_a \approx 0.1 \mu\text{m}$  değerine ulaşmaya kadar parlatılmıştır. Elde edilen pürüzlülük ölçümleri Mahr marka yüzey profilometresi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1’de örnekler arasından rastgele seçilen bir numunenin yüzey pürüzlülüğü verilmiştir. Parlatılan numuneler etanol ile temizlenip kurutulduktan sonra kaplamaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.1. Örnek bir yüzey pürüzlülük değeri

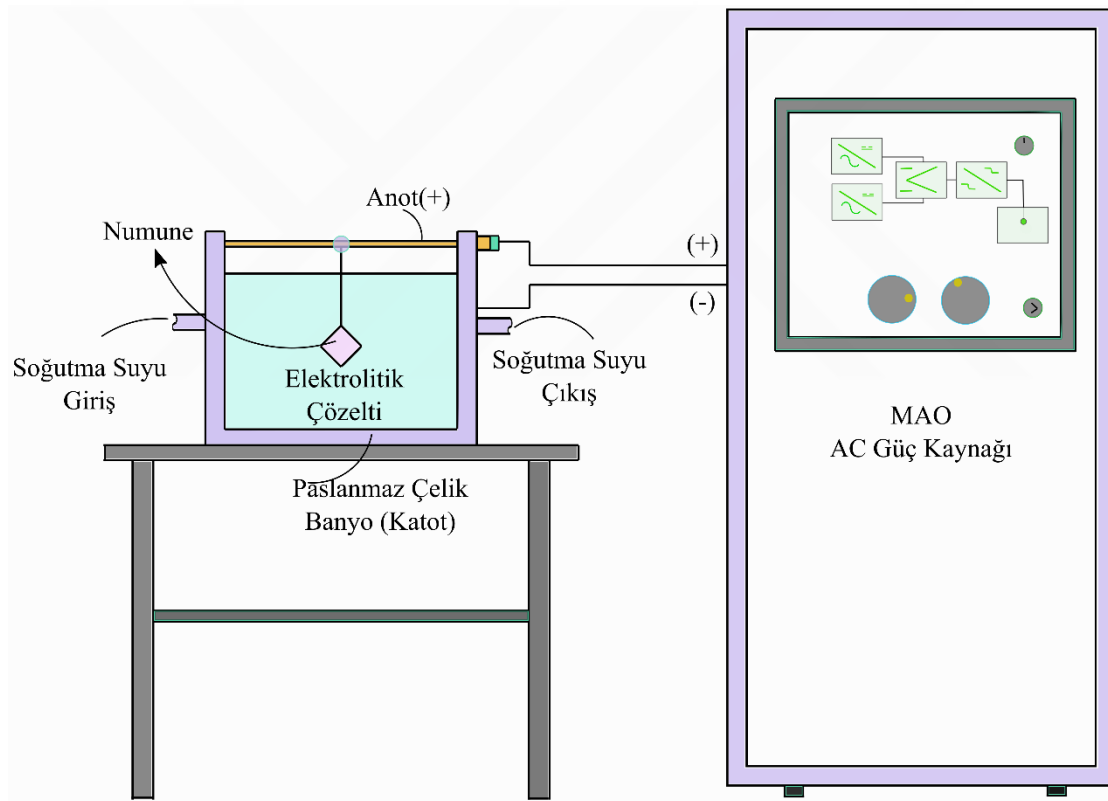
Tablo 3.1. Taban malzemenin kimyasal bileşimleri (%ağırlık)

Alaşım	%Mg	%Al	%Zn	%Fe	%Ni	%Cu
AZ91	Bal.	8.7 - 8.9	0.8 - 0.9	< 0.005	< 0.001	< 0.001

#### 3.2. MAO Yöntemi ile MgO Ara Tabakasının Büyütülmesi

AZ91 alaşımları üzerine MgO ara tabakası Şekil 3.2’de şematik görüntüsü ve Şekil 3.3. fotoğrafı verilen MAO kaplama ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Söz konusu sistem, Şekil 3.2’de görüldüğü gibi, bir AC güç kaynağı, bir elektrolit banyosu, anot, katot ve soğutma sisteminden meydana gelmektedir. MAO yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen MgO kaplama işlemi Taguchi Deney Tasarımı yöntemlerinden L<sub>4</sub> deney planı kullanılarak yapılmıştır. Kaplama özellikleri üzerinde etkili olan frekans, voltaj ve elektrolitik çözelti

proses parametreleri olarak seçilmiştir. AZ91 taban malzemeleri üzerine MAO yöntemi ile MgO büyütebilmek için iki farklı elektrolitik çözelti hazırlanmıştır. A elektrolitik çözeltisi; 8 gr  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 12 gr  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ve 6 gr KOH içerirken, B çözeltisi; aynı oranda  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ile birlikte 12 gr KOH içermektedir. Kaplama işlemleri, belirtilen elektrolitik çözeltiler içerisinde ve sabit kaplama süresinde (10 dakika) AC güç kaynağı kullanılarak bipolar modda gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm deneylerde AZ91 numuneler anot, paslanmaz çelik banyo duvarı da katot olarak kullanılmıştır. Elektrolitik çözeltinin sıcaklığı paslanmaz çelik tank içerisinde su geçirilerek soğutulmuştur. MAO işleminden sonra kaplanmış numuneler etanol ile yıkanarak kurutulmuştur.



Şekil 3.2. MAO işleminde kullanılan sistemin şematik görüntüsü

MAO yöntemi üzerinde etkili olan parametrelerin seviyelerinin optimizasyonu için Taguchi  $L_4$  deney planına göre 4 farklı deney, seçilen proses parametrelerinin çeşitli seviyelerinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.2’de seçilen proses parametreleri ve seviyeleri, Tablo 3.3’de Taguchi  $L_4$  deney planı gösterilmiştir.



Şekil 3.3. MAO işleminde kullanılan sistemin şematik görüntüsü

Tablo 3.2. MAO işlemi için kaplama parametreleri ve seviye değerleri

Parametreler		Seviyeler	
		1	2
K	Frekans (Hz)	700	1000
L	Voltaj (V)	500	650
M	Elektrolitik Çözelti Tipi	A	B

Tablo 3.3. Taguchi L<sub>4</sub> ortogonal deney planı

Deney No	Parametre seviyeleri		
	K	L	M
1	700	500	A
2	700	650	B
3	1000	500	B
4	1000	650	A

### 3.3. HiPIMS-PVD Yöntemi ile CrAlYN/CrYN Kaplamaların Büyütülmesi

AZ91 taban malzemeleri üzerine yüksek darbeli magnetron sıçratma HiPIMS-PVD yöntemi ile CrAlYN/CrYN gradient kaplama işlemi Teer Coating Ltd. (Teer UK Patent 1991) tarafından üretilen fiziksel buhar biriktirme (PVD) sisteminde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yapısal analizde kullanılmak amacıyla silikon taban malzemeler üzerine CrAlYN/CrYN gradient kaplamalar büyütülmüştür. CrAlYN/CrYN gradient kaplama işleminde kullanılan sistemin fotoğrafı Şekil 3.4'te verilmiştir. AZ91 taban malzemeleri üzerine bir adet alüminyum (Al), bir adet krom (Cr), iki adet krom itriyum (CrY) hedefler kullanılmıştır. Kaplama işlemi süresince alüminyum, krom ve itriyum hedefler arasında kaplanacak olan taban malzemeler 2 dev/dk'lık hız ile döndürülmüştür. İlk olarak yüzeyleri temizlemek için iyon temizleme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem yaklaşık 30 dakika sürmüştür.



Şekil 3.4. HiPIMS-PVD işleminde kullanılan düzeneğin görüntüsü

HiPIMS-PVD prosesi üzerinde etkili olan parametrelerin seviyelerinin optimizasyonu için Taguchi L<sub>4</sub> deney planına göre 4 farklı deney (R1, R2, R3 ve R4), seçilen proses parametrelerinin çeşitli seviyelerinde gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.4'de seçilen proses parametreleri ve seviyeleri, Tablo 3.5'de ise Taguchi L<sub>4</sub> deney planı

verilmiştir. Kaplama özellikleri üzerinde etkili olan CrY voltaj, Al hedef akımı ve N<sub>2</sub> miktarı proses parametreleri olarak seçilmiştir. AZ91 taban malzemelerinin HiPIMS-PVD tekniği ile kaplanmasında deneyler darbeli doğru akım (pulsed-dc) modunda gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemleri çeşitli Torr çalışma basınçlarında, görev zamanlarında ve kaplama sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Kaplama işleminde iyon temizleme işleminden sonra Cr 10 dakika ve 2,5x10<sup>-3</sup> Torr çalışma basıncında, CrN 15 dakika, CrAlYN 20 dakika, CrYN 30 dakika ve 3x10<sup>-3</sup> Torr çalışma basınçlarında toplam 105 dakikalık kaplama süresi sabit parametreler olarak seçilmiştir.

Tablo 3.4. HiPIMS işlemi için kaplama parametreleri ve seviye değerleri

Parametreler		Seviyeler	
		1	2
K	CrY-Hedef Voltajı (V)	400	600
L	Al-Hedef Akımı (Hz)	0.5	1.5
M	N <sub>2</sub> Miktarı (gr)	2.5	4.5

Tablo 3.5. Taguchi L<sub>4</sub> ortogonal deney planı

Deney No	Parametre seviyeleri		
	K	L	M
R1	400	0.5	2.5
R2	400	1.5	4.5
R3	600	0.5	4.5
R4	600	1.5	2.5

### 3.4. Taban Malzemeler Üzerine Dupleks Yüzey İşleminin Uygulanması

Taguchi Deney Tasarım yöntemi kullanılarak bir deney serisi oluşturulan ve AZ91 taban malzemeler üzerine büyütülen MgO kaplamalar sistematik bir şekilde değerlendirilmiş ve her bir şarta ait sonuçlar adezyon özellikleri bakımından optimize edilmiştir. Optimum şartları belirlenen parametrelerin seviyelerine göre doğrulama deneyi yapılmış ve sonuçta en yüksek adezyon değerine ulaşılmıştır. Bu deney sonucuna göre belirlenen şartlarda MAO yöntemiyle yeni kaplamalar yapılmış ve her bir örnek üzerine yine Taguchi optimizasyon yöntemine uygun olacak şekilde Tablo 3.4'de gösterilen kaplama şartlarında ve Tablo 3.5 de gösterilen 4 farklı deney planına göre CrAlYN/CrYN gradient kaplaması yapılarak dupleks kaplamalar elde edilmiştir.

### 3.5. Yapısal Analizler

AZ91 taban malzeme ve MAO/HiPIMS-PVD işlemleri sonrası kaplanan malzemelerin yapıları içerisinde bulunan fazların tespit edilmesi için X-Ray difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. XRD ölçümleri  $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$  dalga boyunda Cu-K $\alpha$  kaynaklı Panalytical-Empyrean model XRD cihazı ile yapılmıştır. Cihazın fotoğrafı Şekil 3.5’de verilmiştir. Ölçüm değerleri, 20-90° tarama aralığında, 0.1 derece tarama adımında ve 2.5 derece/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Yansımalar literatürde mevcut olan standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik listeleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.5. X Işını difraktometresi (XRD)

### 3.6. SEM ve EDS Analizleri

AZ91 taban malzeme, MAO yöntemiyle MgO kaplanmış ve HiPIMS-PVD yöntemiyle CrAlYN/CrYN kaplanmış numunelerin yüzey morfolojisi ve kaplama kalınlıklarını belirlemek için Şekil 3.7’de gösterilen FEI marka QUANTA FEG 250 taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır. HiPIMS-PVD yöntemiyle kaplanan CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların kimyasal kompozisyonu ise yine aynı cihaza entegre edilmiş Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDXS) ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDXS)

### 3.7. Çizme (Scratch) Testleri

MAO ara tabakası ve CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların, kaplama-taban malzeme adezyon ölçümleri Şekil 3.7’de gösterilen CSM Instruments tarafından üretilen Revetester test cihazı ile yapılmıştır. Adezyon testleri 200 µm yarıçaplı Rockwell-C koni elmas batıcı uç kullanılarak 10 mm/dk bir kayma hızında ve 100N/dk artan yük altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Scratch test cihazı

### 3.8. Yüzey Profilometresi

MAO işlemi sonrasında, Şekil 3.9’da gösterilen Mahr Yüzey Profilometresi kullanılarak numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri belirlenmiştir. Kaplama yüzeyinden 3 adet yüzey profilinin ortalaması alınarak, ortalama ( $R_a$ ) ve maksimum ( $R_z$ ) pürüzlülük değerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.8. Yüzey profilometresi

### 3.9. Deney Parametrelerinin Optimizasyonu

Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimizasyon işlemi büyütülen kaplamaların adezyonu üzerine odaklanmıştır. Tez çalışması kapsamında büyütülen MgO kaplamalar üzerinde scratch testleri yapıldıktan sonra, toplanan veriler ANOVA-TM paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Optimizasyon kriteri olarak ise “performans istatistiği” seçilmiştir. Parametrelerin optimizasyon kriteri üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek için literatür çalışmaları incelenmiş ve scratch test sonuçlarına göre kaplamaların adezyon testlerinde kritik yük olarak  $Lc_2$  değeri esas alınmıştır.  $Lc_2$  kritik yük değeri için “daha büyük daha iyi” performans istatistikleri kullanılmıştır. Çalışma sonucunda  $Lc_2$  değerinin en iyi olduğu deney şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Her

parametrenin optimizasyon kriteri üzerindeki etkisi hesaplanmış ve performans istatistiği grafikleri ve çizelgeleri elde edilmiştir. ‘Daha büyük daha iyi’ performans istatistiğine göre grafiklerdeki maksimum noktaların sayısal değeri; ilgili parametrenin en iyi değeri, minimum noktaların sayısal değeri ise en kötü değeri gösterecek şekilde optimizasyon işlemi tamamlanmıştır.



## **4. BULGULAR ve TARTIŞMA**

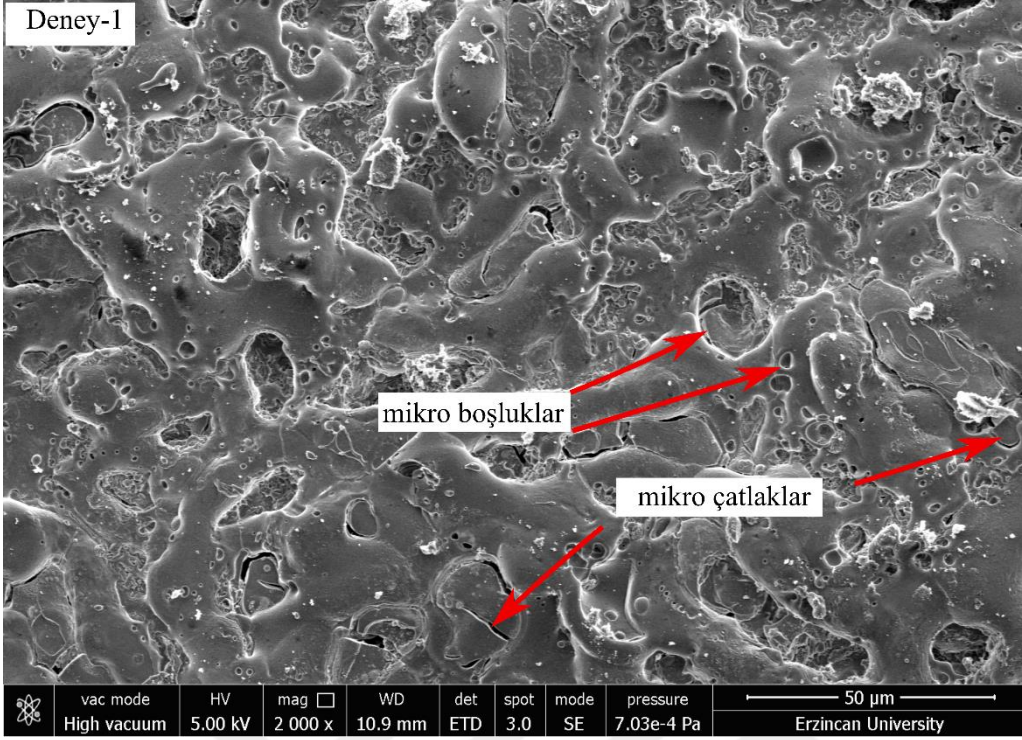
### **4.1. MAO Yöntemi ile AZ91 Taban Malzemeler Üzerine Büyütülen MgO Kaplamaların Yapısal ve Adezyon Özelliklerinin Optimizasyonu**

#### **4.1.1. Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonu**

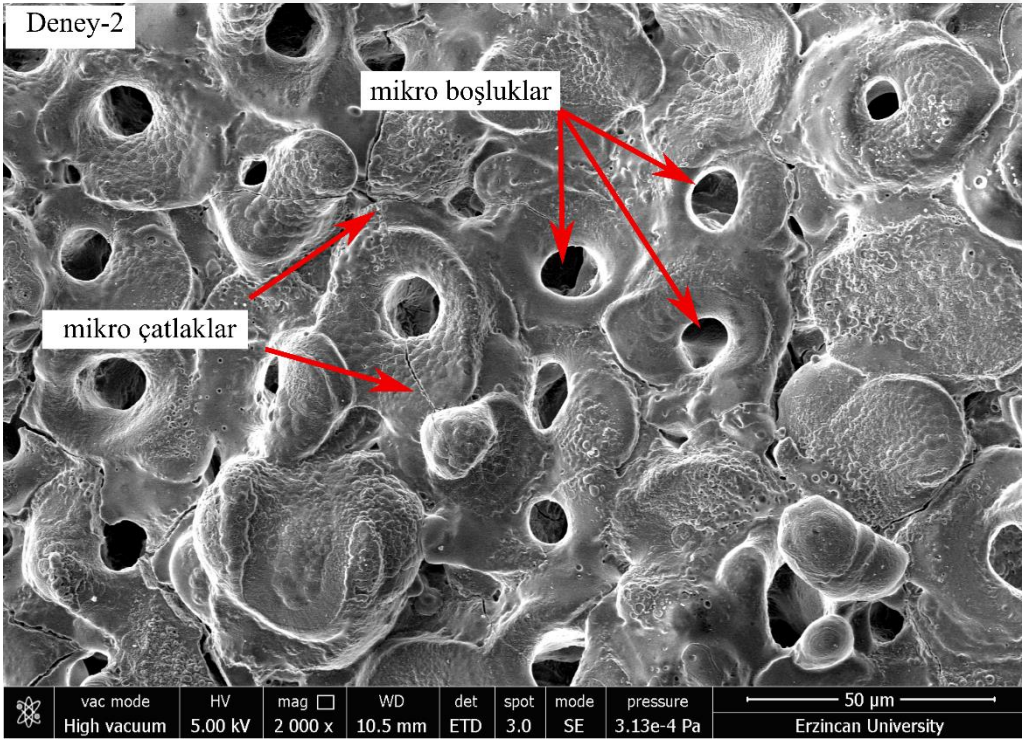
Taguchi L<sub>4</sub> deney planına göre AZ91 alaşımı üzerine uygulanan MAO işlemi sonrası elde edilen kaplamaların deney parametrelerine göre yüzey morfolojileri sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.5'te ise kaplamaların kesit görüntüleri sunulmuştur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kaplama yüzeyinden alınan görüntüler oksit yapısının yüzeyin her noktasına homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca SEM görüntüleri detaylı şekilde incelendiğinde; MAO işleminin doğasından kaynaklan mikro boşalmalara (deşarj) bağlı olarak AZ91 üzerine büyütülen kaplamaların pürüzlü bir yüzeye, farklı çaplarda çok sayıda mikro boşluk (gözenek) ve mikro ergimelerin neden olduğu volkan görünümüne sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç literatür çalışmaları ile paralellik göstermektedir (Ko vd., 2010; Demirci vd., 2013; Darband vd., 2019). Zhang vd., (2012) ilgili çalışmalarında; kaplama prosesi sırasında oluşan bölgesel ergime ve takiben katılma izinin dairesel bir yol izlemesi, kaplamada oluşan mikro boşlukların hemen hemen dairesel bir geometriye sahip olmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. MAO yönteminde uygulanan voltaj, büyüyen oksit kaplamanın yüzeyinde lokal olarak dielektrik bozulma voltajını aşarak kaplama tabakasının büyümesini sağlayandeşarj kanallarının oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 2.6). Oluşan budeşarj kaplamanın biçimlenmesini sağlayarak, yüksek basınç ve yüksek sıcaklık oluşumuna sebebiyet vermektedir. Kaplama oluşumu sırasında meydana gelen yüksek basınç ve yüksek sıcaklığa sahip kıvılcıklar kaplama yüzeylerinde ergimelere ve bazı bölgelerde buharlaşmalara neden olmakla birliktedeşarj kanallarının oluşturmuş olduğu boşlukların yanında kaplama yüzeyinde dairesel ve dairesel yakın boşluklar da meydana getirmektedir (Demirci, 2010; Çetin, 2019). Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te kaplamaların yüzey morfolojileri detaylı şekilde incelendiğinde tüm numunelerin yüzeylerinde oldukça düzgün bir dağılıma sahip çok sayıda dairesel mikro boşlukların olduğu açıkça görülmektedir. Söz konusu mikro boşlukların aynı büyütme oranındaki örnek görüntüleri incelediğinde gözenek boyutlarının ve yüzey üzerinde dağılımlarının deney parametrelerine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Deney 1 parametresinde (700 Hz, 500 V, A tipi çözelti) nispeten mikro boşluk sayısının daha az ve

mikro boşluk çaplarının ise daha küçük olduğu görülmektedir. Bu durumun Deney 1’de kaplama süresi boyunca devam eden akım değerlerinin diğer deneylere nazaran oldukça düşük seviyelerde ilerlemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Darband 2019). Hussein ve diğerleri (2015) çalışmalarında; mikro boşluk boyutlarının yüzey üzerinde oluşan enerji ile alakalı olduğunu, bu enerjinin çeşitli kaplama parametreleriyle kontrol edilebileceğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, kaplamanın yüzey morfolojisine etkisini inceleyen çalışmalarda uygulanan frekansın artmasıyla birlikte mikro boşluk sayısının arttığı ve mikro boşluk çapının düştüğü görülmektedir (Lv vd, 2008; Yang ve Wu 2010, Darband, 2019). Mikro boşlukların üniform ve üniform olmayan dağılımındaki farkların nedeni ise Parfenov ve diğerleri (2007) tarafından ark kanalları içerisindeki bölgesel ergimelerden ve erimiş malzemenin dağılımından kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Literatürde sunulan çalışmalar kaplama yüzeyindeki mikro boşlukların yapısı üzerinde kaplama parametrelerinin etkili olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Özetle, MAO prosesinde; frekans, voltaj, işlem süresi değerleri ve çözelti konsantrasyonunun kaplama morfolojisi üzerinde ki etkisi oldukça belirgindir (Bayati vd., 2010).

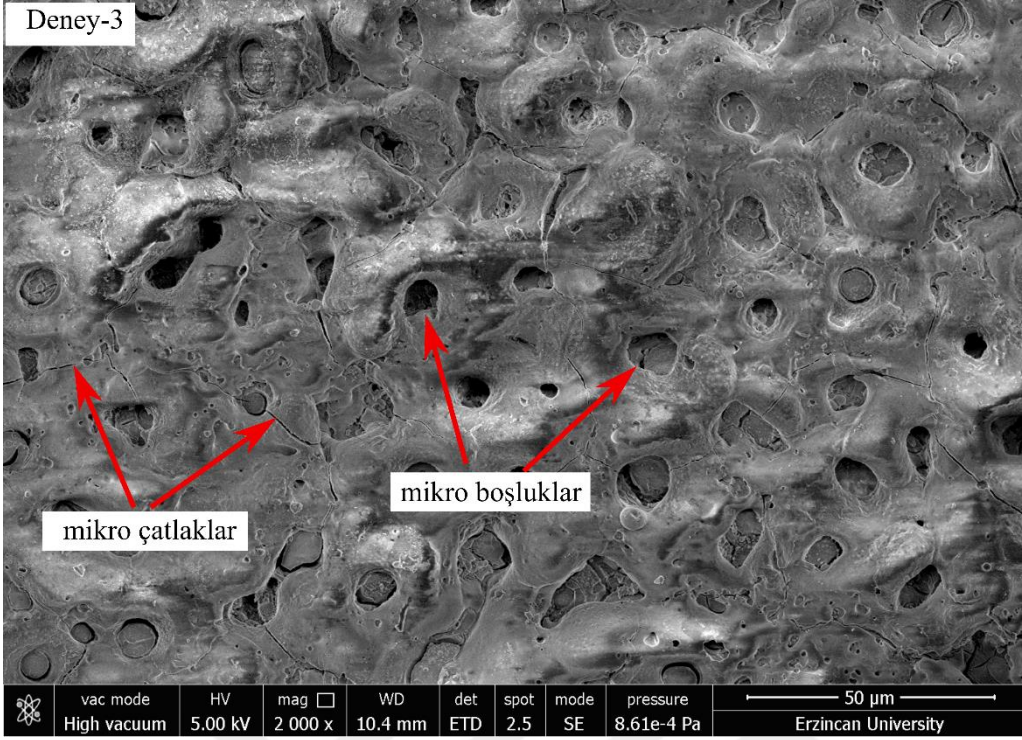
Taban malzemeler üzerine büyütülen kaplamaların kalınlıkları özellikle kaplamaların sürtünme ve aşınma direncini önemli derecede etkilemektedir (Lv vd, 2008; Hussein, 2012). AZ91 alaşımı üzerine farklı parametrelerde büyütülen kaplamaların kesit görüntüleri sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir. SEM görüntüleri yardımıyla farklı noktalardan kaplama kalınlıkları ölçülmüş ve ortalama değerleri alınarak Tablo 4.1’de verilmiştir. En düşük ortalama kaplama kalınlığı  $\approx 26 \mu\text{m}$  olarak Deney 1 şartlarında elde edilirken, en yüksek ortalama kaplama kalınlığı  $\approx 60 \mu\text{m}$  olarak Deney 2 şartlarında elde edilmiştir. Deneylerde, kaplama parametre seviyelerinin buna bağlı oluşan faz yapılarının kaplama kalınlığı üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.6’da detay görüntü olarak MAO kaplamanın üç katmanlı yapısına yer verilmiştir. Taban malzeme üzerinde oluşan çok ince bariyer tabakanın SEM görüntüleri ile net olarak belirlenmesi oldukça zordur. Ancak, çok fazla mikro boşluk sayısına sahip porlu zayıf yüzey ile hemen altında yer alan yoğun ana tabaka net şekilde görülmektedir. Elde edilen SEM görüntüleri literatür ile eşleşmektedir (Hussein, 2013).



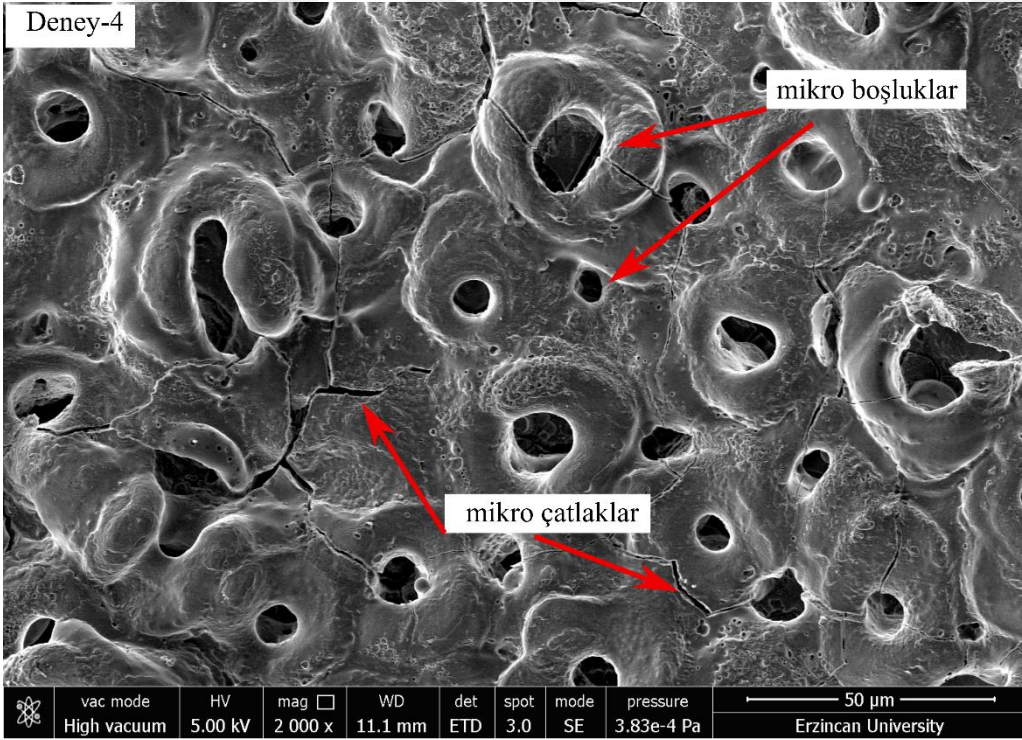
Şekil 4.1. Deney 1 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın yüzey morfolojisi



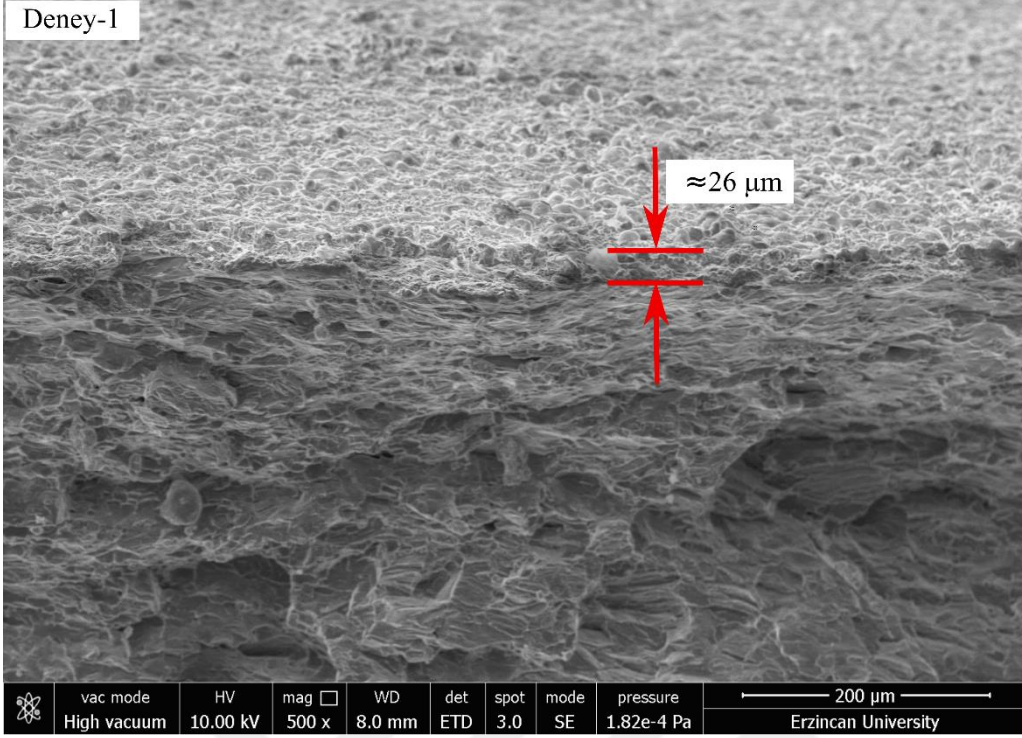
Şekil 4.2. Deney 2 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın yüzey morfolojisi



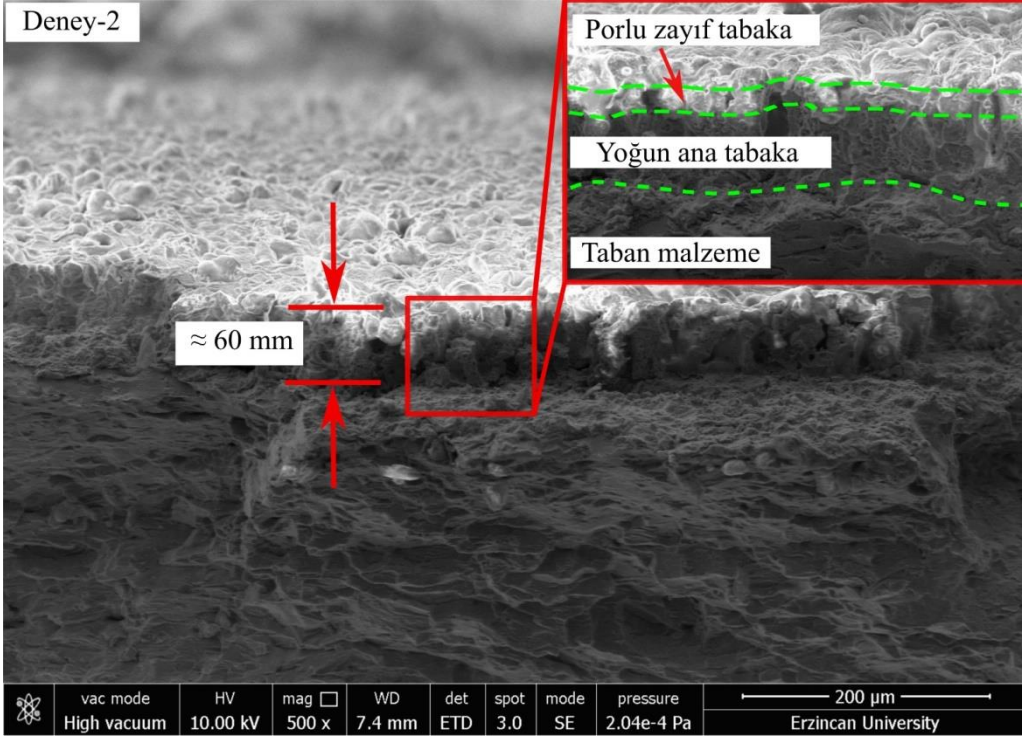
Şekil 4.3. Deney 3 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın yüzey morfolojisi



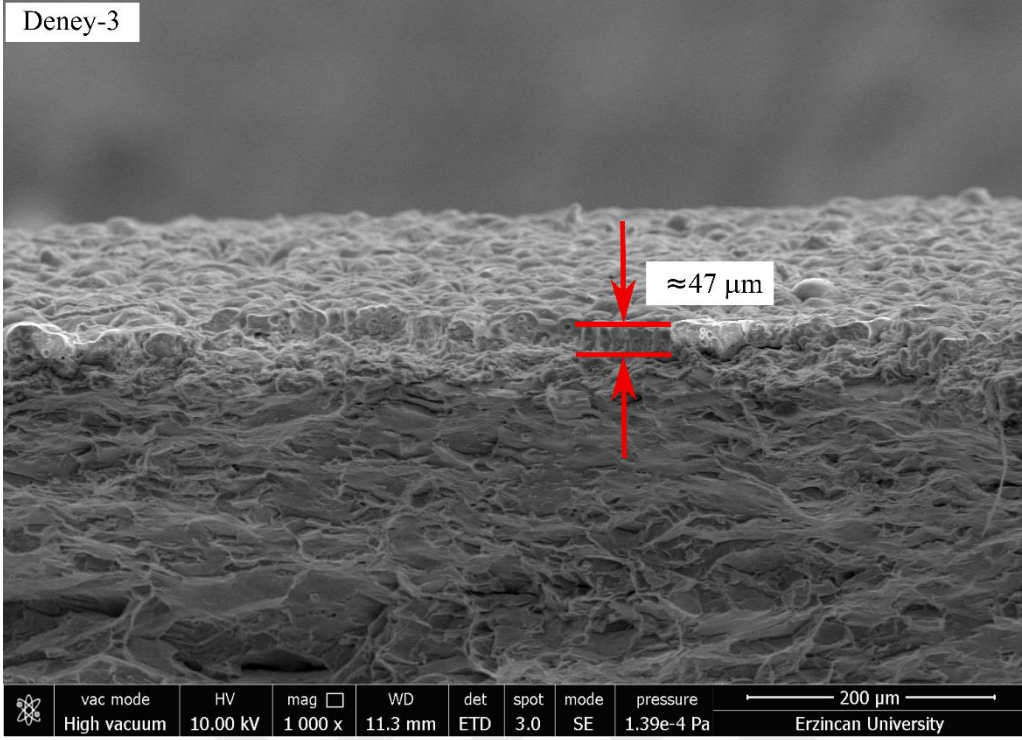
Şekil 4.4. Deney 4 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın yüzey morfolojisi



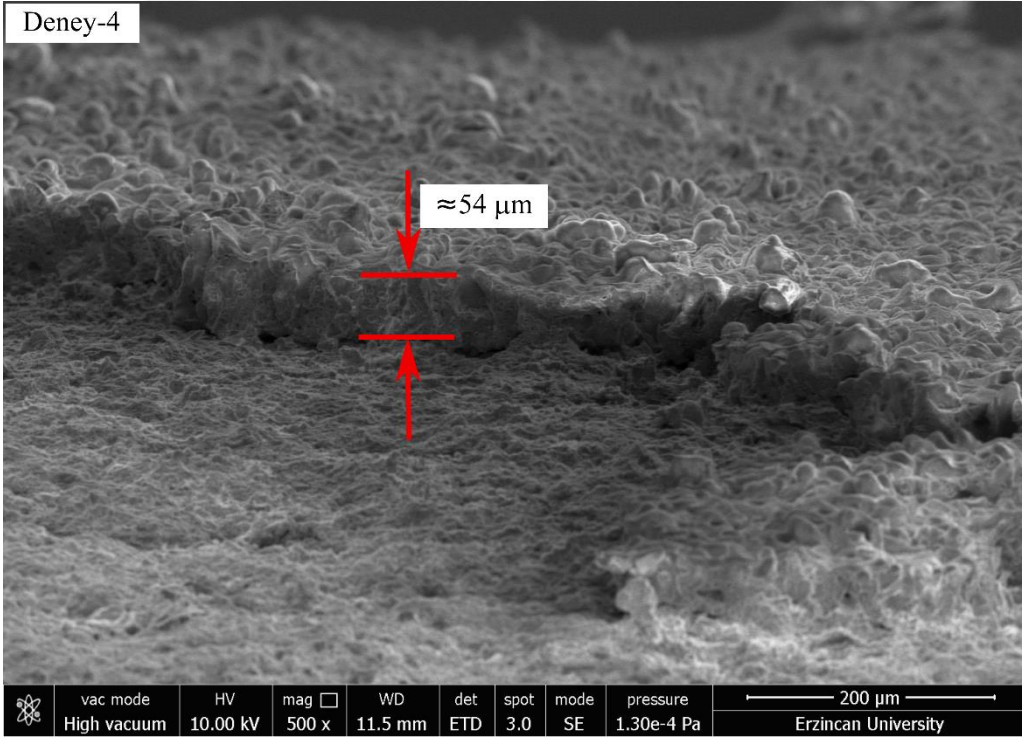
Şekil 4.5. Deney 1 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın kesit görüntüsü



Şekil 4.6. Deney 2 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın kesit görüntüsü



Şekil 4.7. Deney 3 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın kesit görüntüsü

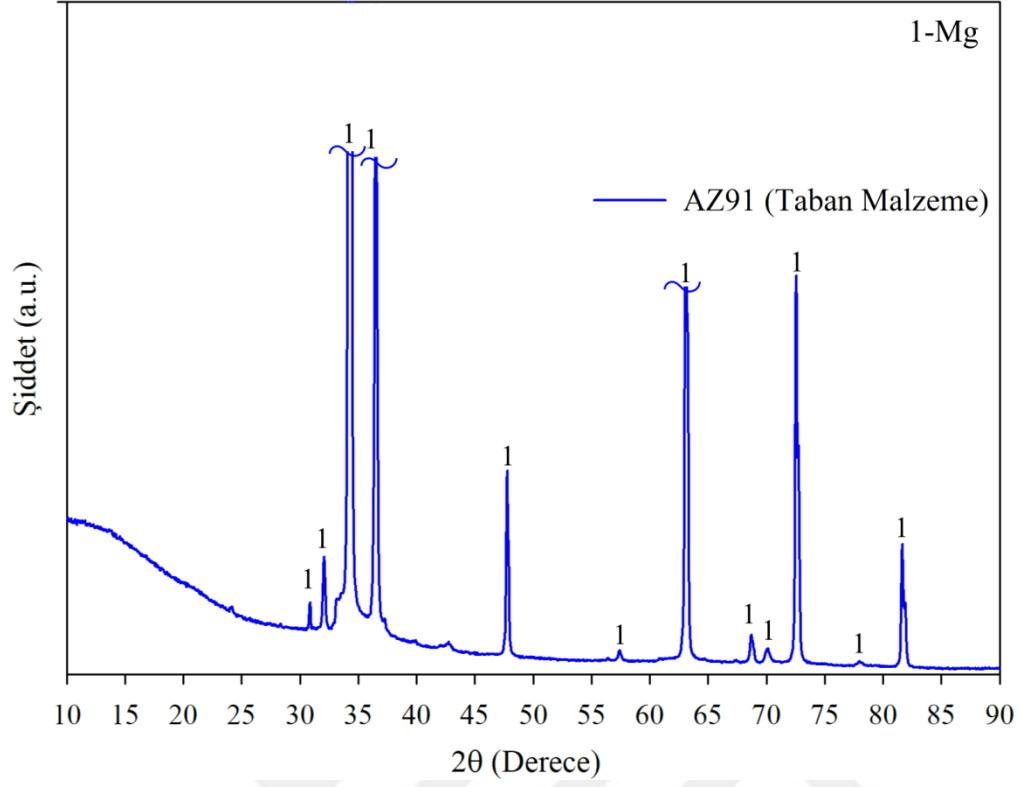


Şekil 4.8. Deney 4 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın kesit görüntüsü

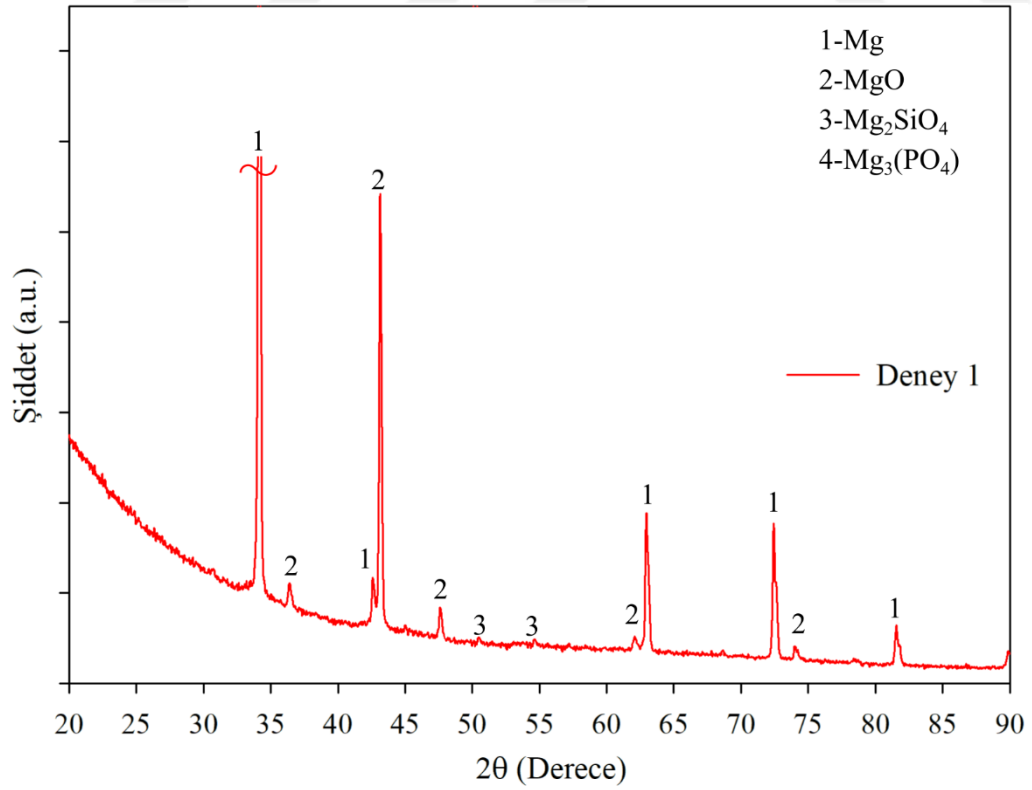
Tablo 4.1. Farklı parametrelerde ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamaların film kalınlıkları

Kaplama İşlemi	Deney 1	Deney 2	Deney 3	Deney 4
Ortalama Kalınlık ( $\mu\text{m}$ )	$\approx 26$	$\approx 60$	$\approx 47$	$\approx 54$

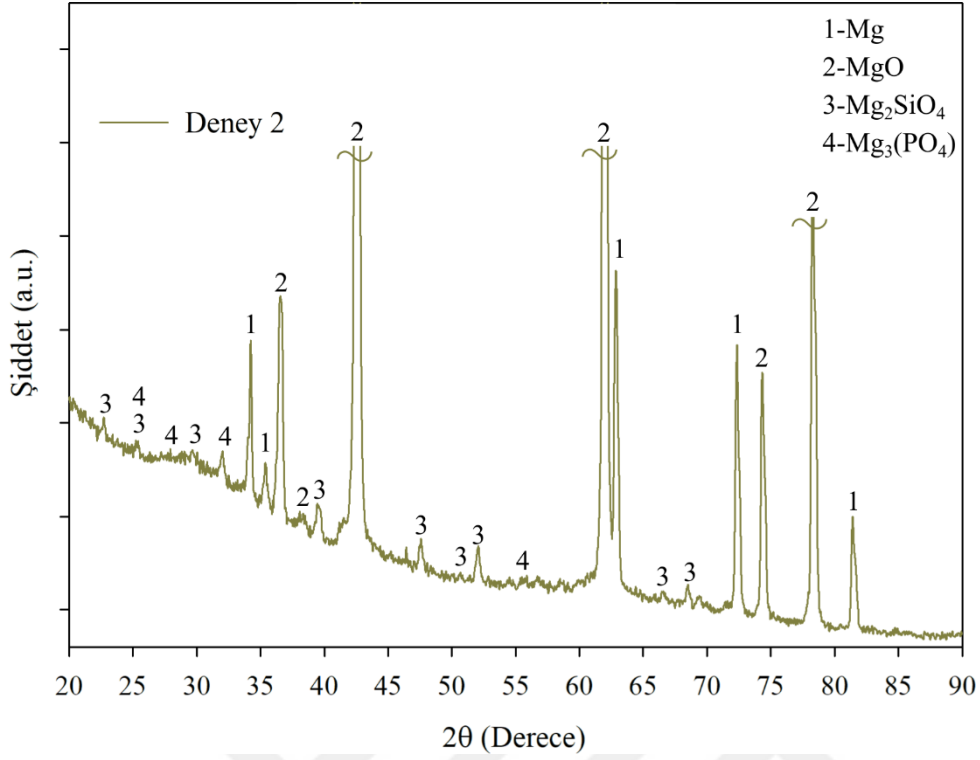
Taban malzeme (AZ91 alaşımı) ve MAO yöntemi ile Taguchi Deney Planına göre farklı parametrelerde büyütülen kaplamaların XRD grafikleri Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’ de verilmiştir. MAO yöntemi ile büyütülen MgO’in farklı kristal yapılarında büyüdüğü literatürde detaylı olarak verilmektedir. Bu çalışmalarda; magnezyum alaşımları üzerine büyütülen MAO kaplamaları sonucunda oluşan temel fazın MgO olduğu vurgulanmıştır (Bai ve Chen, 2009; Chen vd., 2010; Durdu vd., 2011; Demirci vd., 2013). Chen ve diğerleri (2010) çalışmalarında; MAO kaplama işlemi süresince oluşan yüksek sıcaklığın MgO fazının oluşumuna yardımcı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca MAO ile kaplanmış numunelerin XRD analizlerinde  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ve KOH elektrolitik çözelti içerisindeki kimyasallardan kaynaklanan  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ve  $\text{Mg}(\text{PO}_4)$  fazlarının varlığını tespit etmişlerdir. Liang ve diğerleri (2007) çalışmalarında;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{KOH}$  elektrolitik çözeltisinde gerçekleştirdikleri deneylerde kaplamaların yapısında MgO ve  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  fazların oluştuğunu belirlemişlerdir. Elde edilen XRD analizleri sonucunda, MgO ve  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  pikleri tespit edilmiştir. Büyütülen kaplamalar birlikte incelendiğinde  $2\theta=36.39^\circ$ ,  $2\theta=38.02^\circ$ ,  $2\theta=42.98^\circ$ ,  $2\theta=62.36^\circ$ ,  $2\theta=74.71^\circ$ ,  $2\theta=78.66^\circ$ ’da MgO fazlarının varlığının Deney 2 ve Deney 4 şartlarında diğer şartlara nazaran oldukça yüksek şiddetlerde bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durum oksit tabakasının kalınlığına da yansımıştır. Benzer şekilde çözelti içerisine eklenen kimyasallardan kaynaklandığı düşünülen  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ve  $\text{Mg}(\text{PO}_4)$  fazlarının Deney 2 ve Deney 4 şartlarında yoğunluklarının ve şiddetinin daha yüksek olduğu Şekil 4.11 ve Şekil 4.13’de görülmektedir. Bu durum uygulanan farklı frekans, voltaj ve çözeltilerin kaplama yapısı üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir. XRD analizi ile elde edilen sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir (Durdu vd., 2011; Duan vd., 2007).



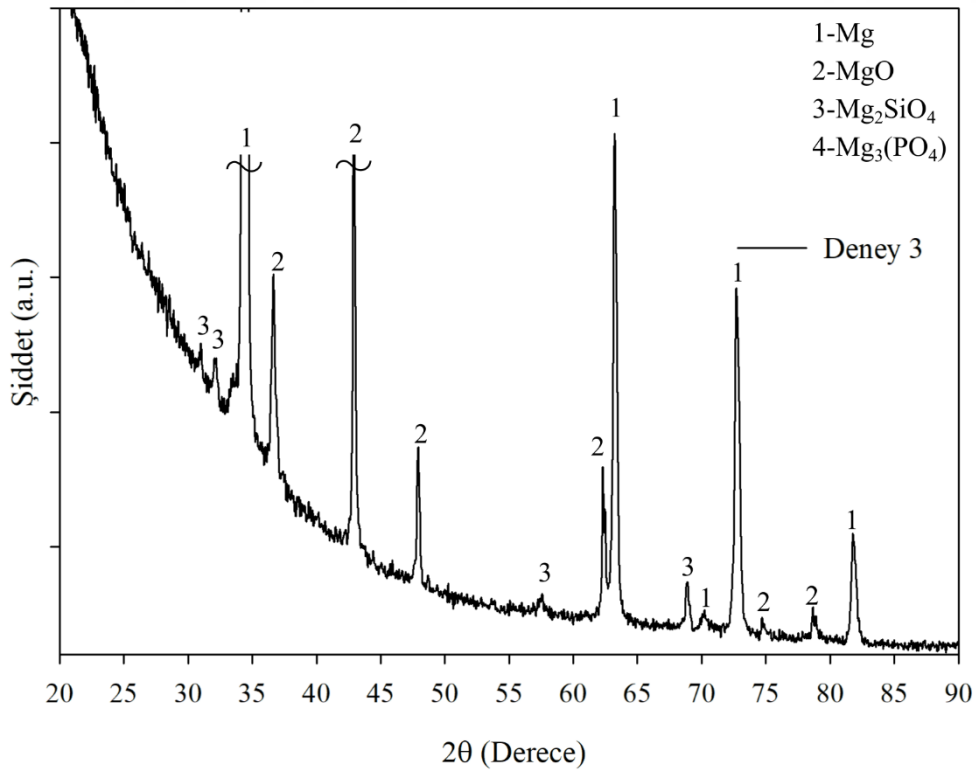
Şekil 4.9. AZ91 magnezyum alaşımının XRD analizi



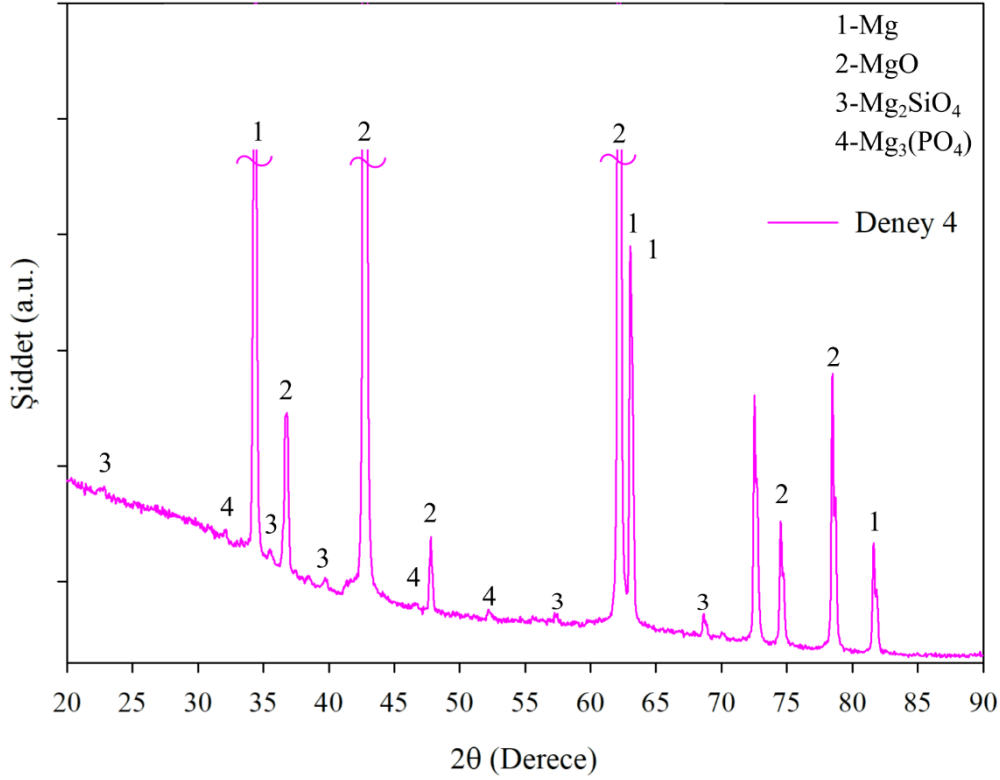
Şekil 4.10. Deney 1 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamamanın XRD analizi



Şekil 4.11. Deney 2 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın XRD analizi



Şekil 4.12. Deney 3 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın XRD analizi



Şekil 4.13. Deney 4 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamaların XRD analizi

#### 4.1.2. Scratch Testi Sonuçları

Kaplama ile taban malzeme adezyonu büyütülen kaplamaların performansı açısından yüzey mühendisliğinde ve tasarımında oldukça büyük öneme sahiptir. Kaplama ile taban malzeme adezyonunu ölçmek için en sık kullanılan yöntemlerden biri çizme (scratch) testidir (Hintermann vd., 1984; Ollendorf ve Schneider 1999). Bu çalışmada; MAO işlemi sonrası AZ91 alaşımı ile kaplama arasındaki adezyonu ölçmek için artan yük scratch testi kullanılmıştır. Scratch testinde, lineer olarak artan bir kuvvet altında, elmas uç kullanılarak kaplama yüzeyi çizilerek ve oluşan çizikler üzerinden elde edilen hasara neden olan kuvvet belirlenir. Elde edilen bu kuvvet kritik yük ( $L_c$ -Critical Load) olarak tanımlanmakta ve bu değer kaplama ile taban malzeme arasındaki adezyon kuvveti olarak kabul edilmektedir. Kaplamanın hasara uğraması sırasında dört farklı kritik yük ( $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$  ve  $L_{c4}$ ) tanımlanmaktadır. Söz konusu kritik yüklerin belirlenmesi sırasında gözlemlenen hasar oluşum aşaması Tablo 4.2'de verilmiştir. Literatürde oksit kaplamaların adezyon testlerinde kritik yük olarak  $L_{c2}$  değeri esas alınmaktadır (Yerokhin vd., 2000).

Tablo 4.2. Scratch testinde hasar oluşum aşamaları

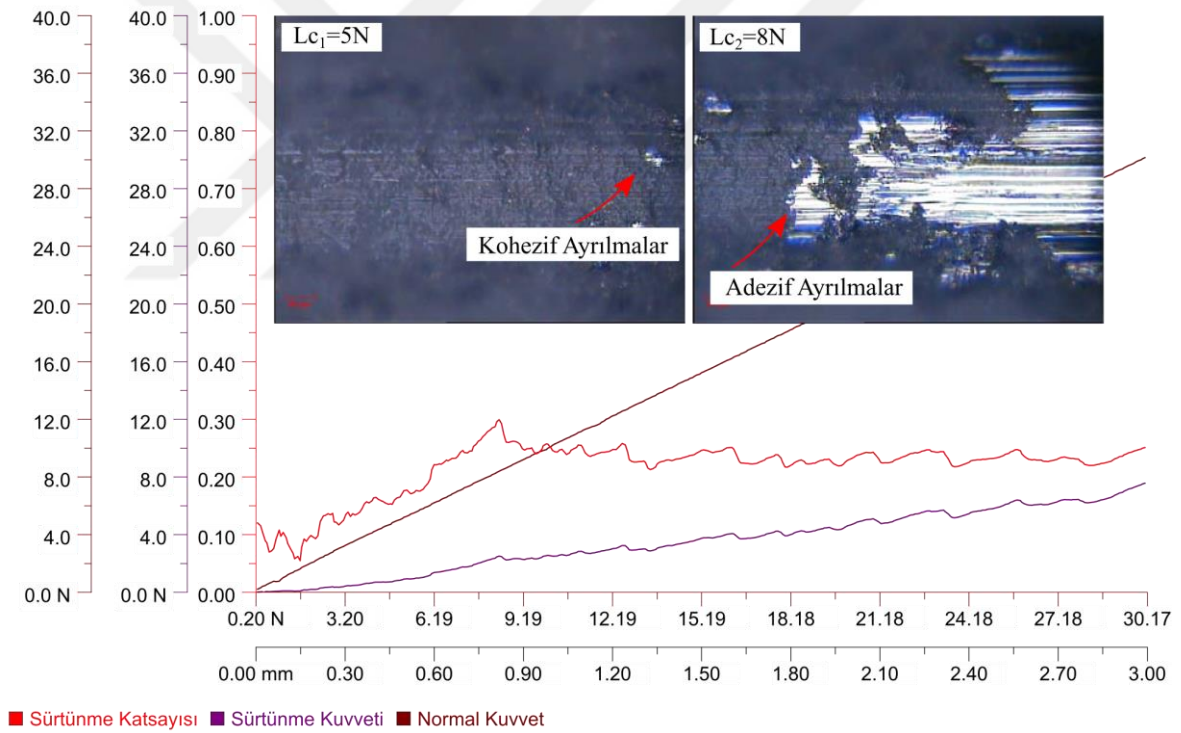
Kritik Yük (Lc) Derecesi	Hasar oluşum aşamaları
Lc <sub>1</sub>	Çizme izi içinde yarı dairesel çatlak ve kısmi hasar oluşumu (kohezif ayrılma)
Lc <sub>2</sub>	İzin uç kısımlarındaki adezif pullanma (chipping)
Lc <sub>3</sub>	Kaplamanın taban malzemeden ayrılması
Lc <sub>4</sub>	Kaplamanın tamamen hasara uğraması

Scratch testi süresince adım adım artan yük doğrultusunda taban malzeme ile kaplama arasında çizik hatları oluşmaya başlar. Numuneye ilk yük uygulandığında çizik kenarında çok küçük boyutlarda çatlamlar meydana gelir. Uygulanan kuvvet arttırıldığında çizik kenarında meydana gelen çatlamlar zamanla ilerler ve kopma şeklinde numuneden ayrılır. Bu tür ayrılmalara kohezif ayrılma adı verilmekte ve genellikle kaplama içerisinde oluşmaktadır. Uygulanan yük artarak devam ettiğinde çizik kaplama ara yüzeyini geçerek taban malzemeye ulaşır ve zamanla kaplama tabakası çizici elmas uca yapışarak taban malzemeden ayrılır. Bu tür ayrılmalara ise adezif ayrılma adı verilmektedir (Stallard vd., 2006).

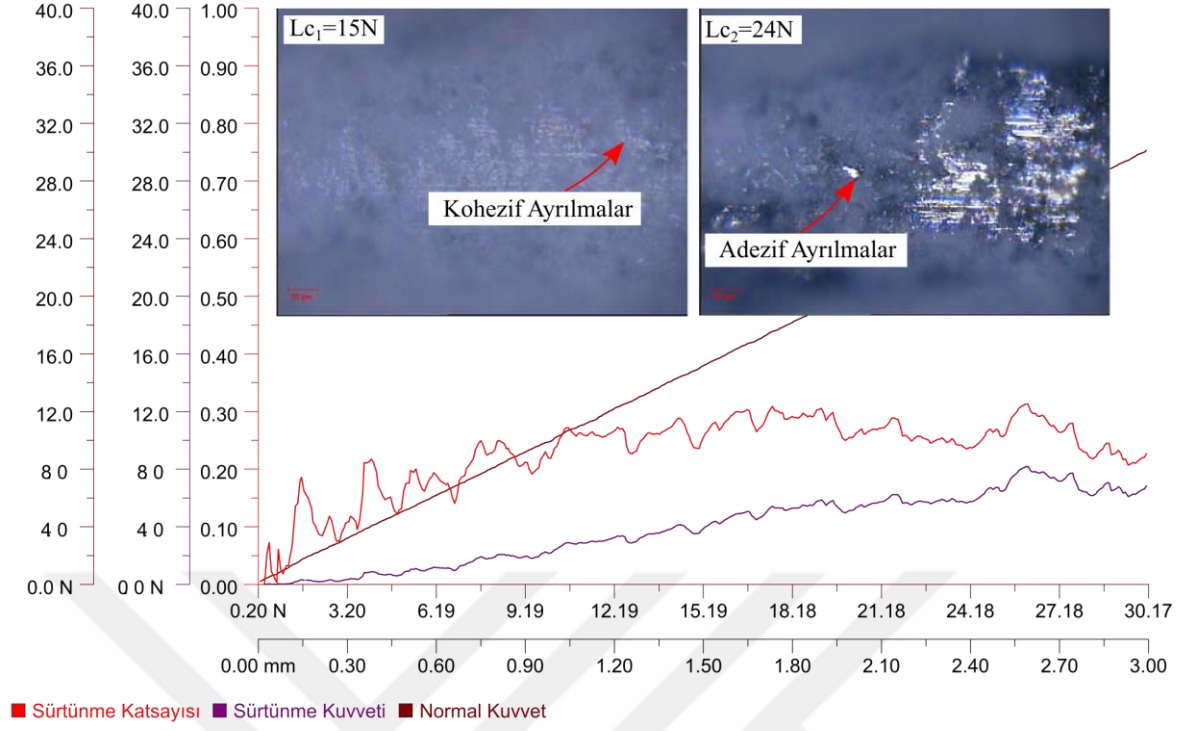
Taguchi deney planına göre farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine büyütülen MgO kaplamaların scratch testinden elde edilen sürtünme kuvvetine göre normal yükteki değişimi gösteren eğriler ve çizme izi görüntüleri Şekil 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17’de verilmiştir. Bu çalışmada kaplamaları hasara uğratan adezyon kuvveti olarak Lc<sub>2</sub> değeri dikkate alınmıştır. Büyütülen kaplamaların Lc<sub>2</sub> kritik yük değerleri Şekil 4.18’de sütun grafiği halinde verilmiştir. Her numune için 0.2 N yükmeden başlayarak 30.2 N maksimum yüklemeye kadar artan yüklemeler uygulanarak scratch testi yapılmıştır. Kohezif mukavemeti gösteren Lc<sub>1</sub> değerlerinin Deney 1 ve Deney 3 şartlarında 0-5 N arasında değişen değerlerde olduğu, Deney 2 ve Deney 4 şartlarında ise 10-15 N kadar çıktığı tespit edilmiştir. Frekansın 700 Hz, çözeltinin B tipi (3g/L) ve voltajın 650/-150 V alındığı deney şartlarında (Deney 2) en yüksek kritik yük değeri Lc<sub>2</sub>≈24 N olarak belirlenmiştir. Deney 2 şartlarında büyütülen MgO kaplamaların en yüksek Lc<sub>2</sub> değerine sahip olması kaplama yoğunluğu ve faz yapısı (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ve Mg(PO<sub>4</sub>) ile açıklanabilir (Şekil 4.11’de görüldüğü gibi). Deney 2 ve Deney 4 şartlarında, diğer deney şartlarına göre daha yoğun şekilde var olan Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ve Mg(PO<sub>4</sub>) fazlarının taban malzeme ile kaplama arasındaki adezyonu arttırıcı yönde etki ettiği düşünülmektedir. Deney 2 şartlarında

büyütülen kaplamalar incelendiğinde diğer kaplamalara göre mikro yapısının daha yoğun olduğu görülmektedir (Şekil 4.2). Demirci (2014) çalışmasında; oksit kaplama kalınlığı artışı ile kaplamaların yük taşıma kapasitesinin bir değerine kadar arttığını ve buna bağlı olarak adezyon direncinin bir miktar arttığı ifade etmiştir.

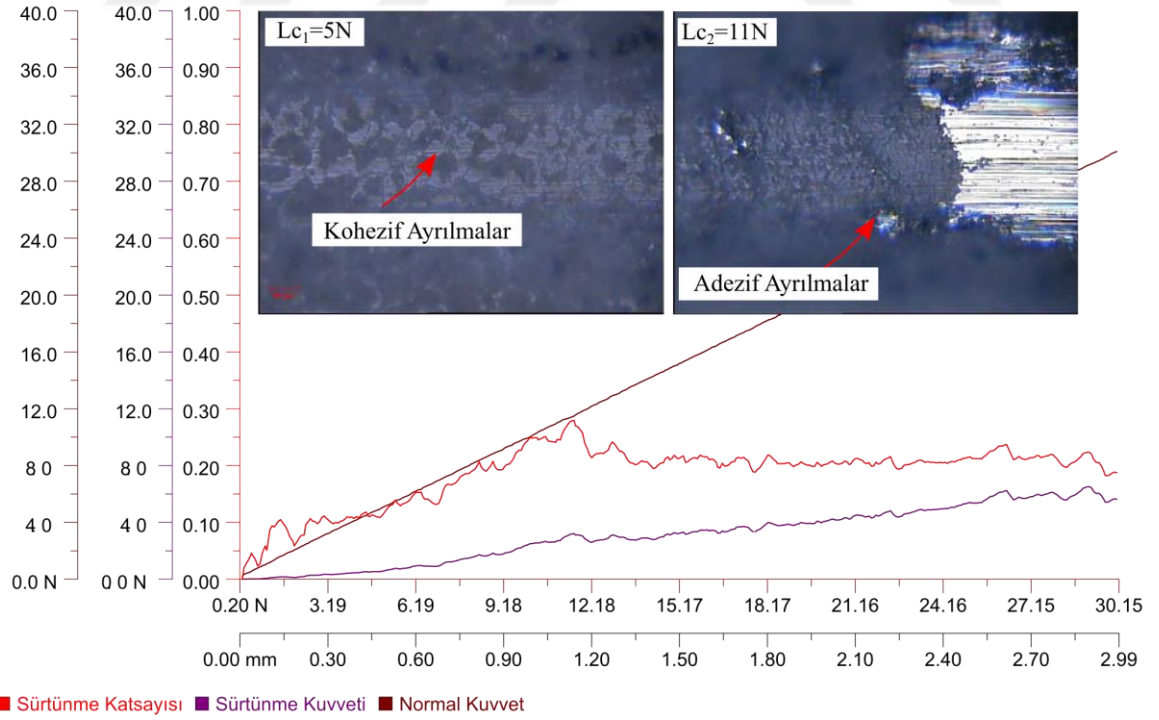
AZ91 alaşımının MAO işlemi sonrası scratch testinden elde edilen sonuçlar Taguchi Deneysel Tasarım Yöntemine göre optimize edilmiştir. Büyütülen MgO tabakalarının taban malzemelere olan adezyonu değerlendirildiğinde, kritik yükün ( $Lc_2$ ) en büyük değeri için parametrelerin etkinliği sırasıyla; voltaj, çözelti tipi ve frekans olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu performans istatistiklerine göre en büyük en iyi değeri için Taguchi Deneysel Tasarım Yönteminin önerdiği; frekansın 700 Hz, çözeltinin B tipi (3g/L) ve voltajın 650/-150 V alındığı deney şartı (Deney 2) olduğu tespit edilmiştir.



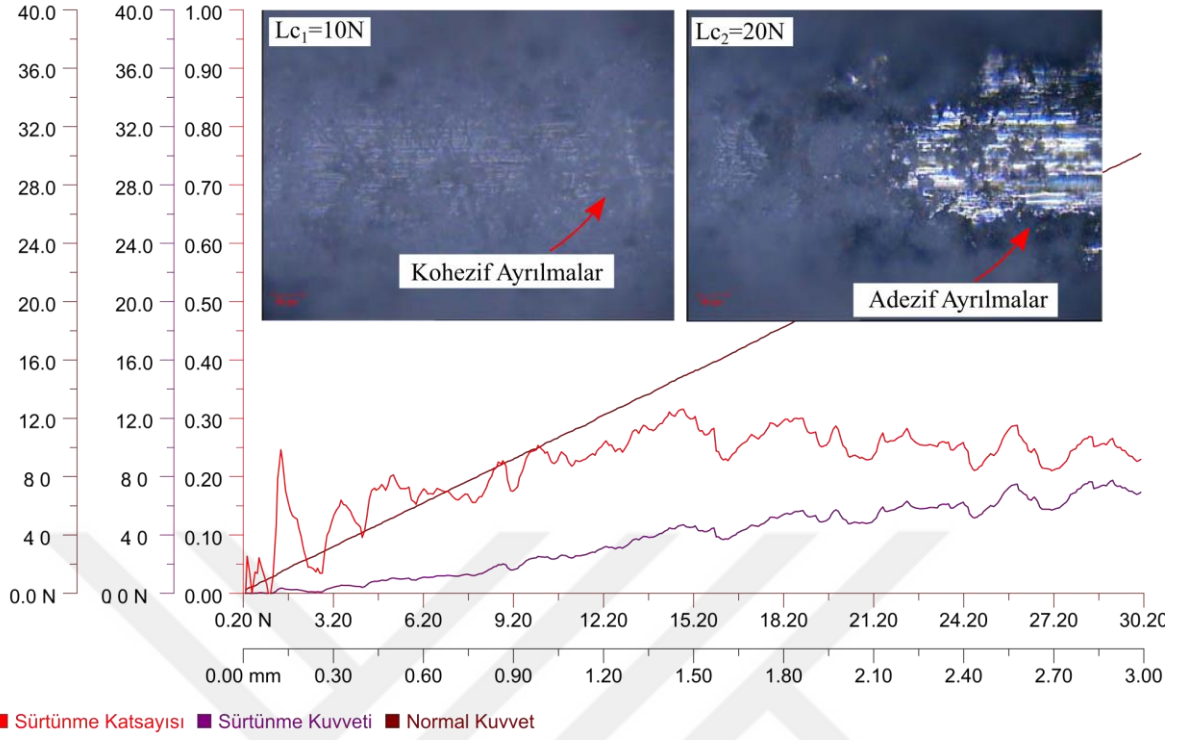
Şekil 4.14. Deney 1 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın scratch testi grafiği



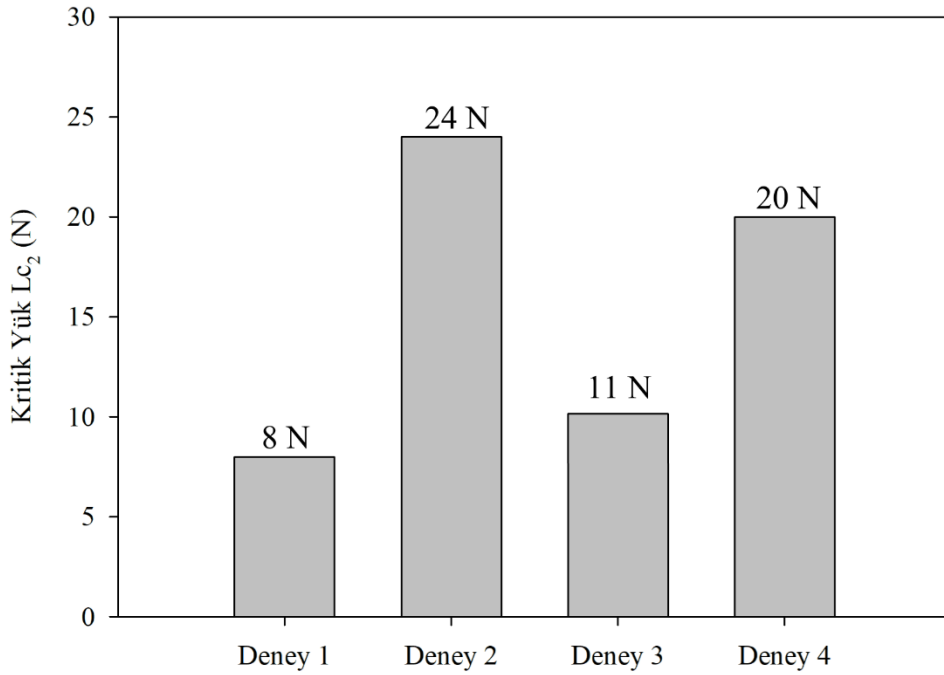
Şekil 4.15. Deney 2 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın scratch testi grafiği



Şekil 4.16. Deney 3 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen k kaplamanın scratch testi grafiği



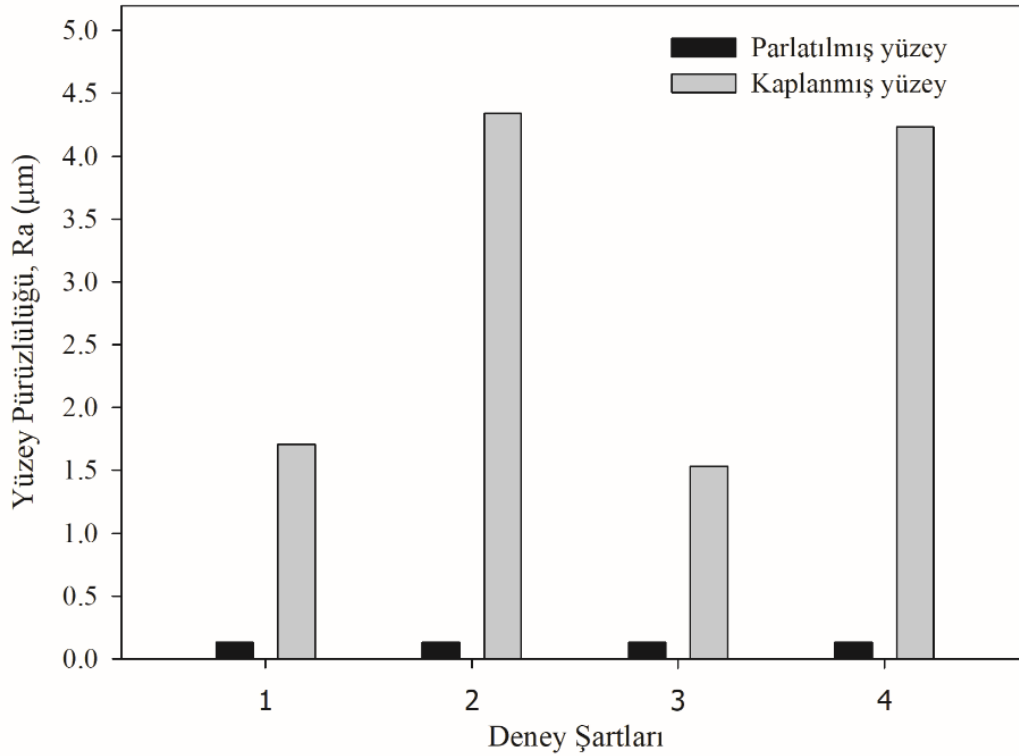
Şekil 4.17. Deney 4 şartlarında AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamanın scratch testi grafiği



Şekil 4.18. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamaların  $L_{c2}$  kritik yük değerleri

### 4.1.3. Yüzey Profilometresi

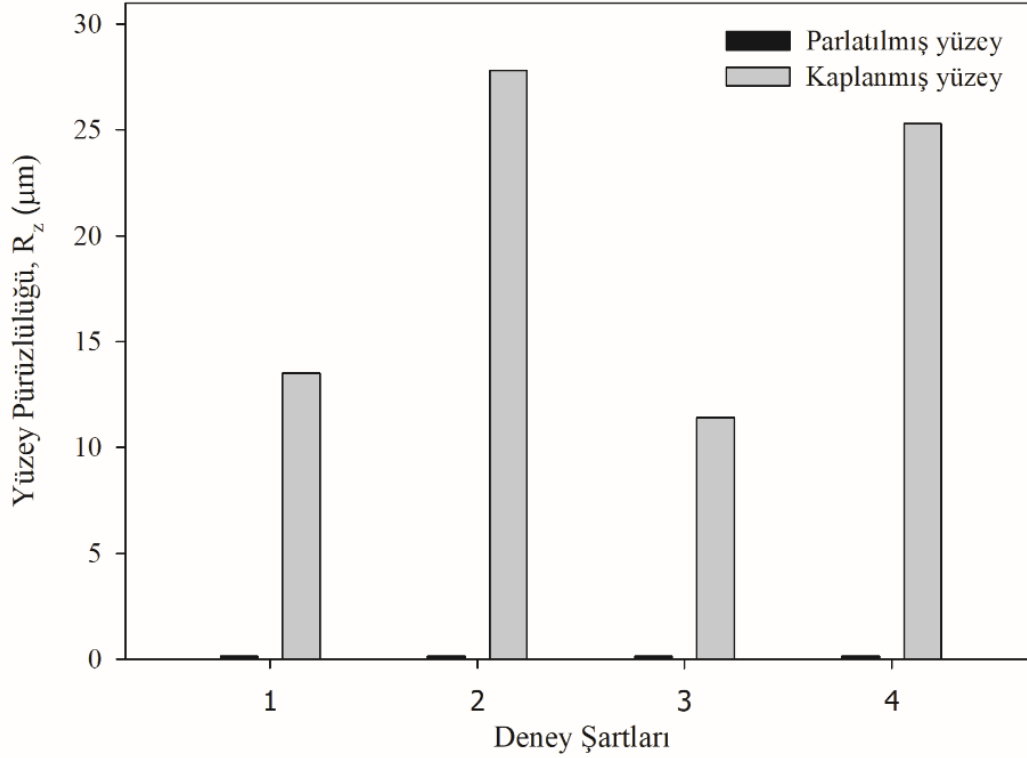
Yüzey pürüzlülüğü yüzeye dik olan bir kesitte belirli bir numune uzunluğu boyunca belirli bir referans profiline ve profil ortalama çizgisine ( $R_a$ ) göre belirlenmektedir.  $R_a$  evrensel olarak tanımlanan pürüzlülük parametresidir. Yüzey pürüzlülüğünde bir diğer önemli parametre olan  $R_z$ ; yüzey pürüzlülük profilinin en yüksek ve en düşük noktalar arasındaki dikey mesafeyi gösterir. MAO işlemi sonrası kaplamaların yüzeylerinden ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri  $R_a$  Şekil 4.19'da  $R_z$  ise Şekil 4.20'de verilmiştir. En düşük yüzey pürüzlülük değerleri Deney 3 şartlarında  $R_a \approx 1.53 \mu\text{m}$  ve  $R_z \approx 11.4 \mu\text{m}$  olarak elde edilirken en yüksek yüzey pürüzlülük değerleri ise Deney 2 şartlarında  $R_a \approx 4.34 \mu\text{m}$  ve  $R_z \approx 27.8 \mu\text{m}$  olarak elde edilmiştir. Taguchi Deney Tasarım Yönteminin önerdiği; frekansın 700 Hz, çözeltinin B tipi (3g/L) ve voltajın 650/-150 V alındığı deney şartı olan Deney 2'de en yüksek pürüzlülük değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.19. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, artan kaplama kalınlığı ile birlikte yüzey pürüzlülük değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Bu durum literatür ile paralellik

göstermektedir (Çamlıbel, 2017; Kılıç, 2013). Bu olayı, Ming-Giang ve diğerleri (2009) çalışmalarında; MAO prosesinin doğası gereği yüzeyde arkların meydana geldiğini ve elektriksel deşarjlar sonucunda mikro boyutlara sahip gözeneklerin oluştuğunu, oluşan bu kanallar vasıtası ile yüzeye malzeme taşınımı gerçekleştiğini ve bunun sonucu olarak yüzey pürüzlülüğünün arttığını ifade etmişlerdir.



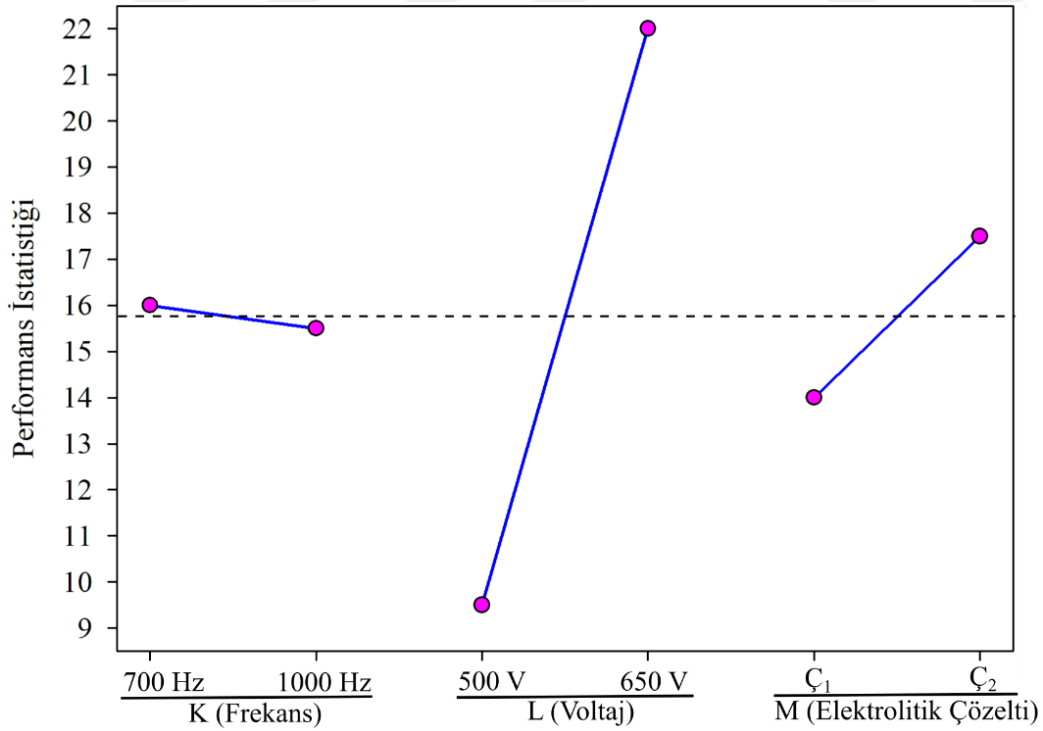
Şekil 4.20. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemi ile büyütülen kaplamaların maksimum yüzey pürüzlülüğü değerleri

#### 4.1.4. MAO Yöntemiyle AZ91 Alaşımı Üzerine Büyütülen MgO Kaplamaların Çizme (Scratch) Test Sonuçlarının Optimizasyonu

AZ91 alaşımının MAO işlemi sonrası çizme (scratch) testinden elde edilen deney sonuçları Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimize edilmiştir. MAO işleminin performansı üzerinde iki temel parametrenin etkili olduğu bilinmektedir. Bu parametreler elektriksel ve elektrolitik değişkenler olarak ikiye ayrılmaktadır (Darband vd., 2019). Elektriksel değişkenler; güç kaynağının türü, akım yoğunluğu, akım boşalma türü, vuruş oranı, vuruş zamanı, frekans, uygulanan voltaj, kaplama süresi vb.'dir. Elektrolitik değişkenler ise; elektrolitin türü, elektrolitin sıcaklığı ve elektrolitin pH değeridir (Demirci,

2014). Yapılan ön denemeler ve literatür araştırmaları sonucunda MAO işlemi üzerinde Tablo 3.2’de verilen en etkin parametrelerin seğimi ve seviyeleri belirlenerek AZ91 alaşımı üzerine Tablo 3.3’te verilen Taguchi L<sub>4</sub> deney planına göre MgO kaplamalar büyütülmüştür.

AZ91 zerine büyütülen MgO kaplamalar üzerinde yapılan scratch testleri sonucunda elde edilen veriler ANOVA-TM paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Optimizasyon kriteri olarak ‘daha büyük daha iyi’ performans istatistiği seğilmiştir. Parametrelerin optimizasyon kriteri üzerindeki etkilerini belirleyebilmek için scratch test sonuçlarına göre kaplamaların adezyon değerinin tespitinde kritik yük olarak Lc<sub>2</sub> değeri dikkate alınmıştır. Lc<sub>2</sub> kritik yük değeri için ‘daha büyük daha iyi’ performans istatistikleri kullanılmıştır (Demirci 2014). Çalışmadaki amaç Lc<sub>2</sub> değerinin en iyi olduğu deney Őartlarını belirlemek olmuştur. Her parametrenin optimizasyon kriteri üzerindeki etkisi hesaplanmış ve performans istatistiği grafikleri ve tabloları elde edilmiştir. ‘Daha büyük daha iyi’ performans istatistiğine göre grafiklerdeki maksimum noktaların sayısal değeri; ilgili parametrenin en iyi değerini, minimum noktaların sayısal değeri ise en kötü değerini gösterecek Şekilde optimizasyon işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 4.21. AZ91 alaşımı üzerine büyütülen MgO kaplamaların adezyonunu etkileyen performans istatistiği grafiği

ANOVA-TM programının çıktılarında biri olan Tablo 4.3’de gösterilen değerler incelendiğinde, MAO işlemi için kullanılan parametrelerden en etkin olan parametrenin L ile gösterilen ‘Voltaj değeri’ olduğu tespit edilmiştir. M ile gösterilen elektrolitik çözelti tipi ise ikinci etkin parametreyi göstermektedir.

Tablo 4.4 ANOVA-TM paket programına ait tüm deney şartlarında alınan dataların istatistiksel değerlerini göstermektedir. AZ91 üzerine büyütülen MgO kaplamaların taban malzemelere olan adezyonu değerlendirildiğinde kritik yükün ( $Lc_2$ ) en büyük değeri için parametrelerin etkinliği sırasıyla; voltaj, elektrolitik çözelti tipi ve frekans olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.21).

Tablo 4.3. Adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralaması

	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>
<b>Level 1</b>	16.0000	9.5000	14.000
<b>Level 2</b>	15.5000	22.0000	17.5000
<b>Delta</b>	0.5000	12.5000	3.5000
<b>Rank</b>	3	1	2

Elde edilen bu performans istatistiklerine göre en büyük  $Lc_2$  değeri için Taguchi Deney Tasarım Yönteminin önerdiği; voltajın 650 V, elektrolitik çözelti tipinin B tipi Çözelti ve frekansın 700 Hz olduğu deney şartıdır. Bu sonuçlar  $L_4$  ortogonal serisine uygun olarak yapılmış olan deney planı ile karşılaştırıldığında iyi uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Tablo 4.4. ANOVA-TM paket programına ait istatistiksel veriler

	<b>Data</b>	<b>Total</b>	<b>Mean</b>	<b>S(squares)</b>	<b>S(squares)</b>	<b>Variation</b>	<b>S(squares)</b>	<b>Variance</b>
<b>Deney No</b>	<b>n</b>	<b>t</b>	<b>m</b>	<b>Ss</b>	<b>Sr</b>	<b>St</b>	<b>Sm</b>	<b>Ve</b>
<b>1</b>	1	8.0000	8.0000	64.0000	0.0156	0.0000	64.0000	0.0000
<b>2</b>	1	24.0000	24.0000	576.0000	0.0017	0.0000	576.0000	0.0000
<b>3</b>	1	11.0000	11.0000	121.0000	0.0083	0.0000	121.0000	0.0000
<b>4</b>	1	20.0000	20.0000	400.0000	0.0025	0.0000	400.0000	0.0000
<b>All data</b>	<b>N</b>	<b>T</b>	<b>M</b>	<b>SS</b>	<b>SR</b>	<b>ST</b>	<b>SM</b>	<b>VE</b>
	4	63.0000	15.7500	1,161.0000	0.0281	168.7500	992.2500	56.2500

Tahmin edilen değer ile bulunan değer arasındaki hata için güven aralığı değerlendirilmiştir. Burada tahmini hata, teorik bulunan deney şartları ile doğrulama deneyin uygulanması ile bulunan değerler arasındaki ilişkidir. Tahmini hata için güven aralığı ANOVA-TM paket programıyla hesaplanmıştır. Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimize edilen adezyon özelliklerinin %95 güven aralığında olduğu belirlenmiştir. Doğrulama deneylerinde elde edilen performans değerleri hesaplanan güven aralığı içinde olduğu için deneysel sonuçların %5 hata seviyesinde kabul edilebilir olduğu söylenebilir. Yapılan bu çalışma literatür ile uyumludur (Demirci, 2014).

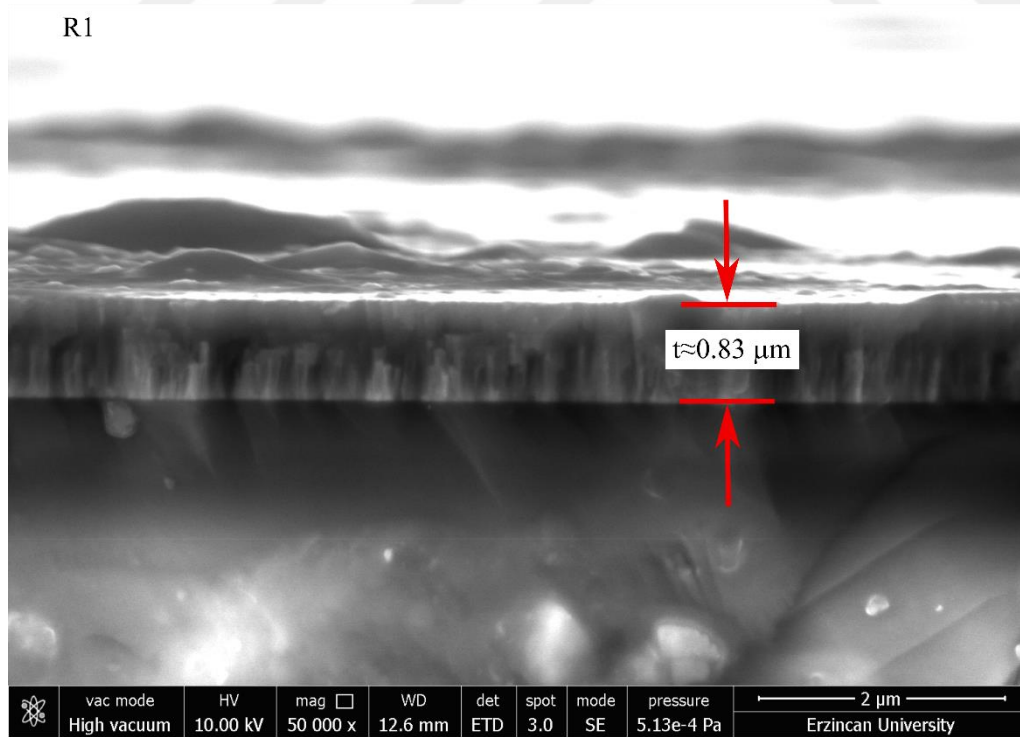
## **4.2. HiPIMS Yöntemi ile AZ91 Alaşımı Üzerine Büyütülen CrAlYN/CrYN Gradient Kaplamaların Yapısal ve Adezyon Özelliklerinin Optimizasyonu**

### **4.2.1. Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonu**

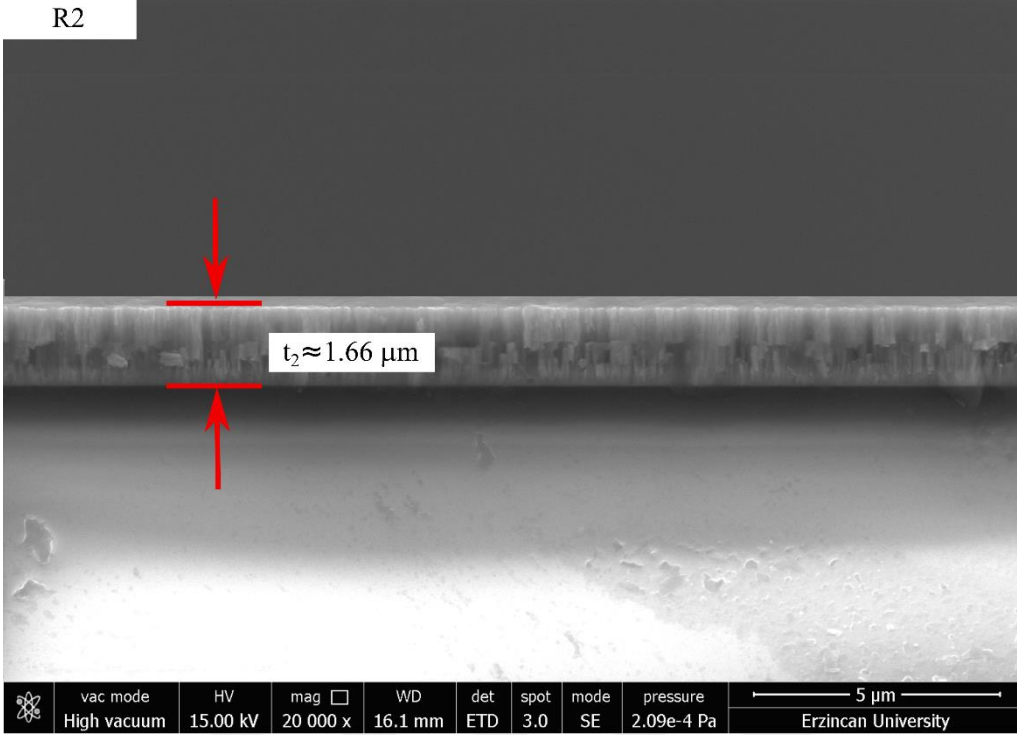
Taguchi L<sub>4</sub> deney planına göre AZ91 taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD tekniği ile büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların cam üzerine büyütülen örneklerinden alınan SEM görüntüleri ile kalınlıkları tespit edilmiştir. Farklı parametre ve seviyelerde büyütülen kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde en düşük kaplama kalınlığı Şekil 4.22'de görüldüğü gibi R1 deney şartlarında  $t \approx 0.83 \mu\text{m}$  olarak elde edilirken, en yüksek kaplama kalınlığı R2 deney şartlarında  $t \approx 1.66 \mu\text{m}$  olarak elde edilmiştir. Tüm deneylere ait kaplama kalınlık değerleri ise Tablo 4.5'de verilmiştir. R2 deney şartlarında; CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların büyütülmesine etki eden parametreden CrY hedefe uygulanan voltaj değerinin 400 V, Al hedefe uygulanan hedef akımının 1.5 A ve N<sub>2</sub> miktarının 4.5 gr olduğu seviyelerde en yüksek kalınlık değeri tespit edilmiştir. Dört farklı deney şartları (R1, R2, R3 ve R4) incelendiğinde, kaplama kalınlığının en yüksek olduğu R2 deney şartlarında Al hedefe uygulanan hedef akımının ve sisteme verilen N<sub>2</sub> (gr) miktarının en yüksek değeri aldığı tespit edilmiştir (Tablo 3.4). Mevcut literatür incelendiğinde, N<sub>2</sub> miktarının artmasıyla birlikte kaplanan ince filmlerin kalınlığında bir miktar azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu azalmanın sebebini Ding ve diğerleri (2008) N<sub>2</sub> miktarının arttıkça reaktif gazın hedef yüzeyinde nitrür fazı oluşturması, dolayısıyla bu nitrür tabakasının hedef malzemenin sıçratma oranını azaltması olarak açıklamaktadır. Ancak, Deney 2 şartlarında sisteme verilen N<sub>2</sub> miktarının diğer deney şartlarına göre (R1 ve R4 deney şartları) yüksek olmasına rağmen, kaplama kalınlığının daha yüksek elde edilmesi ( $t \approx 1.66$

$\mu\text{m}$ ), Al hedefe uygulanan hedef akımının kaplama kalınlığının belirlenmesinde daha etkin rol oynadığını açıkça göstermektedir. Baran (2007) çalışmasında; hedef malzemelere uygulanan akım değerinin artışıyla birlikte kaplama tabakasında yoğun kolonsal yapı elde edilirken kaplama kalınlıklarında da artış gösterdiğini tespit etmiştir.

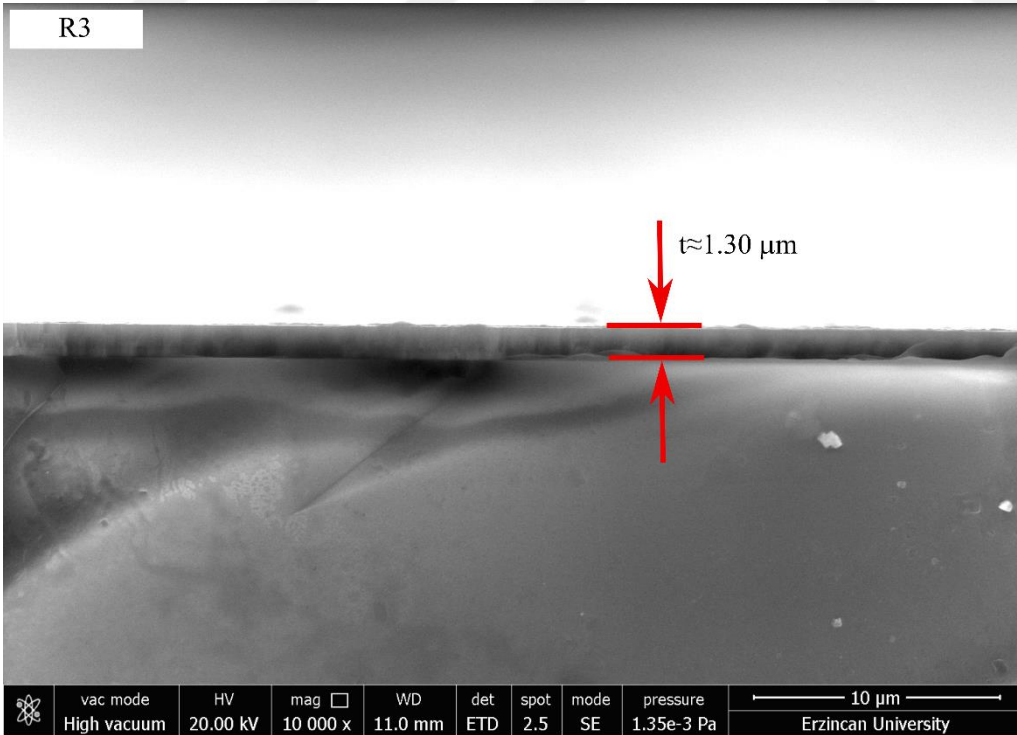
R1, R2, R3 ve R4 deney şartlarında elde edilen kaplamalar incelendiğinde, kaplamaların oldukça yoğun, homojen, düzgün ve kompakt bir mikro yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Kaplama işlemlerinde ideal kaplama kalınlığının elde edilmesinin yanı sıra mikro yapının yoğun olması sertlik için önemli bir parametre olmaktadır. Sert (2019) çalışmasında; İtiryum (Y) atomlarının CrAlN kafes yapısındaki Cr ve Al atomlarının yerini alarak CrAlYN katı çözelti kaplamaları oluşturduğunu ifade etmiştir. Ayrıca, CrAlYN kaplamalarının yüzey ve kesit morfolojilerinin koni tanecikler ve kolonsal yapılar sergilediğini belirtmiştir. Qi ve diğerleri (2013) çalışmalarında; CrAlYN kaplamalarda koni taneciklerinin boyutlarının ve kesit yapısındaki kolonsal yapıların genişliklerinin artan Y oranı ile birlikte düşüşe geçtiğini belirlemişlerdir. Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'teki SEM görüntüleri dikkatlice incelendiğinde söz konusu kolonsal yapıların varlığından söz etmek mümkündür.



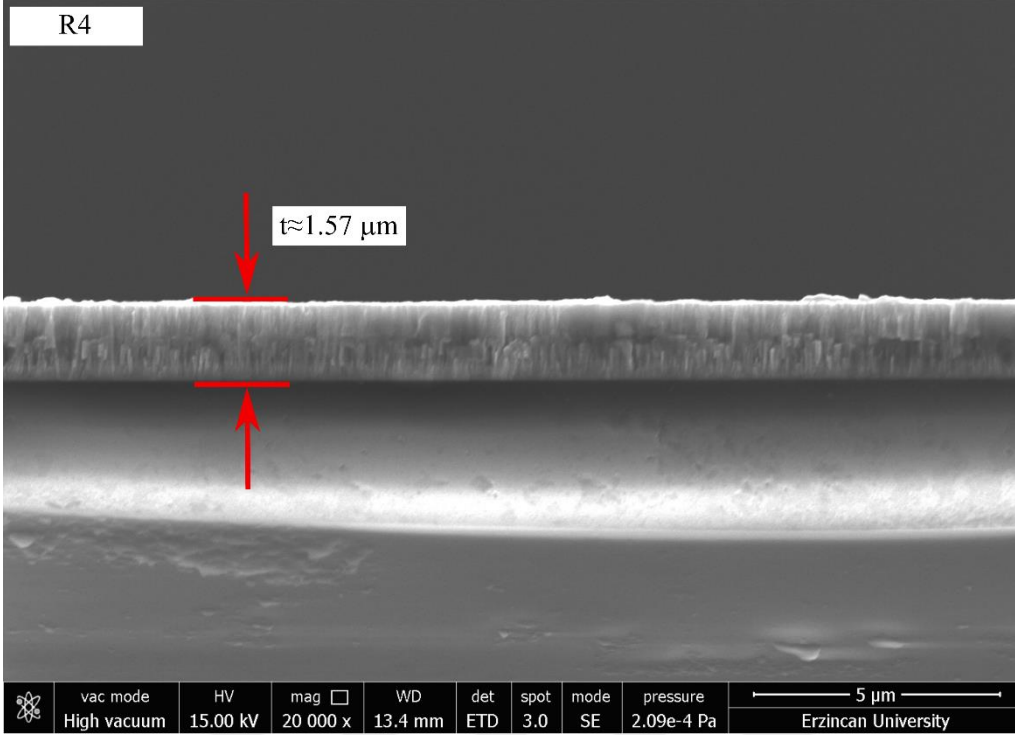
Şekil 4.22. R1 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın SEM görüntüsü



Şekil 4.23. R2 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın SEM görüntüsü



Şekil 4.24. R3 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın SEM görüntüsü

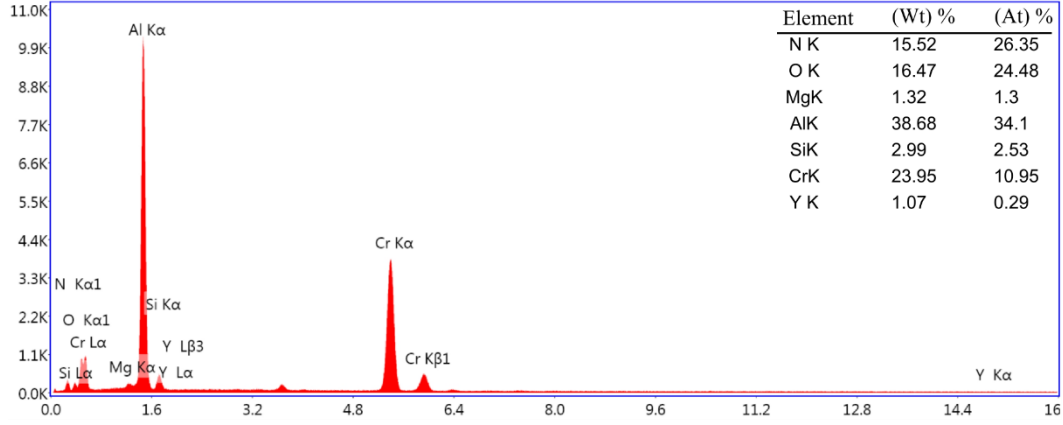


Şekil 4.25. R4 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın SEM görüntüsü

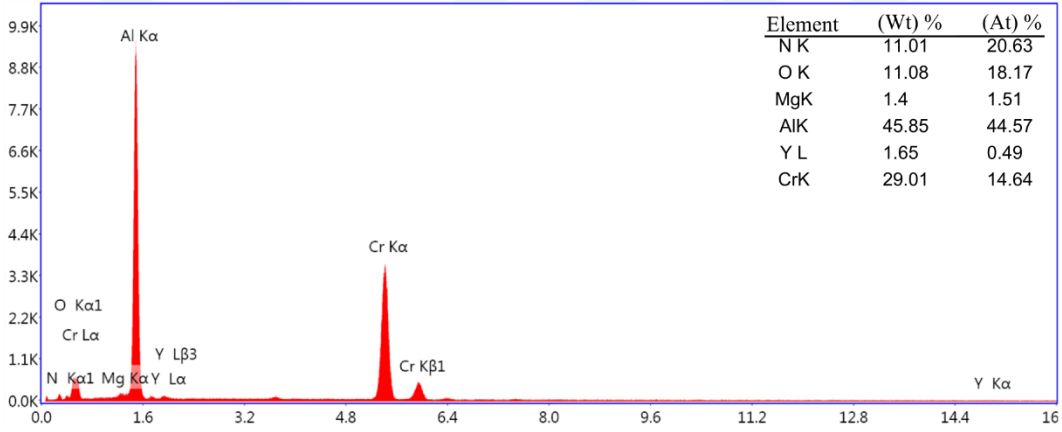
Tablo 4.5. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların ortalama kalınlık değerleri

Kaplama İşlemi	R1	R2	R3	R4
Ortalama Kalınlık (μm)	≈0.83	≈1.66	≈1.30	≈1.57

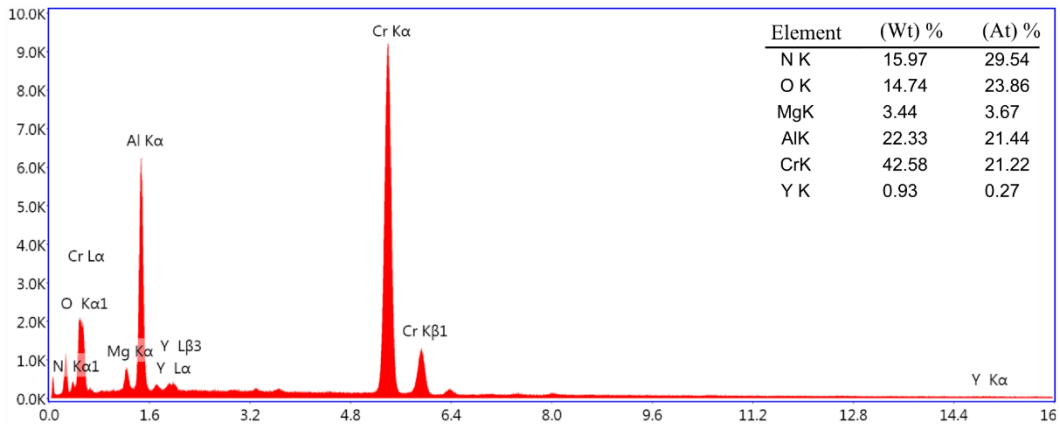
AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların EDS analiz sonuçları Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de sırasıyla verilmiştir. Aynı şartlar altında büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların EDS analizleri cam taban malzemeler üzerinde gerçekleştirilmiştir. CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların yüzeyinden alınan EDS analizlerine göre; Cr, Al, Mg, Y ve N atom miktarları Tablo 4.4’de verilmiştir. R2 deney şartlarında CrAlYN/CrYN kaplamalar içerisinde bulunan Al elementinin (%) miktarı diğer şartlara göre daha fazladır (Tablo 4.5). Bu durum kaplama kalınlığındaki artışın bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Literatürdeki çalışmalar hedef malzemelere uygulanan akım değerinin artmasının paralel olarak belirli bir orana kadar kaplama kalınlığında da artış sağladığını göstermektedir (Baran, 2007; Hovsepian, 2009).



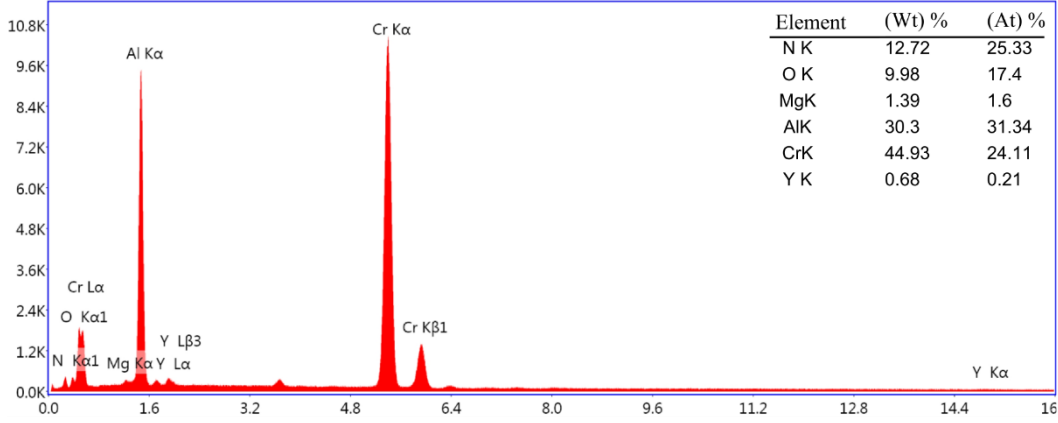
Şekil 4.26. R1 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın EDS analizi



Şekil 4.27. R2 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın EDS analizi



Şekil 4.28. R3 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın EDS analizi

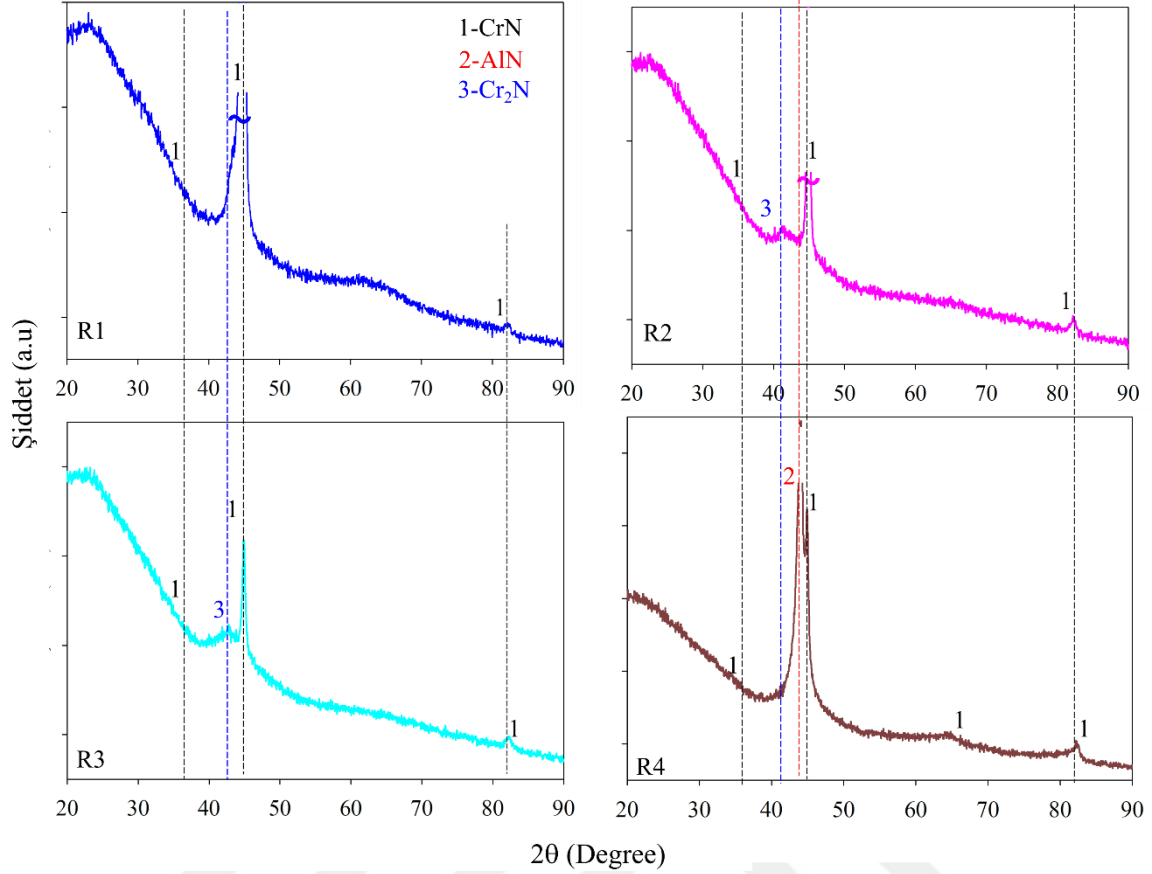


Şekil 4.29. R4 deney şartlarında cam taban malzeme üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın EDS analizi

Tablo 4.5. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların EDS analizi

Deney No	R1	R2	R3	R4	
% Atom	Cr	23.95	29.01	42.58	24.11
	Al	38.68	45.85	22.33	31.34
	Mg	1.32	1.4	3.44	1.39
	Y	1.07	1.65	0.93	0.68
	N	15.52	11.01	12.72	12.78

Cam taban üzerine R1, R2, R3 ve R4 deney şartlarında HiPIMS-PVD yöntemi ile büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların XRD analiz sonuçları Şekil 4.30'da verilmiştir. CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların faz yapısında CrN, AlN ve Cr<sub>2</sub>N fazlarının olduğu görülmektedir. XRD analizleri sonucunda; cam malzemeler üzerine büyütülen CrAlYN/CrYN kaplamalar birlikte incelendiğinde  $2\theta \approx 37^\circ$  ve  $2\theta \approx 44^\circ$ 'de CrN ve AlN fazlarının varlığının R1, R2 ve R4 deney şartlarında R3 deney şartına nazaran oldukça yüksek şiddetlerde bulunduğu tespit edilmiştir. R3 deney şartlarında Cr<sub>2</sub>N fazının varlığı da gözlenmiştir. Ma ve diğerleri (2019) çalışmalarında; Ti6Al4V taban malzemeleri üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle CrAlYN/CrN gradient kaplaması büyütmüşler ve kaplamaların yapısında yüksek şiddette CrN ve AlN fazlarının oluştuğunu belirlemişlerdir. Benzer çalışmalarda elde edilen sonuçları desteklemektedir (Hovsepiyan vd., 2010; Chen vd., 2019; Sert, 2019).

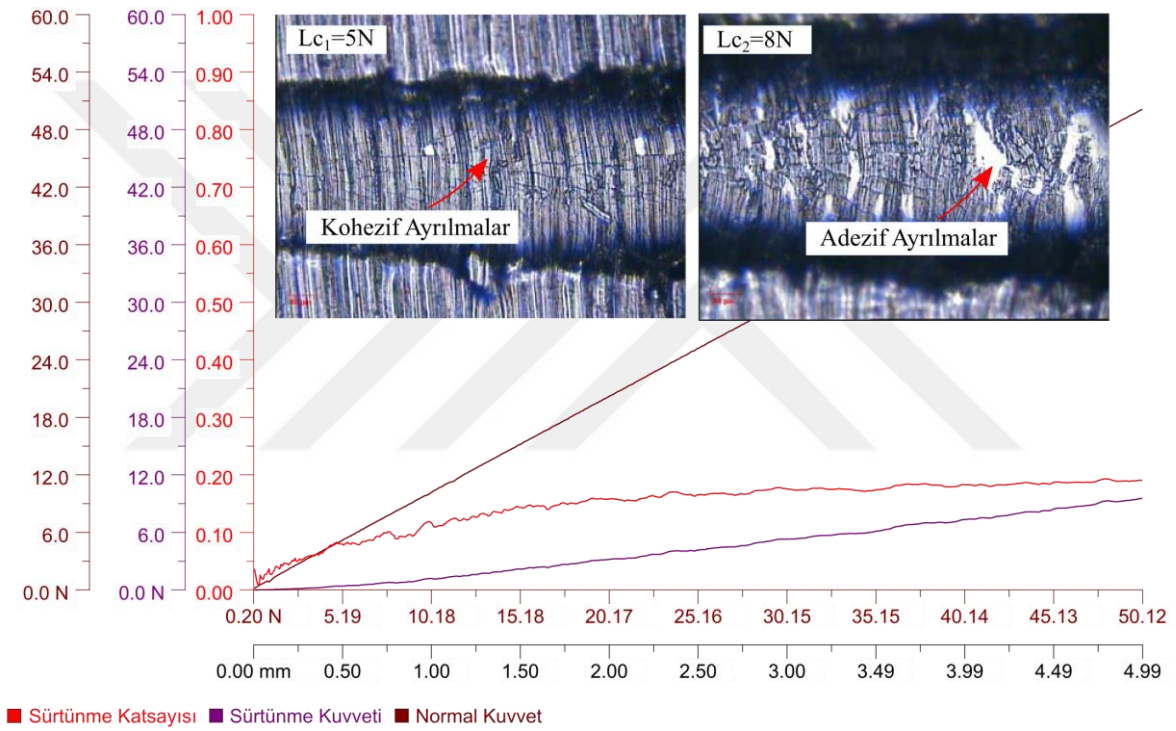


Şekil 4.30. R1, R2, R3 ve R4 deney şartlarında cam taban üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların XRD analizi

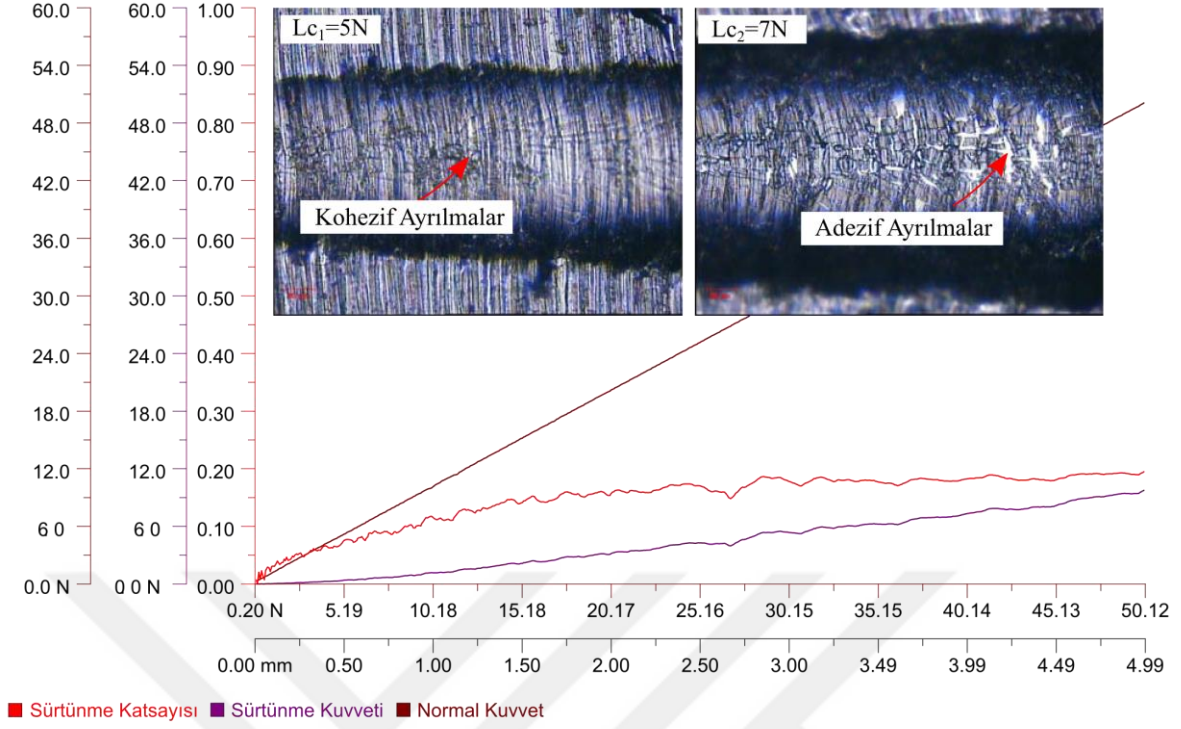
#### 4.2.2. Scratch Testi Sonuçları

Taguchi deney planına göre farklı parametre ve seviyelerde büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların AZ91 taban malzemeleri için scratch testi sonuçları Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’te verilmiştir. CrAlYN/CrYN gradient kaplamaları hasara uğratan adezyon kuvveti olarak  $Lc_2$  değeri dikkate alınmıştır. Şekil 4.35’te ise AZ91 üzerine büyütülmüş tüm CrAlYN/CrYN gradient kaplamalara ait  $Lc_2$  kuvvetinin sayısal değerlerinin grafiği verilmiştir. Her numune için 0.2 N yükmeden başlayarak 50.2 N maksimum yüklemeye kadar artan yüklemeler uygulanarak scratch testi yapılmıştır. Kohezif mukavemeti gösteren  $Lc_1$  değerlerinin tüm deney şartları için 0-5 N arasında değişen değerlerde olduğu, adeziv mukavemeti ifade eden  $Lc_2$  değerlerinin ise 5-10 N aralığında değiştiği tespit edilmiştir. scratch testi sonuçları incelendiğinde, AZ91 alaşımı üzerine büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların adeziv hasarını tanımlayan  $Lc_2$  değerinin en yüksek olduğu deney şartında kritik yük değeri  $Lc_2 \approx 8$  N olarak

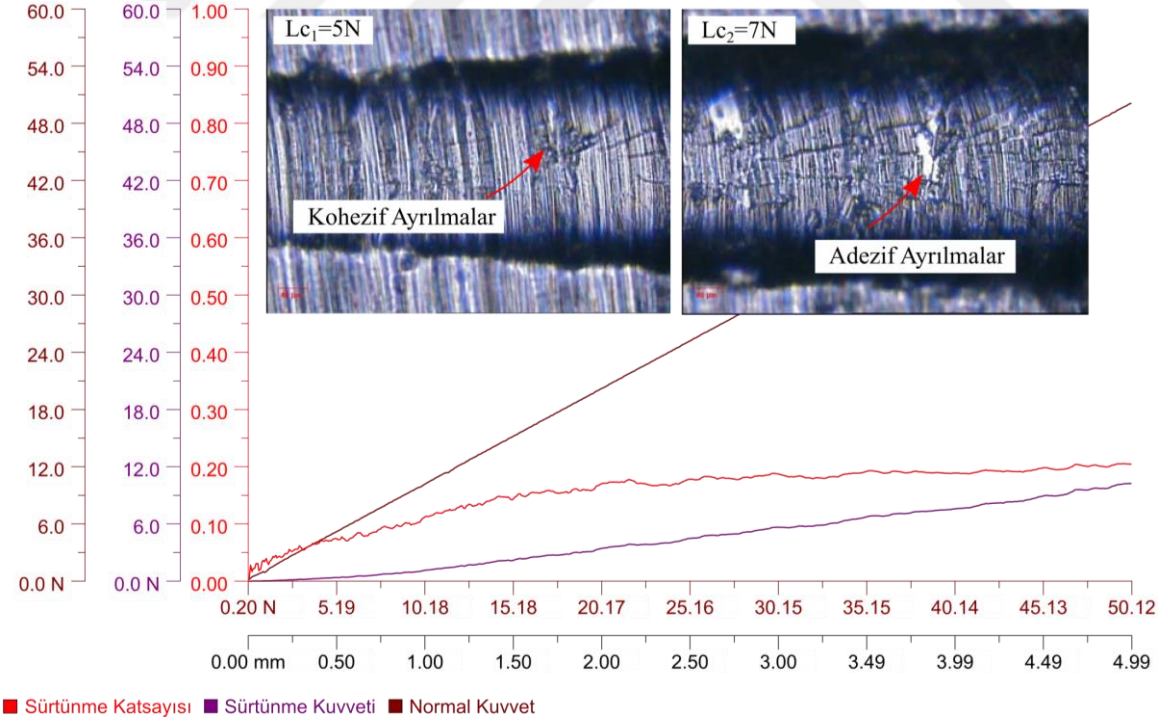
belirlenmiştir. R1 ve R4 deney şartlarında kritik yük değeri neredeyse birbirine yakın ( $Lc_2 \approx 8$  N) olarak belirlenirken, R2 ve R3 deney şartlarında ise bu değer  $Lc_2 \approx 7$  N olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar AZ91 alaşımı üzerine büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamalar ile taban malzeme arasındaki adezyon mukavemetinin oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Bu amaçla, bu tez çalışması HiPIMS-PVD yöntemi ile CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların büyütülmesi ve taban malzeme ile kaplama arasındaki mekanik uyumsuzluğun minimize edilmesi için MAO yöntemi ile MgO ara tabakasının büyütülmesi üzerine odaklanmıştır.



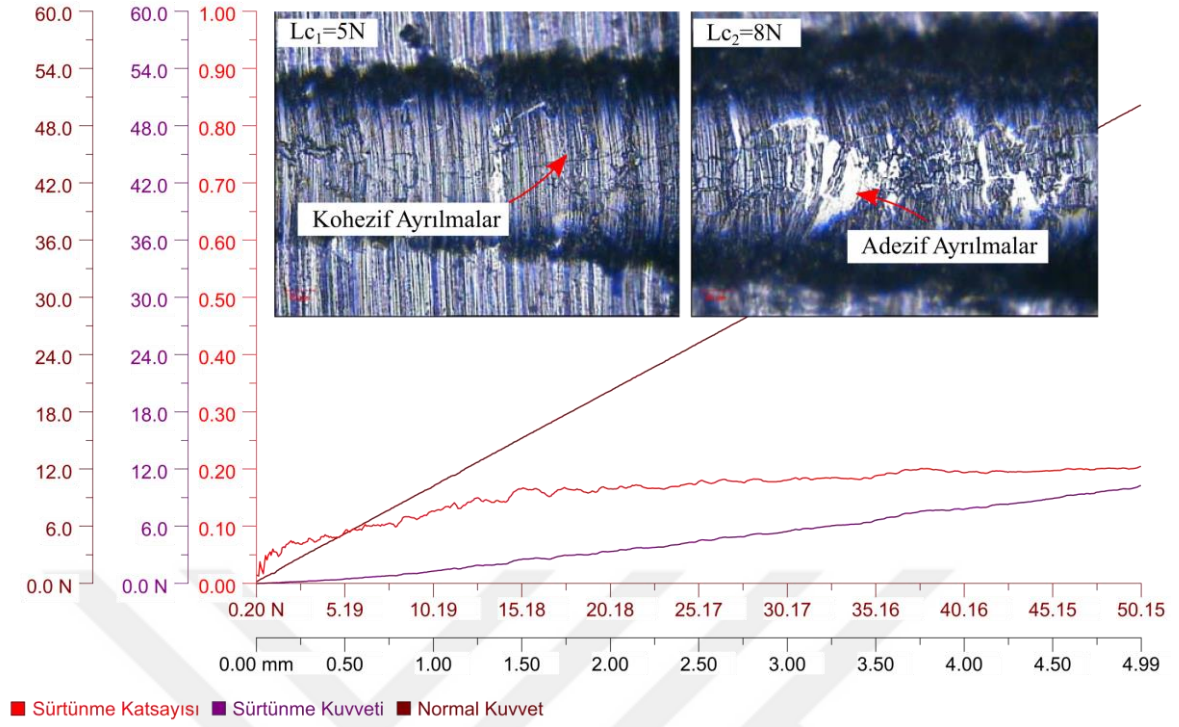
Şekil 4.31. R1 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın scratch testi grafiği



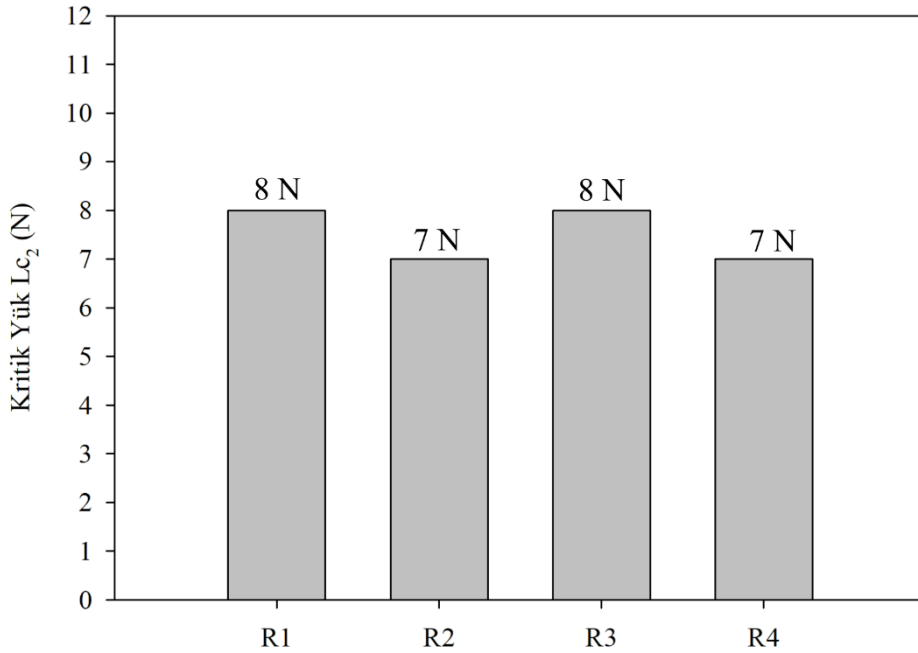
Şekil 4.32. R2 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamamanın scratch testi grafiği



Şekil 4.33. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamamanın scratch testi grafiği



Şekil 4.34. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamanın scratch testi grafiği

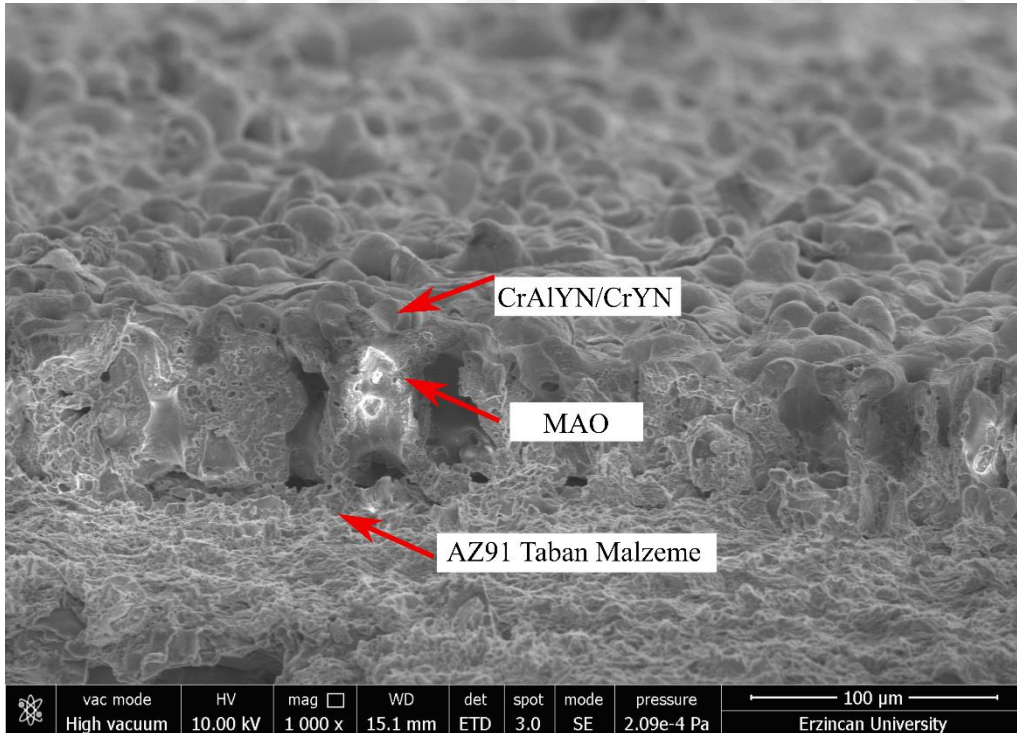


Şekil 4.35. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine HiPIMS-PVD yöntemiyle ile büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların  $L_{c2}$  kritik yük değerleri

### 4.3. HiPIMS Yöntemi ile AZ91 Alaşımı Üzerine Büyütülen Dupleks Kaplamaların Yapısal ve Adezyon Özelliklerinin Optimizasyonu

#### 4.3.1. Kaplamaların Yapısal Karakterizasyonu

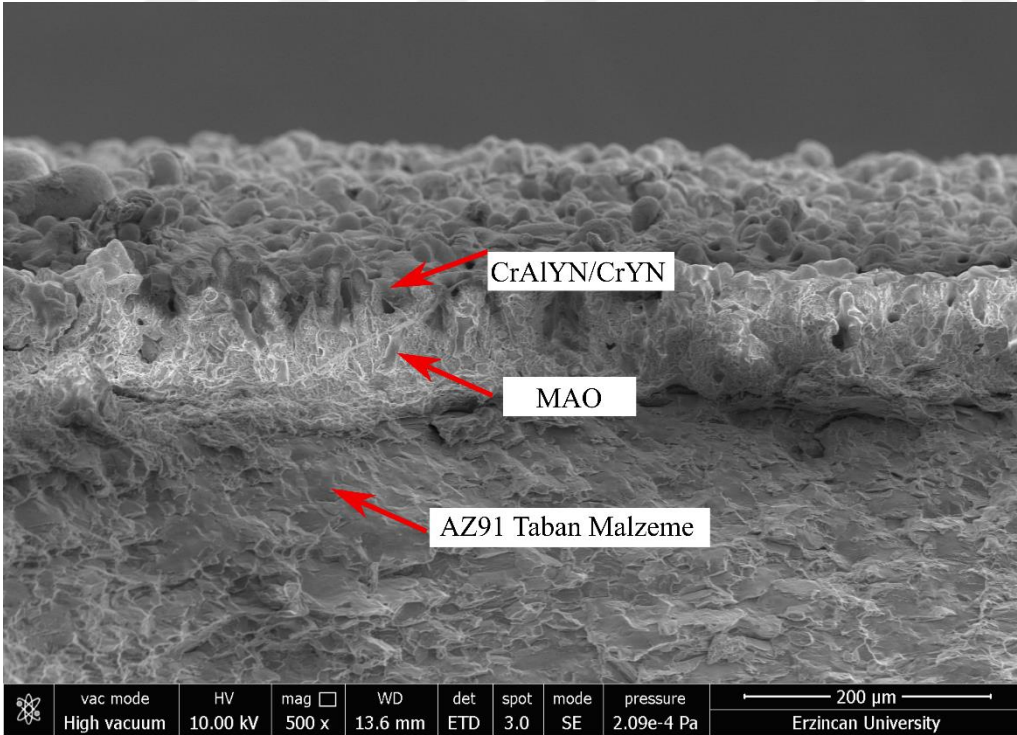
Taguchi L<sub>4</sub> deney planına göre AZ91 alaşımı üzerine MAO yöntemiyle büyütülen MgO kaplamaların scratch test sonuçlarının analizi ile optimum şartlar belirlenmiştir. Belirlenen parametrelerin seviyelerine göre AZ91 taban malzemeler üzerine MAO yöntemi ile MgO tabakaları büyütülmüştür. MAO işlemini takiben HiPIMS-PVD yöntemi ile CrAlYN/CrYN gradient kaplamaları büyütülerek dupleks yüzey işlemi gerçekleştirilmiştir. Dupleks kaplamalara ait kesit yüzeyinden alınan SEM görüntüleri ile kalınlıkları tespit edilmiştir. Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da AZ91 alaşımı üzerine büyütülmüş olan dupleks kaplamalara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.39'da gösterildiği gibi taban malzeme üzerinde MAO tabakasının olduğu ve bu tabaka üzerine dört farklı deney şartında büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların kolonsal yapıda büyüdüğü, oldukça yoğun, homojen, düzgün ve kompakt bir mikro yapıya sahip olduğu görülmüştür.



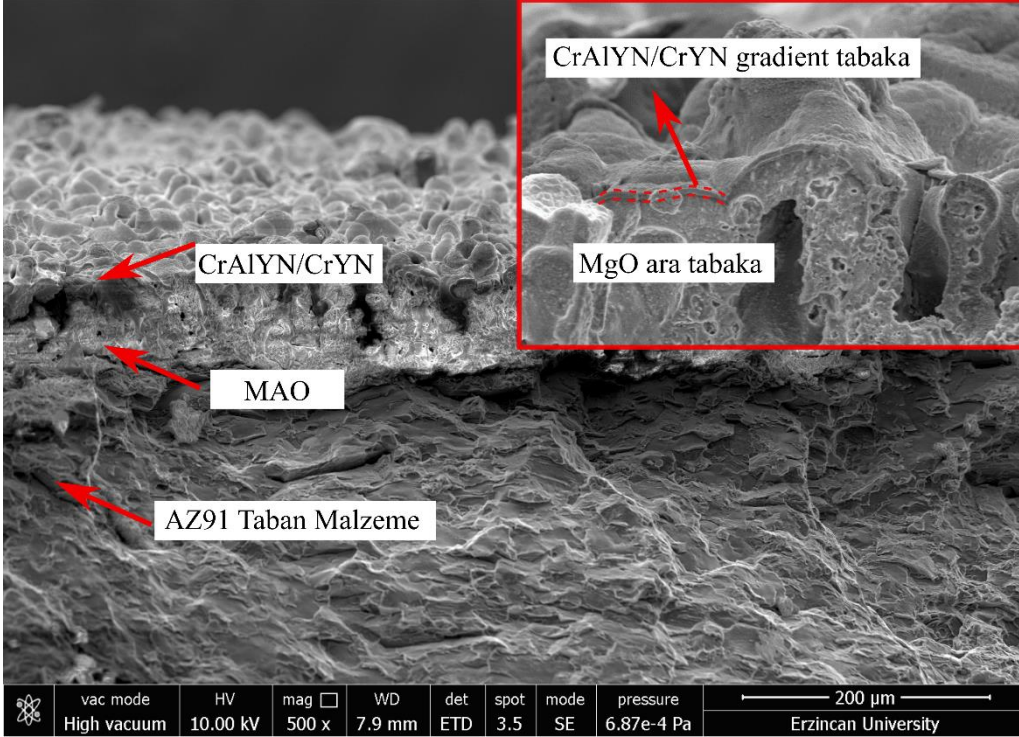
Şekil 4.36. R1 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dupleks kaplamanın kesit görüntüsü



Şekil 4.37. R2 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın kesit görüntüsü

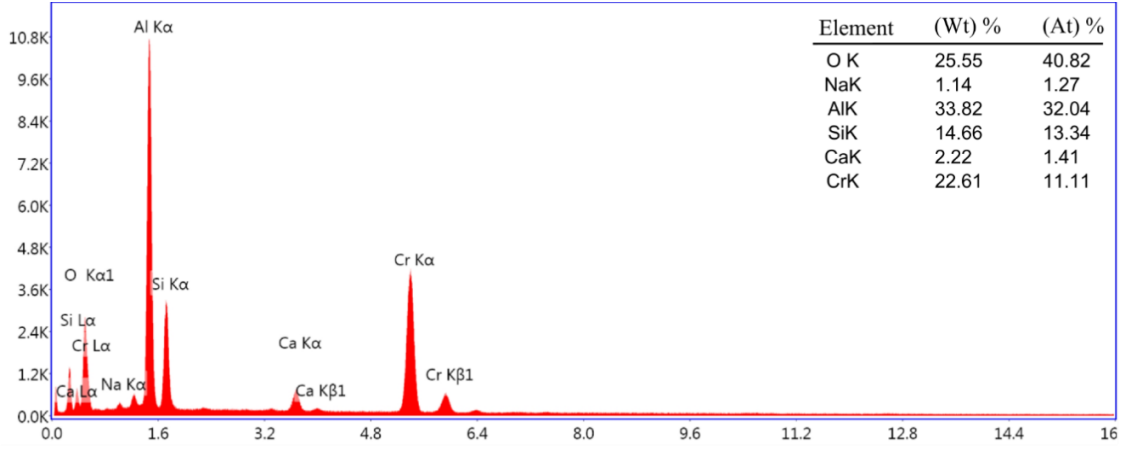


Şekil 4.38. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın kesit görüntüsü

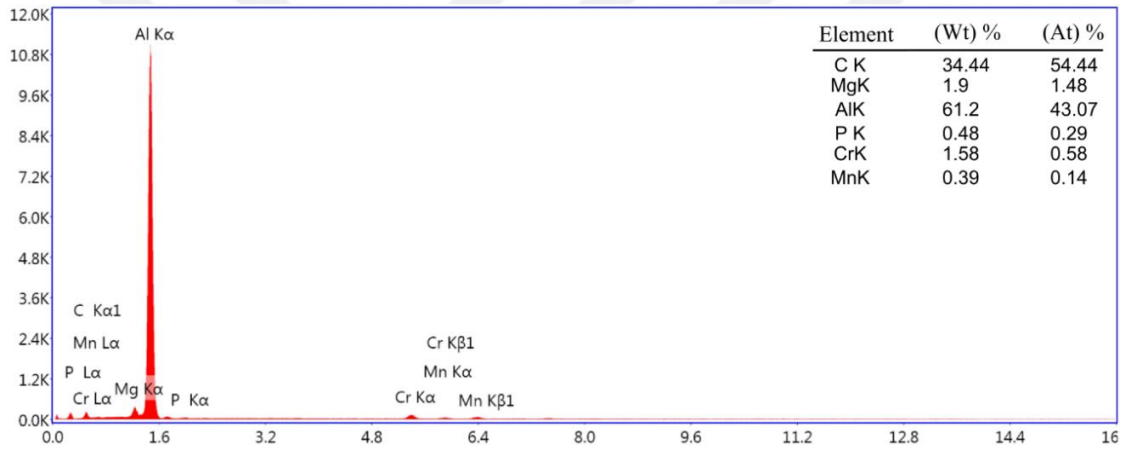


Şekil 4.39. R4 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın kesit görüntüsü

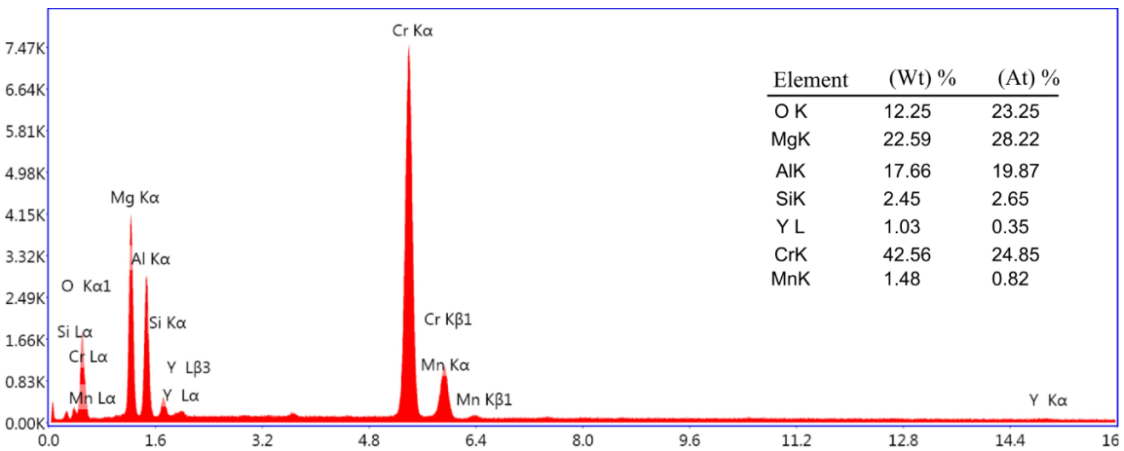
Taguchi L<sub>4</sub> deney planına göre AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamalara ait EDS analizi sonuçları Şekil 4.40, Şekil 4.41, Şekil 4.42 ve Şekil 4.43’de sırasıyla verilmiştir. R1, R2, R3 ve R4 deney şartlarında Al, Cr ve CrY hedef malzemelerinden geldiği düşünülen Al ve Cr elementinin varlığı tespit edilmiştir. R2 deney şartlarında, Al elementinin varlığı diğer deney şartlara göre daha fazladır. Şekil 4.23’de görüldüğü gibi R2 deney şartlarında en yüksek kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Bununla birlikte R2 ve R4 deney şartlarında karbon (C) elementinin varlığına rastlanılmıştır. Her iki deney şartında Al hedefe uygulanan akım değeri 1.5 A değerindedir. Akım değerinin diğer şartlara göre yüksek olması Al elementinin % miktarının arttırmasının yanında, C elementinin oluşmasına da imkân tanımıştır. R1 ve R3 deney şartlarında oluşan Si ve R3 deney şartlarında oluşan P elementinin MAO oksit tabasının büyütülmesinde kullanılan elektrolitik çözeltilerden geldiği düşünülmektedir.



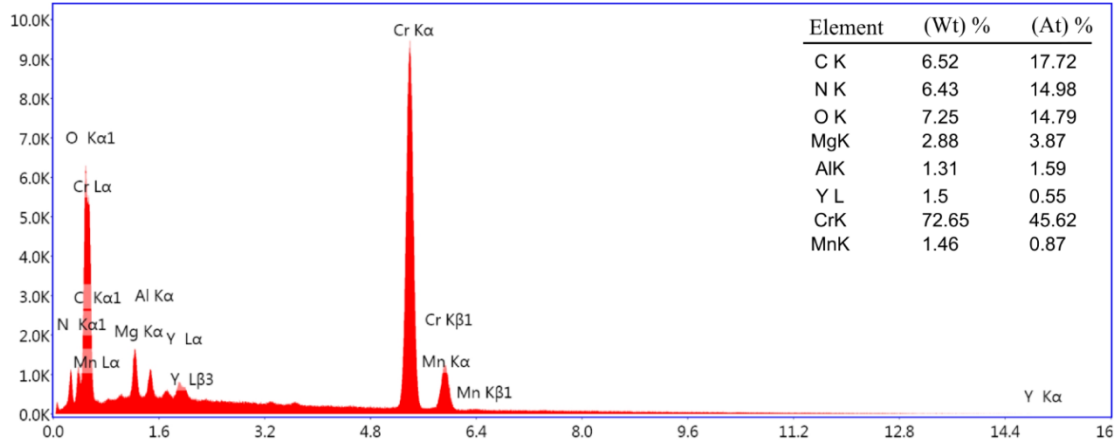
Şekil 4.40. R1 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın EDS analizi



Şekil 4.41. R2 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın EDS analizi

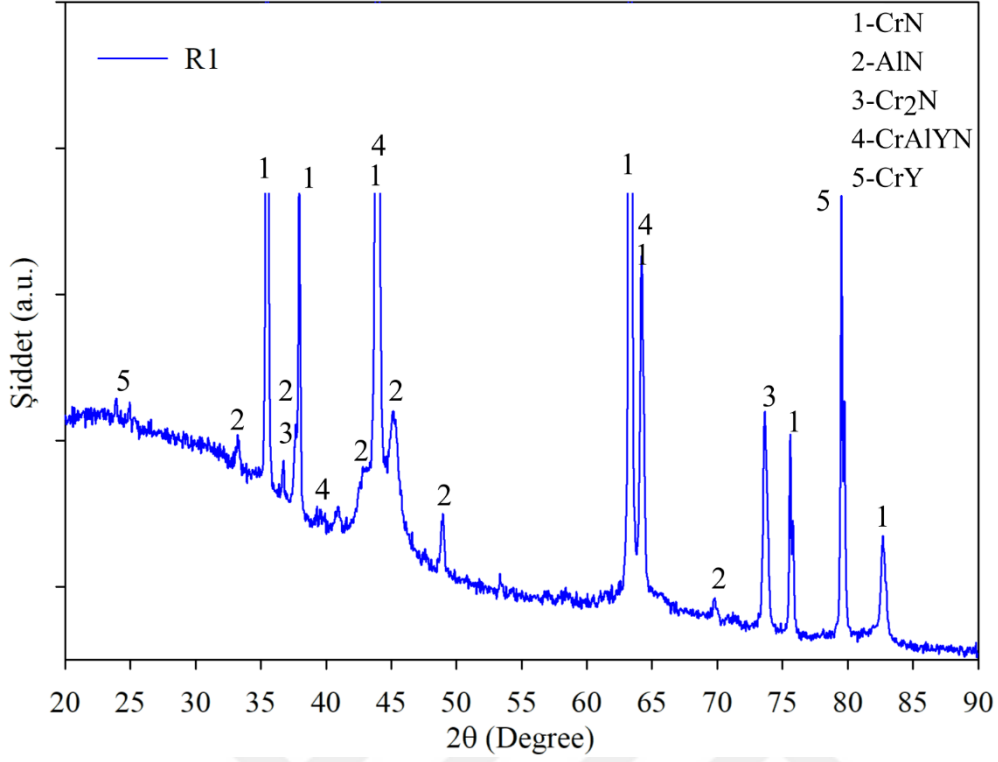


Şekil 4.42. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın EDS analizi

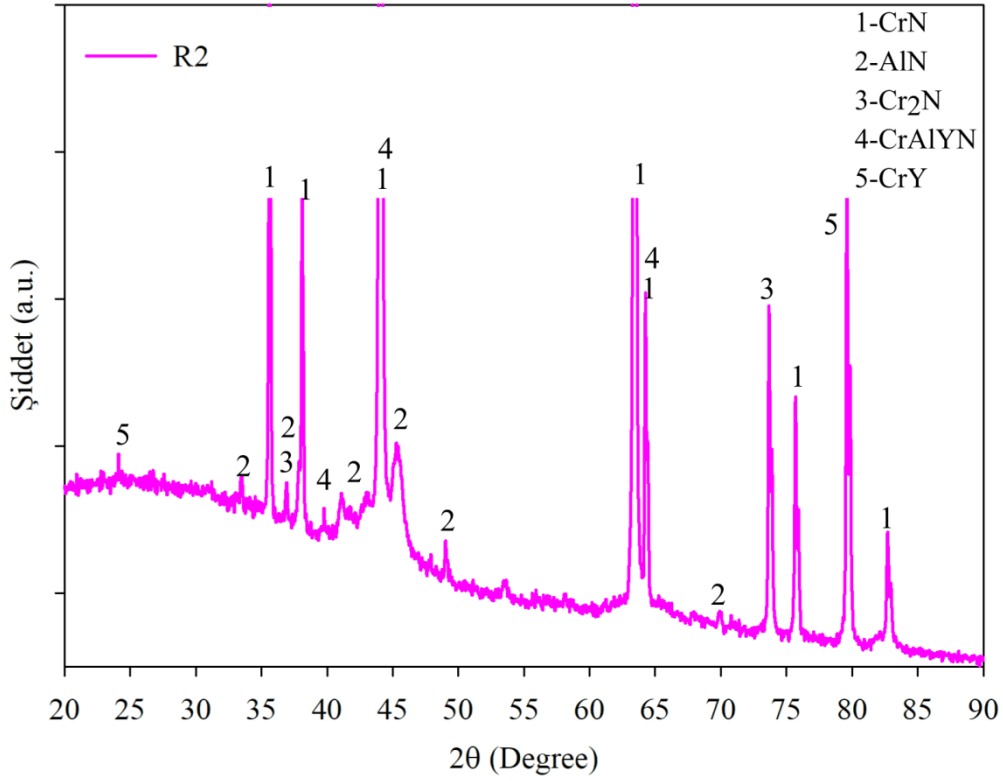


Şekil 4.43. R4 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın EDS analizi

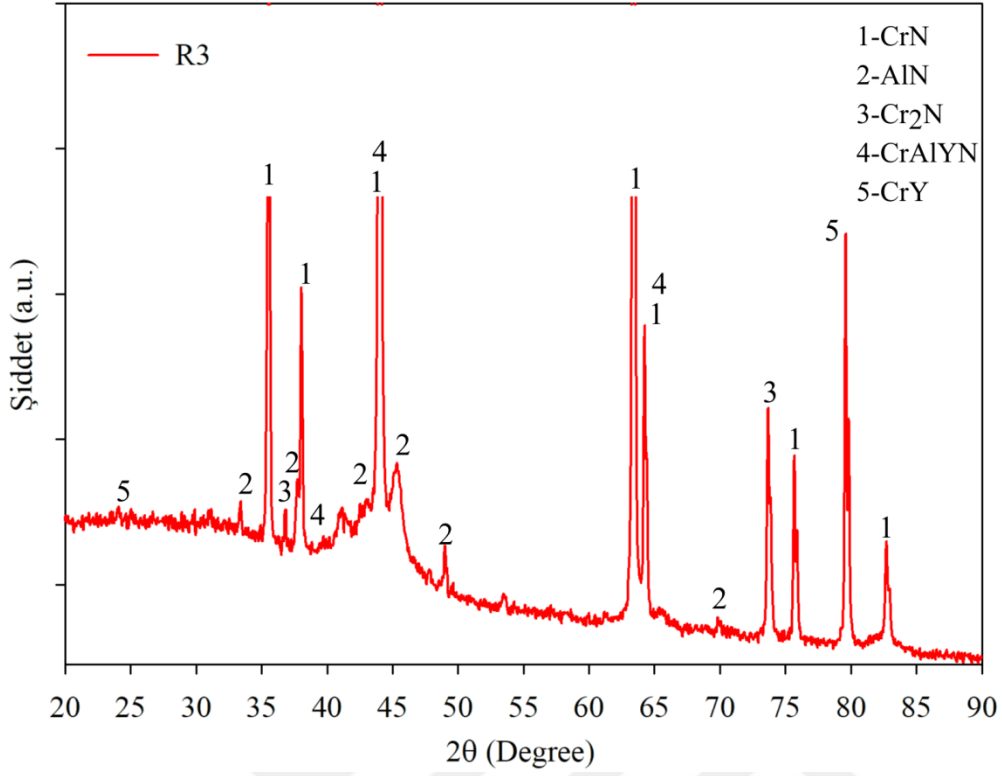
AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamaların XRD analizi 20-90° tarama aralığında, 0.1 derece tarama adımında ve 2.5 derece/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. R1, R2, R3 ve R4 deney şartlarında MAO/HiPIMS-PVD yöntemi ile büyütülen dubleks kaplamaların XRD analiz sonuçları Şekil 4.44, Şekil 4.45, Şekil 4.46 ve Şekil 4.47’de verilmiştir. XRD analizleri kaplamaların CrN, AlN, Cr<sub>2</sub>N, CrAlYN ve CrY içerdiğini göstermektedir. Analizler sonucunda R1, R2, R3 ve R4 deney şartlarında özellikle CrN şiddetinin oldukça yüksek değerde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, XRD analizi sonucunda kaplama yapısında AlN fazının oluştuğu belirlenmiştir. Myandoab (2016) çalışmasında; AlN fazının oluşumunun kaplama ortamında fazla azot bulunduğundan kaynaklandığını ifade etmiştir. Bunun sebebini ortamda bulunan fazla azotun CrN kafeslerine yerleşerek AlN’ün çözülebilen miktarını düşürdüğünü Cr miktarının fazla olması durumunda ise CrN içeriğine dâhil olmadığını ifade etmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile iyi uyum içerisindedir.



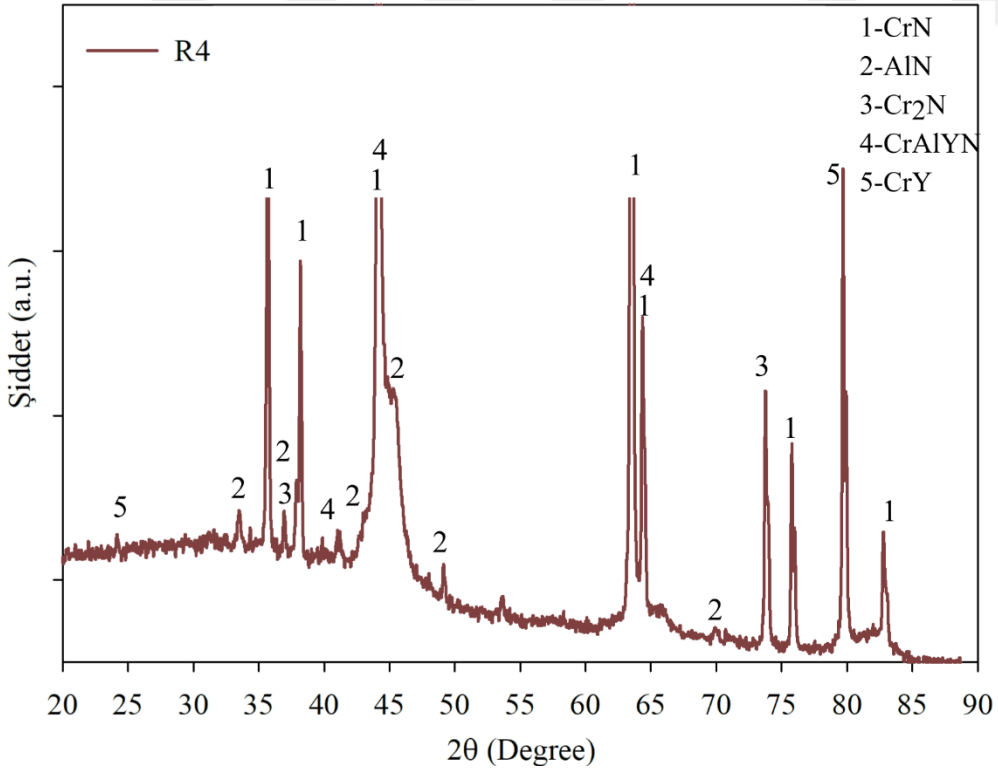
Şekil 4.44. R1 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın XRD analizi



Şekil 4.45. R2 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın XRD analizi



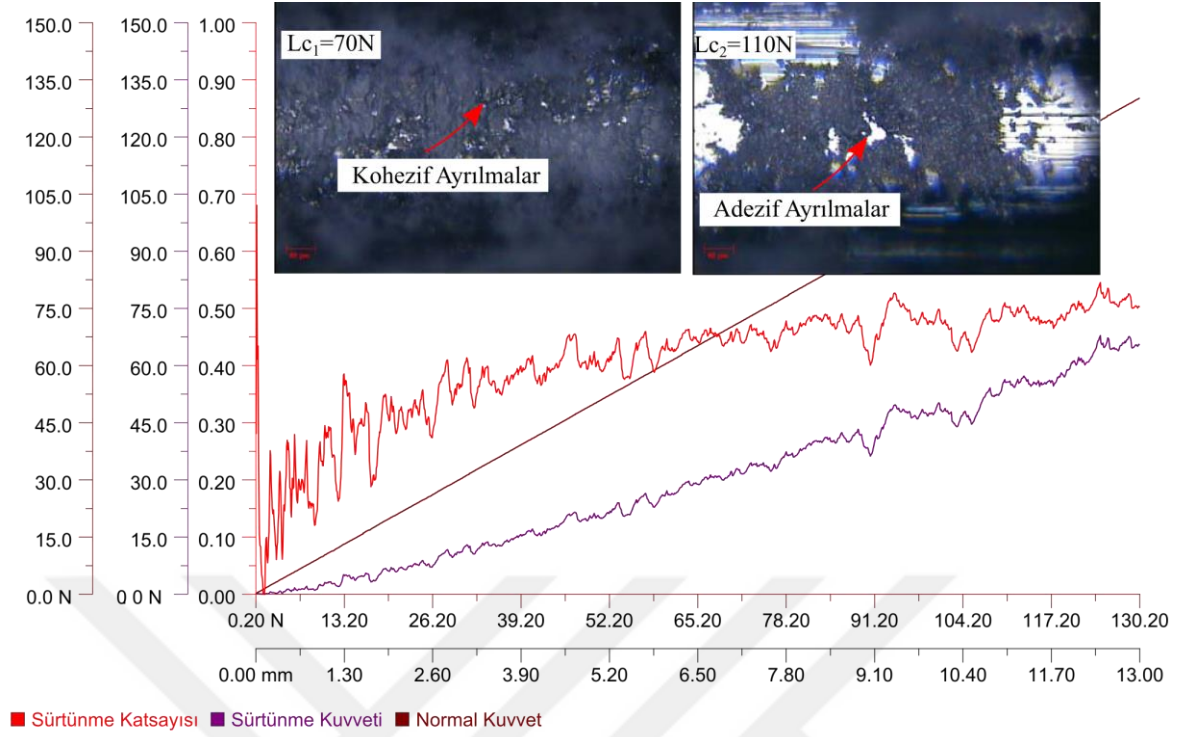
Şekil 4.46. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamamın XRD analizi



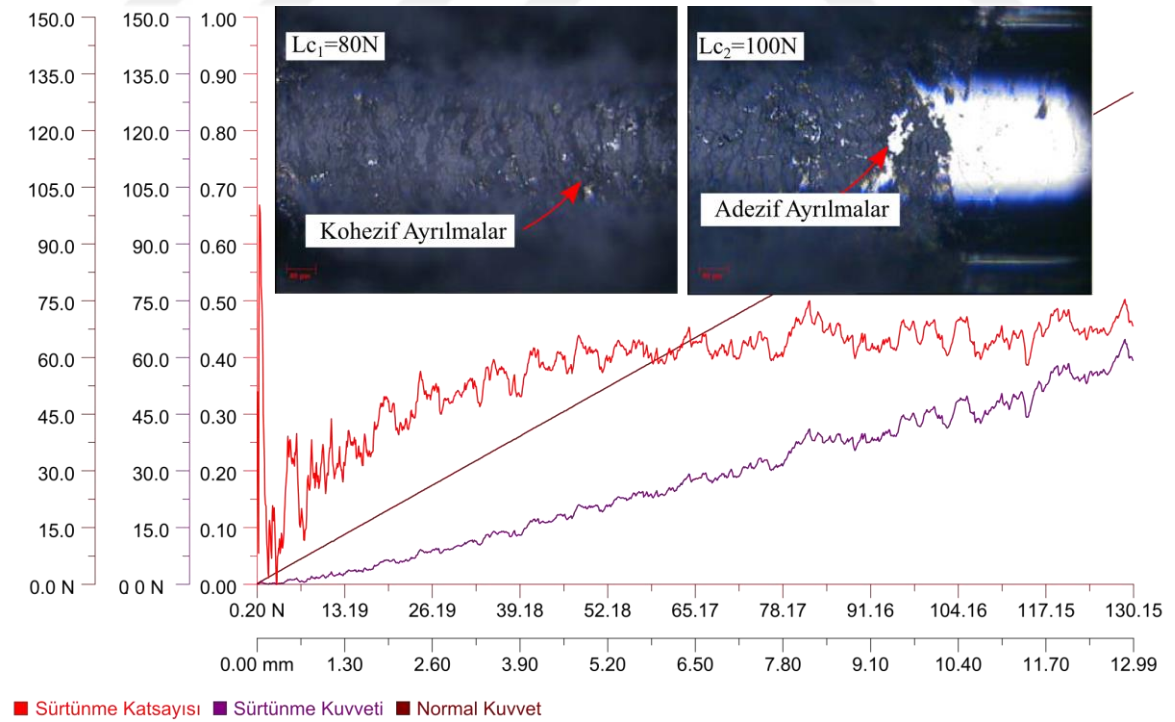
Şekil 4.47. R4 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamamın XRD analizi

### 4.3.2. Scratch Test Sonuçları

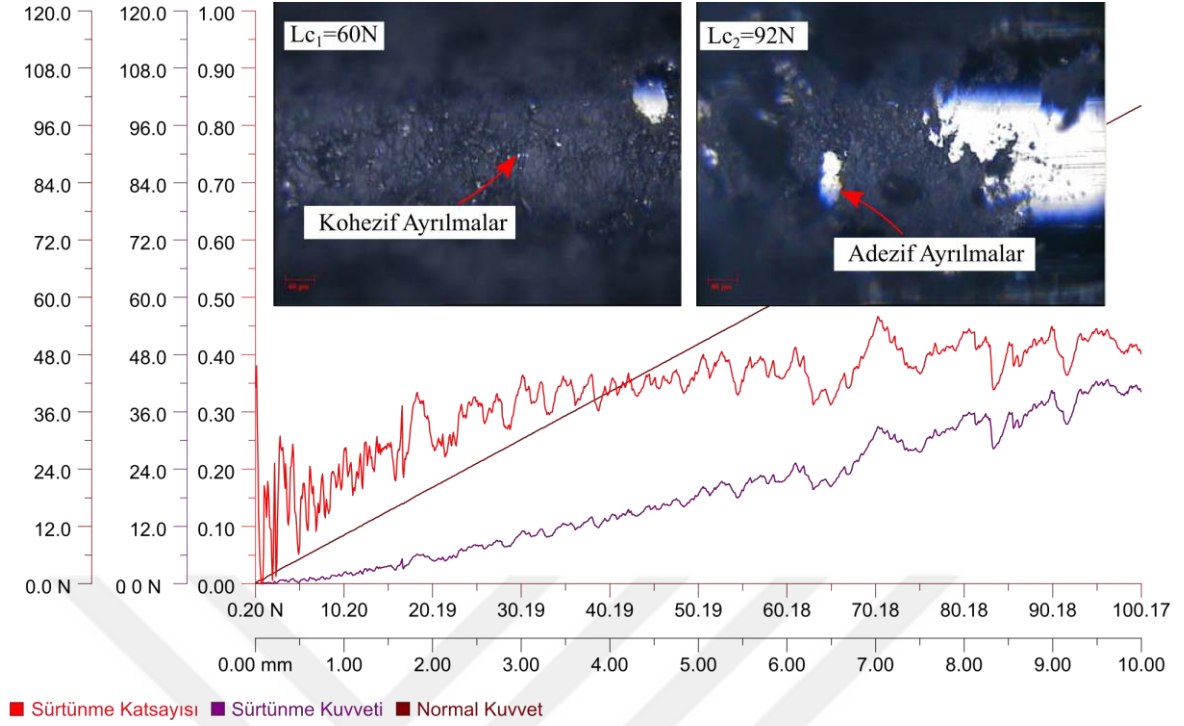
Taguchi  $L_4$  deney planına göre farklı parametre ve seviyelerde büyütülen dubleks kaplamaların AZ91 taban malzemeleri için scratch testi sonuçları Şekil 4.48, 4.49, 4.50 ve 4.51’de verilmiştir. Çalışmada dubleks kaplamaları hasara uğratan adezyon kuvveti olarak  $Lc_2$  değerleri dikkate alınmıştır. Şekil 4.52’de AZ91 taban malzemeleri üzerine büyütülmüş dubleks kaplamalara ait  $Lc_2$  kritik yük kuvvetinin sayısal değerlerinin grafiği verilmiştir. R1 ve R2 deney şartlarında 0.2 N yüklemeye başlayarak 130 N maksimum yüklemeye kadar artan yüklemeler altında scratch testi yapılmıştır (Şekil 4.48 ve Şekil 4.49). R3 ve R4 deney şartlarında ise maksimum 120 N yüklemeye kadar scratch testi uygulanmıştır. Yapılan scratch testi grafikleri incelendiğinde, AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamalar arasında  $Lc_2$  kritik yük miktarının en yüksek değerinin R1 deney şartlarında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu kritik yük değeri yaklaşık  $Lc_2 \approx 110$  N’dir. R1 deney şartlarındaki parametre seviyeleri incelendiğinde, CrY hedefe uygulanan voltajın en düşük (400 V), Al hedefine uygulanan akımın en düşük (0.5 A) ve yine sisteme verilen  $N_2$  miktarının en düşük olduğu (2.5 gr) seviyelerde olduğu gözlenmiştir (Tablo 3.4). R1 deney şartlarında, kohezif mukavemeti gösteren  $Lc_1$  değerlerinin ise  $\approx 70$  N olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte scratch testi görüntüleri incelendiğinde, 4 farklı dubleks kaplamaların çizme izi kenarlarında çatlaklar görülmektedir. Bu çatlakların gerilme çatlakları olduğu düşünülmektedir. Çizme izi içerisinde oluşan dairesel ve oldukça küçük boyutlu olan söz konusu çatlaklar konformal çatlaklar olarak değerlendirilebilir (Demirci, 2014).  $Lc_1$  kritik yükünde oluşan bu konformal çatlaklar ve gerilme çatlakları yükün artışıyla birlikte büyüyerek kaplama tabakasının AZ91 taban malzemedan ayrılmasına ve iz kenarlarında da pullanmalara neden olmuştur. Kaplama kalınlığı açısından incelendiğinde adeziv mukavemetin elde edildiği R1 deney şartlarında kaplama kalınlığının en düşük değerde ( $t \approx 0.83 \mu m$ ) olduğu görülmektedir (Şekil 4.22). HiPIMS-PVD yöntemi ile CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların büyütülmesi ve taban malzeme ile kaplama arasındaki mekanik uyumsuzluğun minimize edilmesi için MAO yöntemi ile MgO ara tabakasının büyütülmesi üzerine odaklanan bu çalışmada, elde edilen sonuçlar neticesinde AZ91 taban malzeme üzerine direkt büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamalara göre adezyon mukavemetinin yaklaşık 14 kat arttığı tespit edilmiştir.



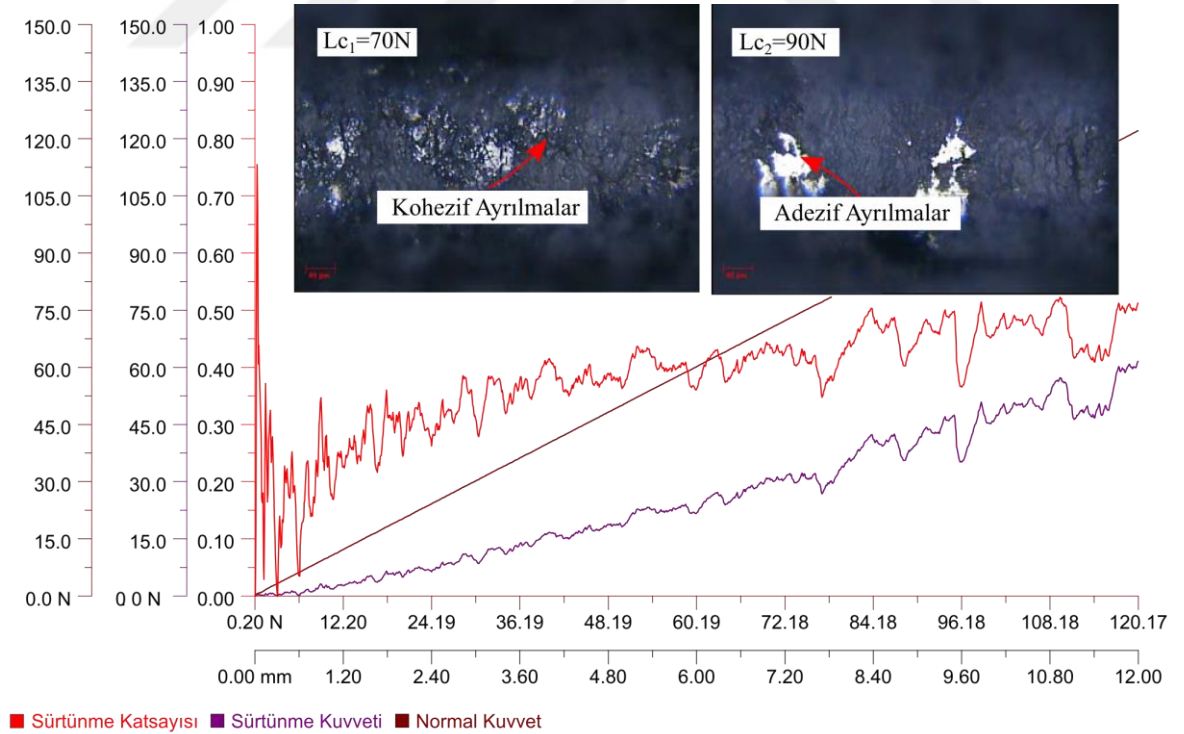
Şekil 4.48. R1 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamamın scratch testi grafiği



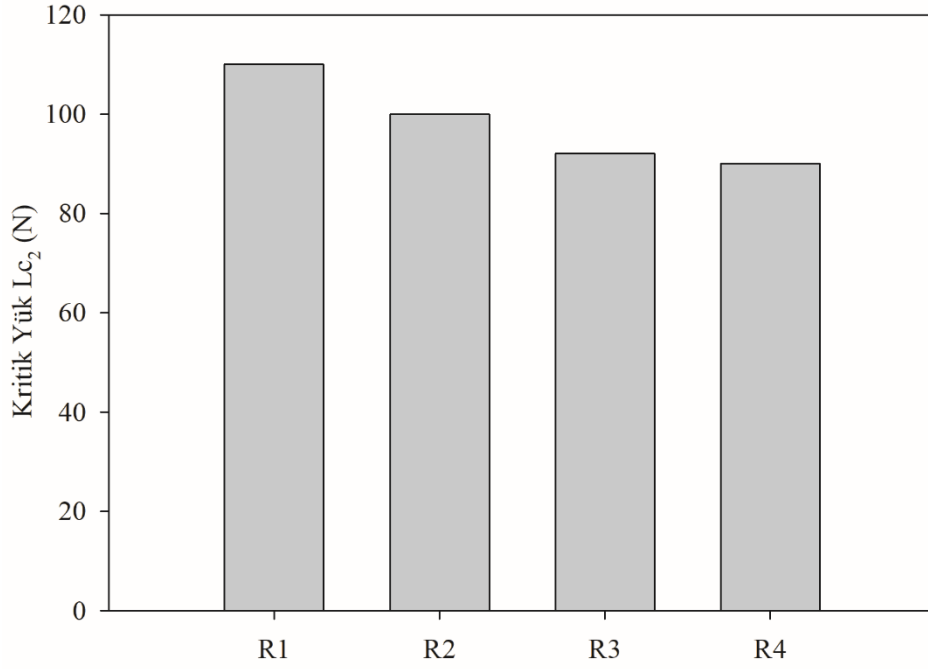
Şekil 4.49. R2 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamamın scratch testi grafiği



Şekil 4.50. R3 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın scratch testi grafiği



Şekil 4.51. R4 deney şartlarında AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamanın scratch testi grafiği

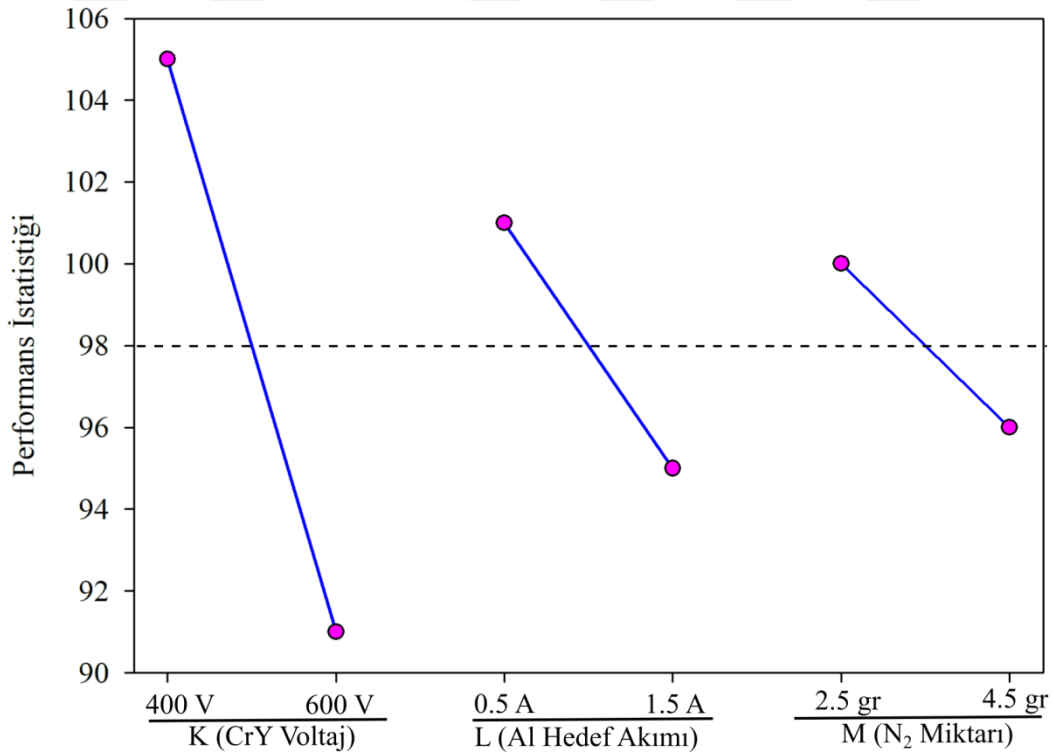


Şekil 4.52. Farklı parametre ve seviyelerde AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamaların  $L_{c2}$  kritik yük değerleri

#### 4.3.3. HiPIMS-PVD Yöntemi AZ91 alaşımı üzerine Büyütülen Dubleks Kaplamaların Çizme (Scratch) Testi Sonuçlarının Optimizasyonu

MAO işlemi sonrası CrAlYN/CrYN kaplanarak dubleks kaplama oluşturulan AZ91 alaşımının çizme (scratch) testinden elde edilen deney sonuçları Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimize edilmiştir. Bilindiği gibi magnezyum ve alaşımlarının üzerine büyütülen sert kaplamalara göre daha düşük elastisite modülüne ve sertliğe sahip olması nedeniyle ortaya çıkan taban malzeme ile kaplama arasındaki mekanik uyumsuzluk önemli bir engel teşkil etmektedir. Son yıllarda söz konusu uyumsuzluğu ortadan kaldırmak için çeşitli yüzey iyileştirme teknikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bunlardan biri de dubleks kaplama tekniğidir. CrAlYN/CrYN gradient kaplamalar ile taban malzeme arasında mekanik uyumsuzluğu gidermek amacı ile AZ91 magnezyum alaşımı üzerine MAO yöntemi ile MgO tabakası büyütülmüştür. AZ91 taban malzemeler üzerine adezyon özellikleri bakımından optimize edilen MAO işlemi sonucu büyütülen MgO tabakası ara tabaka olarak taban malzemelere uygulanmıştır. Daha sonra ara tabaka üzerine büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların adezyon özelliklerini optimize etmek için büyütülen dubleks kaplamaların üzerinde scratch testleri yapıldıktan sonra, toplanan veriler ANOVA-TM paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Optimizasyon kriteri olarak ‘daha büyük

daha iyi' performans istatistiği seçilmiştir. Parametrelerin optimizasyon kriteri üzerindeki etkilerini belirleyebilmek için literatür çalışmaları incelenmiş ve scratch testi sonuçlarına göre kaplamaların scratch testlerinde kritik yük olarak  $Lc_2$  değeri dikkate alınmıştır.  $Lc_2$  kritik yük değeri için 'daha büyük daha iyi' performans istatistikleri kullanılmıştır. Çalışmadaki amaç  $Lc_2$  değerinin en iyi olduğu deney şartları belirlemek olmuştur. Her parametrenin optimizasyon kriteri üzerindeki etkisi hesaplanmış ve performans istatistiği grafiği Şekil 4.53'de verilmiştir. 'Daha büyük daha iyi' performans istatistiğine göre grafiklerdeki maksimum noktaların sayısal değeri; ilgili parametrenin en iyi değerini, minimum noktaların sayısal değeri ise en kötü değerini gösterecek şekilde optimizasyon işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 4.53. AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamaların adezyonunu etkileyen performans istatistiği grafiği

ANOVA-TM programının çıktılarından biri olan Tablo 4.6'da gösterilen değerler incelendiğinde dubleks kaplamalar için kullanılan parametrelerden en etkin olan parametrenin K ile gösterilen 'CrY hedefe uygulanan Voltaj değeri' olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.7 ANOVA-TM paket programına ait R1, R2, R3 ve R4 deney şartlarında alınan dataların istatistiksel değerlerini göstermektedir. AZ91 taban malzeme üzerine büyütülen

dubleks kaplamaların taban malzemelere olan adezyonu değerlendirildiğinde kritik yükün ( $L_{c2}$ ) en büyük değeri için parametrelerin etkinliği sırasıyla; CrY hedefe uygulanan voltaj, Al hedefe uygulanan akım ve kaplama esnasında kullanılan  $N_2$  miktarı olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.6. Adezyon özellikleri üzerinde parametrelerin etki sıralaması

	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>
<b>Level 1</b>	105.000	101.0000	100.000
<b>Level 2</b>	91.0000	95.0000	96.0000
<b>Delta</b>	14.0000	6.0000	4.0000
<b>Rank</b>	1	2	3

Tablo 4.7. ANOVA-TM paket programına ait istatistiksel veriler

	<b>Data</b>	<b>Total</b>	<b>Mean</b>	<b>S(squares)</b>	<b>S(squares)</b>	<b>Variation</b>	<b>S(squares)</b>	<b>Variance</b>
<b>Deney No</b>	<b>n</b>	<b>t</b>	<b>m</b>	<b>Ss</b>	<b>Sr</b>	<b>St</b>	<b>Sm</b>	<b>Ve</b>
<b>1</b>	1	110.0000	110.0000	12,100.000	0.0001	0.0000	12,100.000	0.0000
<b>2</b>	1	100.0000	100.0000	10,000.000	0.0001	0.0000	10,000.000	0.0000
<b>3</b>	1	92.0000	92.0000	8,464.0000	0.0001	0.0000	8,464.0000	0.0000
<b>4</b>	1	90.0000	90.0000	8,100.0000	0.0001	0.0000	8,100.0000	0.0000
<b>All data</b>	<b>N</b>	<b>T</b>	<b>M</b>	<b>SS</b>	<b>SR</b>	<b>ST</b>	<b>SM</b>	<b>VE</b>
	4	392.0000	98.0000	38,664.000	0.0004	248.0000	38,664.00	82.6667

Tahmin edilen değer ile bulunan değer arasındaki hata için güven aralığı değerlendirilmiştir. Burada tahmini hata, teorik bulunan deney şartları ile doğrulama deneyin uygulanması ile bulunan değerler arasındaki ilişkidir. Tahmini hata için güven aralığı ANOVA-TM paket programıyla hesaplanmıştır. Taguchi Deney Tasarım Yöntemine göre optimize edilen adezyon özelliklerinin %95 güven aralığında olduğu belirlenmiştir. Doğrulama deneylerinde elde edilen performans değerleri hesaplanan güven aralığı içinde olduğu için deneysel sonuçların %5 hata seviyesinde kabul edilebilir olduğu söylenebilir. Yapılan bu çalışma literatür ile uyumludur (Demirci, 2014).

## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; sırasıyla mikro ark oksidasyon ve yüksek güçlü darbeli magnetron sıçratma (MAO/HiPIMS) yöntemleriyle dubleks kaplanmış AZ91 alaşımının yapısal özellikleri, proses parametrelerindeki değişimin kaplama yapısına etkileri ve taban malzeme ile büyütülen kaplamaların adezyon davranışı incelenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

### Mikro Ark Oksidasyon İşlemi;

- MAO yönteminin doğasından kaynaklanan mikro deşarj olayına bağlı olarak AZ91 üzerine büyütülen kaplamaların pürüzlü bir yüzeye, farklı boyutlarda mikro boşluk (gözenek) ve volkanik yapıya benzer oluşumlara sahip olduğu gözlenmiştir. Mikro gözenek boyutlarının ve yüzey üzerindeki dağılımlarının kaplama parametreleri ve seviye değerlerine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Deney 1 parametresinde (700 Hz, 500 V, A tipi çözelti) nispeten mikro boşluk sayısının daha az ve mikro boşluk çaplarının ise daha küçük olduğu belirlenmiştir.

- XRD analizleri sonucunda büyütülen kaplamalarda  $2\theta=36.39^\circ$ ,  $2\theta=38.02^\circ$ ,  $2\theta=42.98^\circ$ ,  $2\theta=62.36^\circ$ ,  $2\theta=74.71^\circ$ ,  $2\theta=78.66^\circ$ 'da MgO fazlarının varlığının Deney 2 ve Deney 4 şartlarında diğer deney şartlarına nazaran oldukça yüksek şiddetlerde bulunduğu tespit edilmiştir. Kaplama faz yapısında temel fazın MgO olduğu, ancak  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ve KOH sulu çözelti içerisindeki kimyasallardan kaynaklanan  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ve  $\text{Mg}(\text{PO}_4)$  fazlarının da oluştuğu da görülmüştür.

- AZ91 alaşımı üzerine büyütülen kaplama parametreleri ve seviye değerlerine bağlı olarak kaplama kalınlılarının da değiştiği de gözlenmiştir. En düşük ortalama kaplama kalınlığı  $\approx 26 \mu\text{m}$  olarak Deney 1 şartlarında elde edilirken, en yüksek ortalama kaplama kalınlığı  $\approx 60 \mu\text{m}$  olarak Deney 2 şartlarında elde edilmiştir.

- Büyütülen MgO kaplamaların taban malzemelere olan adezyonu değerlendirildiğinde, kritik yükün ( $Lc_2$ ) en büyük değeri için parametrelerin etkinliği sırasıyla; voltaj, çözelti tipi ve frekans olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bu performans istatistiklerine göre daha büyük daha iyi değeri için Taguchi Deney Tasarım Yönetiminin

önerdiği; frekansın 700 Hz, çözeltinin B tipi (3g/L) ve voltajın 650 V alındığı deney şartı (Deney 2) olduğu tespit edilmiştir.

- Optimizasyon ile belirlenen parametrelerin seviyelerine göre yapılan doğrulama deneylerinin sonucunda kritik yük değeri  $Lc_2 \approx 24N$  olarak belirlenmiştir.

- Büyütülen MgO kaplamaların yüzeylerinden ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri değerlendirildiğinde; en düşük yüzey pürüzlülük değerleri Deney 3 şartlarında  $R_a \approx 1.53 \mu m$  ve  $R_z \approx 11.4 \mu m$  olarak elde edilirken en yüksek yüzey pürüzlülük değerleri ise Deney 2 şartlarında  $R_a \approx 4.34 \mu m$  ve  $R_z \approx 27.8 \mu m$  olarak elde edilmiştir.

### **CrAlYN/CrYN Gradient Kaplama İşlemi;**

- Yapılan ölçümlere göre en düşük kaplama kalınlığı R1 deney şartlarında  $t \approx 0.83 \mu m$  olarak elde edilirken, en yüksek kaplama kalınlığı R2 deney şartlarında  $t \approx 1.66 \mu m$  olarak elde edilmiştir.

- Tüm deney şartlarında elde edilen kaplamaların oldukça yoğun, homojen, düzgün ve kompakt bir mikro yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.

- CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların yüzeyinden alınan EDS analizlerine göre; R2 deney şartlarında, Al elementinin (%) miktarının diğer şartlara göre daha fazla olduğu, bununla Al hedefe uygulanan akım değerinin diğer şartlara göre daha yüksek olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bu durumun kaplama kalınlığında da artış sağladığı düşünülmektedir.

- XRD analizleri sonucunda büyütülen kaplamaların faz yapısında CrN, AlN ve Cr<sub>2</sub>N fazlarının oluştuğu gözlenmiştir.  $2\theta \approx 37^\circ$  ve  $2\theta \approx 44^\circ$ ,  $2\theta$ 'de CrN ve AlN fazlarının varlığının R1, R2 ve R4 deney şartlarında R3 deney şartına nazaran oldukça yüksek şiddetlerde bulunduğu tespit edilmiştir.

- Büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların taban malzemelere olan adezyonu değerlendirildiğinde, kohezif mukavemeti gösteren  $Lc_1$  değerlerinin tüm deney şartları için 0-5 N arasında değişen değerlerde olduğu, adeziv mukavemeti ifade eden  $Lc_2$  değerlerinin ise 5-10 N aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar AZ91 alaşımı üzerine büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamalar ile taban malzeme arasındaki adezyon mukavemetinin oldukça düşük olduğunu göstermektedir.

## **Dubleks (MgO Ara Tabakası Üzerine CrAlYN/CrYN) Kaplama İşlemi;**

•Yapılan ölçümlere göre en yüksek kaplama kalınlığı taban malzeme üzerine büyütülmüş olan CrAlYN/CrYN gradient kaplamalarda olduğu gibi R2 deney şartlarında elde edilmiştir. R2 deney şartlarına göre; dubleks kaplamaların büyütülmesine etki eden parametrelerden CrY hedef malzemesine uygulanan voltaj değerinin 400 V, Al hedefe uygulanan akım değerinin 1.5 A ve sisteme verilen N<sub>2</sub> miktarının 4.5 gr olduğu seviyelerde en yüksek kalınlık tespit edilmiştir.

•SEM görüntüleri sonucunda, taban malzemelerden belirgin bir hat ile ayrılmış MAO oksit tabakasının olduğu ve bu tabaka üzerine dört farklı kaplama şartında büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamaların kolonsal yapıda büyüdüğü, oldukça yoğun, homojen, düzgün ve kompakt bir mikro yapıya sahip olduğu görülmüştür.

•XRD analizleri sonucunda, kaplamaların CrN, AlN, Cr<sub>2</sub>N, CrAlYN ve CrY içerdiği gözlenmiştir. R1, R2, R3 ve R4 deney şartlarında özellikle CrN şiddetinin oldukça yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir.

•AZ91 alaşımı üzerine büyütülen dubleks kaplamaların taban malzemelere olan adezyonu değerlendirildiğinde, kohezif mukavemeti gösteren Lc<sub>1</sub> değerlerinin tüm deney şartları için 60-80 N arasında değişen değerlerde olduğu, adeziv mukavemeti ifade eden Lc<sub>2</sub> değerlerinin ise 90-110 N aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Lc<sub>2</sub> kritik yük miktarının en yüksek değerinin (Lc<sub>2</sub>≈110 N) R1 deney şartlarında olduğu tespit edilmiştir. Bu değer CrY hedefe uygulanan voltajın en düşük (400 V), Al hedefine uygulanan akımın en düşük (0.5 A) ve yine sisteme verilen N<sub>2</sub> miktarının en düşük olduğu (2.5 gr) seviyelerde olduğu gözlenmiştir.

•Çalışmanın sonucunda, dubleks kaplamaların taban malzeme ile adezyonu değerlendirildiğinde, AZ91 taban malzeme üzerine direkt büyütülen CrAlYN/CrYN gradient kaplamalara göre adezyon mukavemetinin yaklaşık 14 kat arttığı tespit edilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Altay, M., 2012. AZ91 Magnezyum Alaşımının Mikro Ark Oksidasyon İşleminde Elektriksel Parametrelerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 55s.
- Altun, H. ve şen, S., 2005. The Effect of DC Magnetron Sputtering AlN Coating on the Corrosion Behaviour of Magnesium Alloys, Surface and Coating Technology, 197, 2-3, 193-200.
- Altun, H. ve şen, S., 2006. The Effect of PVD Coatings on the Corrosion Behaviour of AZ91 Magnesium Alloys, Materials & Design, 27, 10, 1174-1179.
- Altun, H. ve şen, S., 2007. The Effect of PVD Coatings on the Wear Behaviour of Magnesium Alloys, Materials Characterization, 58, 917-921.
- Arnell, R.D., Kelly, P.J., 1999. Recent Advances in Magnetron Sputtering, Surface and Coatings Technology, 112, 1-3, 170-176.
- Bai, A. ve Chen, Z.J., 2009. Effect of Electrolyte Additives on Anti-Corrosion Ability of Micro-Arc Oxide Coatings Formed on Magnesium Alloy AZ91D, Surface and Coatings Technology, 203, 14, 1956-1963.
- Avedesian, M.M., Baker H., 1999, ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys, Materials Park, OH, ASM International, Novelty, 350p.
- Baran, Ö., 2007. Kapalı Alan Dengelenmemiş Magnetron Sıçratma (CFUBMS) Yöntemi ile Büyütölmüş MoS<sub>2</sub>-Nb Kompozit Filmlerin Farklı Ortamlarda Tribolojik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 67s.
- Bayati, M.R., Zargar, H.R., Talimian, A., Ziaee, A., Molaei, R., 2010. Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Nano Porous Solar Absorbers Derived Via MAO/Sol-Gel Hybrid Process, Surface and Coatings Technology, 205, 7, 2483-2489.
- Brening, N., Butler, A., Hajihoseini, H., Rudolph, M., Raadu, M.A., Gudmundsson, J.T., Minea, T., Lundin, D., 2020. Optimization of HIPIMS discharges: The Selection of Pulse Power, Pulse Length, Gas Pressure, and Magnetic Field Strenght, Journal of Vacuum Science and Technology, A 38, 3, 033008.
- Bhaduri, D., Chattopadhyay, A.K., 2010. Study on the role of PVD TiN Coating in Improving the Performance of Electroplated Monolayer Superabrasive Wheel, Surface and Coatings Technology, 205, 2, 658-667.
- Biswas, B., Purandare, Y., Khan, I., Hovsepien, P.E., 2018. Effect of Sbstrate Bias Voltage on Defect Generation and their Influence on Corrosion and Tribological Properties of HIPIMS Deposited CrN/NbN Coatings, Surface and Coatings Technology, 344, 383-393.

- Biswas, B., Purandare, Y., Khan, I., Hovsepian, P.E., 2018. Effect of Chamber Pressure on Defect Generation and their Influence on Corrosion and Tribological Properties of HIPIMS Deposited CrN/NbN Coatings, Surface and Coatings Technology, 336, 84-91.
- Bobzin, K., Bagcivan, N., Immich, P., Bolz, S., Cremer, R., Leyendecker, T., 2008. Mechanical Properties and Oxidation Behaviour of (Al,Cr)N and (Al,Cr,Si)N Coatings for Cutting Tools Deposited by HPPMS, Thin Solid Films, 517, 3, 1251-1256.
- Bobzin, K., Brögelmann, T., Kruppe, N.C., Arghavani, M., Mayer, J., Weirich, T.E., 2017. Plastic Deformation Behavior of Nanostructured CrN/AlN Multilayer Coatings Deposited by Hybrid dcMS/HPPMS, 332, Surface and Coatings Technology, 253-261.
- Braun, R., Rovere, F., Mayrhofer, P.H., Leyens, C., 2010. Environmental Protection of  $\gamma$ -TiAl Based Alloy Ti-45Al-8Nb by CrAlYN Thin Films and Thermal Barrier Coatings, Intermetallics, 18, 4, 479-486.
- Braun, R., Lange, A., Hovsepian, P.E., Ehasarian, A.P., Tietema, R., Leyens, C., 2011. Oxidation Behaviour of TiAlYN/CrN and CrAlYN/CrN Nanoscale Multilayer Coatings with  $Al_2O_3$  Topcoat Deposited on  $\gamma$ -TiAl Alloys, Materials at High Temperatures, 28, 4, 324-335.
- Brown, S.D., Kuna, K.J., Van, T.B., 1971. Anodic Spark Deposition from Aqueous Solutions of  $NaAlO_2$  and  $Na_2SiO_3$ , Journal of the American Ceramic Society, 54, 8, 384-390.
- Buldum. B.B., 2013. AZ91 Magnezyum Alaşımının İşlenebilirliğinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 134s.
- Busk, R.S., 1950. Lattice parameters of magnesium alloys, Journal of Metals, 2, 1460-1464.
- Chen, X., Fan, Y., 2020. Study on Preparation, Microstructure and Properties of Micro-Arc Oxidation Ceramic Coating on AZ91 Magnesium Alloy in Phosphate Electrolyte, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 730:012029.
- Chen, X., Ou, J., Wei, Y., Huang, Z., Kang, Y., Yin, G., 2010. Effect of MgO Contents on the Mechanical Properties and Biological Performances of Bioceramics in the MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> System, J Mater Sci: Mater Med, 21, 1463-1471.
- Czerwinski, F., 2011. Magnesium Alloys-Corrosion and Surface Treatments, ISBN 978-953-307-972-1, Rijeka, 356p.
- Çağan, S.Ç., Uğurlu, M., Buldum, B.B., Sevim, İ., 2017. Magnezyum ve Alaşımlarının Savunma Sanayisi için Üretilen Araçlardaki Uygulamaları, II. Uluslararası Savunma Sanayi Sempozyumu (IDEFIS 2017) Bildiri Kitabı, 6-8 Nisan 2017, Kırıkkale, s. 395-401.

- Chen Y., Smith C., Snkar, J., 2014. Recent advances on the Development of Magnesium Alloys for Biodegradable Implants, Acta Biomaterialia, 10, 11, 4561-4573.
- Çamlıbel, B., 2017. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi Uygulanmış ZA-8 Alaşımının Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 61s.
- Çetin, O., 2019. Alüminyum Plaka Yüzeyinin Mikro Ark Oksidasyon Yöntemiyle Nano Boyutlu ZrO<sub>2</sub> Tanecik Hapsedilmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kaplanması ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 84s.
- Darband Gh. B., Aliofkhazraei M., Hamghalam P., Valizade, N., 2017. Plasma Electrolytic of Magnesium and Its Alloys: Mechanism, Properties and Applications, Journal of Magnesium and Alloys, 5, 1, 74-132.
- Danaher, S., Dudziak, T., Datta, P.K., Hasan, R., Leung, P.S., 2013. Long-Term Oxidation of Newly Developed HiPIMS and PVD Coatings with Neural Network Prediction Modelling, Corrosion Science, 69, 322-337.
- Davis J. R., 2001. Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance, ASM International, USA.
- Demirci E.E., Arslan, E., Ezirmik, K.V., Baran Ö., Totik, Y., Efeoğlu, İ., 2013. Investigation of Wear Corrosion and Tribocorrosion Properties of AZ91 Mg Alloy Coated by Micro Arc Oxidation Process in the Different Electrolyte Solutions, Thin Solid Films, 528, 15, 116–122.
- Demirci, E.E., 2014. Manyetik Sıçratma (CFUBMS) ve Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Teknikleri İle Ti6Al4v Alaşımının Dupleks Yüzey Modifikasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 213s.
- Demirci, M., Vanlı, A.S., Akdoğan, A., 2015. Savunma Sanayinde Kullanılan Magnezyum Alaşımları ve Uygulama Alanları, International Journal of Engineering Research and Development, 7, 4, 13-20.
- Ding, X., Tan, A.L.K., Zeng, X.T., Wang, C., Yue, T., Sun, C.Q., 2008. Corrosion Resistance of CrAlN and TiAlN Coating Deposited by Lateral Rotating Cathode Arc, Thin Solid Films, 516, 16, 5716-5720.
- Dominguez, S., Mrabet, S., Escobar, R., Mariscal, A., Jimenez, M.C., Justo, A., Brizuela, M., Rojas, T.C., Sanchez, J.C., 2015. Role of Y in the Oxidation Resistance of CrAlYN Coatings, Applied Surface Science, 353, 504-511.
- Dong, H., 2010. Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys, Woodhead Publishing in Materials, CRC Press, Oxford, 640p.

- Duan, H., Yan, C., Wang, F., 2007. Effect of Electrolyte Additives on Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Films Formed on Magnesium Alloy AZ91D, Electrochimica Acta, 52, 11, 3785-3793.
- Dudziak, T., Datta, P.K., Mayrhofer, P.H., Rovere, F., 2011. High Temperature Oxidation Resistance of CrAlYN-Coated Ti45Al8Nb, Oxidation of Metals, 75, 359-376.
- Durdu, S., Aytac, A., Usta, M., 2011. Characterization and Corrosion Behavior of Ceramic Coating on Magnesium by Micro-Arc Oxidation, Journal of Alloys and Compounds, 509, 34, 8601-8606.
- Ehiasarian, A.P., Wen, J.G., Petrov, I., 2007. Interface Microstructure Engineering by High Power Impulse Magnetron Sputtering for the Enhancement of Adhesion, Journal of Applied Physics, 101, 054301.
- Fang, N., Wu, Q., 2009. A Comparative Study of the Cutting Forces in High Speed Machining of Ti-6Al-4V and Inconel 718 with a Round Cutting Edge Tool, Journal of Materials Processing Technology, 209, 9, 4385-4389.
- Ferrando W.A., 1989. Review of Corrosion and Corrosion Control of Magnesium Alloys and Composites, Journal of Materials Engineering, 11, 299-313.
- Gangopadhyay, S., Acharya, R., Chattopadhyay, A.K., Paul, S., 2010. Effect of Substrate Bias Voltage on Structural and Mechanical Properties of Pulsed DC Magnetron Sputtered TiN-MoS<sub>x</sub> Composite Coatings, Vacuum, 84, 6, 843-850.
- Ghailane, A., Makha, M., Larhlimi, H., Alami, J., 2020. Design of Hard Coatings Deposited by HiPIMS and dcMS, Materials Letters, 280, 128540.
- Gray, J.E., Luan, B., 2002. Protective Coatings on Magnesium and its Alloys-A Critical Review, Journal of Alloys and Compounds, 336, 1-2, 88-113.
- Greczynski, G., Jensen, J., Hultman, L., 2010. CrN<sub>x</sub> Film Prepared by DC Magnetron Sputtering and High-Power Pulsed Magnetron Sputtering: A Comparative Study, Transactions on Plasma Science, 38, 11, 3046-3056.
- Gupta, M., Sharon, N.M.L., 2011. Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites, First Edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 265p.
- Guo, H.X., Ma, Y., Wang, J.S., Wang, Y.S., Dong, H.R., Hao, Y., 2012. Corrosion Behavior of Micro-Arc Oxidation Coating on AZ91D Magnesium alloy in NaCl Solutions with Different Concentrations, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22, 7, 1786-1793.
- Guo, H.X., An, M.Z., 2005. Growth of Ceramic Coatings on AZ91D Magnesium Alloys by Micro-Arc Oxidation in Aluminate-Fluoride Solutions and Evaluation of Corrosion Resistance, Applied Surface Science, 246, 1-3, 229-238.

- Hintermann, H.E., Adhesion, Friction and Wear of Thin Hard Coatings, Wear, 100, 1-3, 381-397.
- Hoche, H., Grob, S., Oechsner, M., 2014. Development of New PVD Coating for Magnesium Alloys with Improved Corrosion Properties, Surface and Coatings Technology, 259, A, 102-108.
- Hovsepian, P.E., Ehiasarian, A.P., Braun, R., Walker, J., Du, H., 2010. Novel CrAlYN/CrN Nanoscale Multilayer PVD Coatings Produced by the Combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/Unbalanced Magnetron Sputtering Technique for Environmental Protection of  $\gamma$ -TiAl Alloys, Surface and Coatings Technology, 204, 16-17, 2702-2708.
- Hussein, R.O., Northwood, D.O., Nie, X., 2012. The Influence of Pulse Timing and Current Code on the Microstructure and Corrosion behaviour of a Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coated AM60B Magnesium Alloy, Journal of Alloys and Compounds, 541, 15, 41-48.
- Hussein, R.O., Northwood, D.O., Nie, X., 2013. The Effect of Processing Parameters and Substrate Composition on the Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coated Magnesium Alloys, Surface and Coatings Technology, 237, 357-368.
- Hussein, R.O., 2015. Plasma Process Control for Improved PEO Coatings on Magnesium Alloys. PhD Theses, University of Windsor, Windsor, Ontario, Canada, 204 p.
- Hwang, I.J., Hwang, D.Y., Ko, Y.G., Shin, D.H., 2012. Correlation Between Current Frequency and Electrochemical Properties of Mg Alloy Coated by Micro Arc Oxidation, Surface and Coating Technology, 206, 15, 3360-3365.
- Illana, A., Mato, S., Ehiasarian, A., Purandare, Y., Lasanta, M.I., Miguel, M.T., Hovsepian, P.E., Perez-Trujillo, F.J., 2017. Substrate Finishing and Niobium Content Effects on the High-Temperature Corrosion Resistance in Steam Atmosphere of CrN/NbN Super lattice Coatings Deposited by PVD-HPPMS, Oxidation of Metals, 87, 455-467.
- Jiang, B.L., Ge, Y.F., 2013. Micro-Arc Oxidation (MAO) to Improve the Corrosion Resistance of Magnesium (Mg) Alloys, Corrosion Prevention of Magnesium Alloys, 163-196.
- Kaçar, İ., Zile, M., Öztürk, F. (2006). Havacılık Sanayinde Magnezyum Alaşımları, I. Havacılık ve Uzay Konferansı (UHUK 2006), 21-23 Eylül 2006, s.1-7.
- Kainer, K.U., 2003. Magnesium Alloys and Their Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, ISBN 3-527-30570-X, Weinheim, 1091p.
- Kala, A., 2014. Magnezyum Alaşımlarının İşlenebilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik, 77s.

- Karaahmet, O., 2013. Magnezyum AZ91 Alaşımının Değişik Sıcaklıklarda Deformasyon Kabiliyetinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 120s.
- Kılıç, D., 2013. AZ91d Magnezyum Alaşımının Mikro Ark Oksidasyonunda Elektrolite Karbon Nanotüp İlavесinin Yüzey Özelliklerine Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 65s.
- Ko, Y.G., Namgung, S., Shin, D.H., 2010. Correlation between KOH Concentration and Surface Properties of AZ91 Magnesium Alloy Coated by Plasma Electrolytic Oxidation, Surface and Coatings Technology, 205, 7, 2525-2531.
- Kuwahara, H., Al-Abdullat, Y., Ohta, M., Tsutsumi, S., Ikeuchi, K., Mazaki, N., Aizawa, T., 2000. Surface Reaction of Magnesium in Hank's Solutions, Materials Science Forum, 350-351, 349-358.
- Küçükosman, R., 2019. AZ91-Magnezyum Alaşımı Üzerine Plazma Elektrolitik Oksidasyon Yöntemi (PEO) İle Büyütülmüş Kompozit Kaplamaların Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum 82s.
- Latteman, M., Eheasarian, A.P., Bohlmark, J., Persson, P.A.O., Helmersson, U., 2006. Investigation of High Power Impulse Magnetron Sputtering Pretreated Interfaces for Adhesion Enhancement of Hard Coatings on Steel, Surface and Coatings Technology, 200, 22-23, 6495-6499.
- Li, H., Wang, Q., Zhuang, M., Wu, J., 2015. Characterization and Residual Stress Analysis of TiN/TiCN Films on AZ31 Magnesium Alloy by PVD, Vacuum, 112, 66-69.
- Liang, J., Hu, L., Hao, J., 2007. Characterization of Microarc Oxidation Coatings Formed on AM60B Magnesium Alloy in Silicate and Phosphate Electrolytes, Applied Surface Science, 253, 10, 4490-4496.
- Lv, G.H., Chen, H., Gu, W.C., Li, L., Niu, E.W., Zhang, X.H., Yang, S.Z., 2008. Effects of Currents Frequency on the Structural Characteristics and Corrosion Property of Ceramic Coatings Formed on Magnesium Alloy by PEO Technology, Journal of Materials Processing Technology, 208, 1-3, 9-13.
- Ma, D., Harvey, T.J., Wellman, R.G., Ehasarian, A.P., Hovsepian, P.E., Sugumaran, A.A., Purandare, Y.P., Wood, R.J.K., 2019. Cavitation Erosion Performance of CrAlYN/CrN Nanoscale Multilayer Coatings Deposited on Ti6Al4V by HIPIMS, Journal of Alloys and Compounds, 788, 719-728
- Makar, G.L., Kruger, J., 1993. Corrosion of Magnesium, International Materials Reviews, 38, 3, 138-153.
- Mallick, P.K., 2010. Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles, Woodhead Publishing Limited, ISBN 978-1-84569-450-0, Oxford, 376p.

- Martinez, E., Romero, J., Lousa, A., Esteve, J., 2003. Nano indentation Stress-Strain Curves as a Method for thin-Film Complete Mechanical Characterization: Application to Nano Metric CrN/Cr Multilayer Coatings, Applied Physics A, 77, 419-426.
- Matthews, A., 1985. Titanium Nitride PVD Coating Technology, Surface Engineering, 1, 2, 93-104.
- Mellor, B.G., 2006. Surface Coating for Protection against Wear, Woodhead Publishing in Materials, CRC Press, Cambridge, 171p.
- Ming-Giang, P., Guan-Xin, C., Dong-Bo, W., Sci-Chun, D., 2009. Influence of Processing Parameters on Coatings Surface Roughness of Aluminium Alloy, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19, 392-397.
- Mizutani, Y., Kim, S. J., Ichino, R., Okido, M., Anodizing of Mg Alloys in Alkaline Solutions, Surface and Coating Technology, 169-170, 2, 143-146.
- Ollendorf, H., Schneider, D., 1999. A Comparative Study of Adhesion Test Methods for Hard Coatings, Surface and Coatings Technology, 113, 1-2, 86-102.
- Özcan, M.E., 2014. Mikro Ark Oksidasyon Yöntemi İle Kaplanmış Alüminyum Alaşımının Aşınma Davranışının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 88s.
- Özden, C.R., 2015. Sıcak Haddelenmiş AZ91 Magnezyum Alaşımı Üzerine Uygulanan Akımsız Ni-P-W Kaplamanın Korozyon ve Aşınma Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 70s.
- Öztürk, F. ve Kaçar, İ., 2012. Magnezyum Alaşımları ve Kullanım Alanlarının İncelenmesi, Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 1, 1, 12-20.
- Parfenov, E.V., Yerokhin, A.L., Matthews, A., 2007. Frequency Response Studies for the Plasma Electrolytic Oxidation Process, Surface and Coatings Technology, 201, 21, 8661-8670.
- Petrov, I., Barna, P.B., Hultman, L., Greene, J.E., 2003. Microstructural Evolution during Film Growth, Journal of Vacuum Science & Technology, A 21, 5, 117-128.
- Pulugurtha, S.R., Bhat, D.G., Gordon, M.H., Shultz, J., Staia, M., Joshi, S.V., Govindarajan S., Mechanical and Tribological Properties of Compositionally Graded CrAlN Films Deposited by AC Reactive Magnetron Sputtering, Surface and Coatings Technology, 202, 4-7, 1160-1166.
- Qi, Z.B., Zhu, F.P., Wu, Z.T., Liu, B., Wang, Z.C., Peng, D.L., Wu, C.H., 2013. Influence of Yttrium Addition on Microstructure and Mechanical Properties of ZrN Coatings, Surface and Coatings Technology, 231, 102-106.

- Qi, Z. B., Wu, Z.T., Wang Z.C., 2014. Improved Hardness and Oxidation Resistance for CrAlN Hard Coatings with Y Addition by Magnetron Co-Sputtering, Surface and Coatings Technology, 259, 146-151.
- Ross, I.M., Rainforth, W.M., Seabourne, C.R., Scott, A.J., Wang, P., Mendis, B.G., Bleloch, A.L., Reinhard, C., Hovsepian, P.Eh., 2010. Electron Energy Loss Spectroscopy of Nano-Scale CrAlYN/CrN-CrAlY(O)N/Cr(O)N Multilayer Coatings Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering, Thin Solid Films, 518, 18, 5121-5127.
- Ruske F., Pflug, A., Sittinger, V., Werner, W., Szyszka, B., Christie, D.J., 2008. Reactive Deposition of Aluminium-doped Zinc Oxide Thin Films Using High Power Pulsed Magnetron Sputtering, Thin Solid Films, 516, 4472-4477.
- Sarakinos, K., Alami, J., Konstantinidis, S., 2010. High Power Pulsed Magnetron Sputtering: A Review on Scientific and Engineering State of the Art, Surface and Coatings Technology, 204, 1661-1684.
- Senf, J., Broszeit, E., 1999. Wear and Corrosion Protection of Aluminum and Magnesium Alloys Using Chromium and Chromium Nitride PVD Coatings, Advanced Engineering Materials, 1, 2, 133-137.
- Sert, F., 2019. INCONEL Üzerine Kaplanmış CrYAlN ve CrYN kaplamaların yüksek sıcaklık oksidasyon direncinin araştırılması, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 60s.
- Shi, F., 2018. Introductory Chapter: Basic Theory of Magnetron Sputtering, IntechOpen, London, UK.
- Simchen, F., Sieber, M., Kopp, A., Lampke, T., 2020. Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation- An Overview of the Process and Applications, Coatings, 10, 7, 1-19.
- Sittinger, V., Lenck, O., Vergöhl M., Szyszka B., Brauer G., 2013. Applications of HiPIMS Metal Oxides, Thin Solid Films, 548, 18-26.
- Sivapragash, M., Kumaradhas, P., Retnam, B.S.J., Joseph, X.F., Pillai U.T.S., 2016. Taguchi Based Genetic Approach for Optimizing the PVD Process Parameter for Coating ZrN on ZA91D Magnesium Alloy, Materials Design, 90, 15, 713-722.
- Sivapragash, M., Kumaradhas, P., Vettivel, S.C., Retnam B.S.J., 2018. Optimization of PVD Process Parameter for Coating AZ91D Magnesium Alloy by Taguchi Grey Approach, Journal of Magnesium and Alloys, 6, 2, 171-179.
- Sluginov, N.P., 1880, Electric Discharges in Water, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 12, 1-2.
- Stallard, J., Poulat, S., Teer D. G., 2006. The Study of the Adhesion of a TiN Coating on Steel and Titanium Alloy Substrates Using a Multi-Mode Scratch Tester, Tribology International, 39, 2, 159-166.

- Song, J., She, J., Chen, D., Pan, F., 2020. Latest Research Advances on Magnesium and Magnesium Alloys Worldwide, Journal of Magnesium and Alloys, 8, 1, 1-41.
- Swann S., 1988. Magnetron Sputtering, Physics in Technology, 19, 67-75.
- Tlili, B., Nouveau, C., Walock, M.J., Nasri, M., Ghrib, T., 2012. Effect of Layer Thickness on Thermal Properties of Multilayer Thin Films Produced by PVD, Vacuum, 86, 8, 1048-1056.
- Teer D.G., 1989. Technical note: A Magnetron Sputter Ion-Plating System, Surface and Coatings Technology, 39-40, 2, 565-572.
- Wei, F., Wei, Z., Zhang, T., Wang, F., 2017. Effect of Variations of Al Content on Microstructure and Corrosion Resistance of PEO Coatings on Mg-Al Alloys, Journal of Alloys and Compounds, 690, 195-205.
- Walker, J.C., Ross, I.M., Reinhard, C., Rainforth, W.M., Hovsepian, P.E., 2009. High Temperature Tribological Performance of CrAlYN/CrN Nanoscale Multilayer Coatings Deposited on  $\gamma$ -TiAl, Wear, 267, 5-8, 965-975.
- Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H., 2004. Thin Film Materials Technology: Sputtering of Control Compound Materials, William Andrew Inc, Norwich, USA.
- Westengen, H. ve Aune, T.K., 2006. Magnesium Casting Alloys, In Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications. Springer, 145.
- Window, B., Savvides, N., 1986. Charged Particle Fluxes from Planar Magnetron Sputtering Sources, Journal of Vacuum Science and Technology, 4, 2, 196-202.
- Wu, G., Zeng, X., Yuan, G., 2008. Growth and Corrosion of Aluminum PVD-Coating on AZ31 Magnesium Alloy, Materials Letters, 62, 28, 4325-4327.
- Xin, Y., Liu C., Huo K., Tang, G., Tian, X., Chu, P.K., 2009. Corrosion Behavior of ZrN/Zr Coated Biomedical AZ91 Magnesium Alloy, Surface and Coatings Technology, 203, 17-18, 2554-2557.
- Yang, Y. ve Wu, H., 2010. Effects of Current Frequency on the Microstructure and Wear Resistance of Ceramic Coatings Embedded with SiC Nano-Particles Produced by Micro-Arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy, Journal of Materials Science  $\delta$  Technology, 26, 10, 865-871.
- Yeh, T.S., Wu, J.M., Hu, L.J., 2008. The Properties of TiN thin Films Deposited by Pulsed Direct Current Magnetron Sputtering, Thin Solid Films, 516, 21, 7294-7298.
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S.J., 1999. Plasma Electrolysis for Surface Engineering, Surface and Coatings Technology, 122, 2-3, 73-93.

- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., 2000. Characterisation of Oxide Films Produced by Plasma Electrolytic Oxidation of a Ti-6Al-4V Alloy, Surface and Coatings Technology, 130, 2-3, 195-206.
- Yerokhin, A.L., Leyland, A., Tsotsos, C., Wilson, A.D., Nie, X., Matthews, A., 2001. Duplex Surface Treatments Combining Plasma Electrolytic Nitrocarburising and Plasma-Immersion Ion-Assisted Deposition, Surface and Coatings Technology, 142-144, 1129-1136.
- Zarka, M., Dikici, B., Niinomi, M., Ezirmik, K.V., Nakai, M., Yilmazer, H., 2021. A Systematic Study of  $\beta$ -type Ti-based PVD Coatings on Magnesium for Biomedical Application, Vacuum, 183, 109850.
- Zeng, X., Zhang, S., J, H., 1998. Development of Graded Cr-Ti-N Coatings, Surface and Coatings Technology, 102, 1-2, 108-112.
- Zeng, X., Wu, G., Yao, S., 2006. Formation by Reactive Magnetron Sputtering of TiN Coating on Ti-Implanted Magnesium Alloy, Materials Letters, 60, 17-18, 2252-2255.
- Zhang, S.F., Zhang, R.F., Li, W.K., Li, M.S., Yang, G.L., 2012. Effects of Tannic Acid on Properties of Anodic Coatings Obtained by Micro Arc Oxidation on AZ91 Magnesium Alloy, Surface and Coatings Technology, 207, 170-176.

## ÖZGEÇMİŞ

