Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 40:3 (2025) 1625-1636

Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi
Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University

Elektronik / Online ISSN : 1304 - 4915
Basılı / Printed ISSN : 1300 - 1884

Behaviour differences of Mg-based mono and multilayered thin films

Murat Akbulut*, Mehmet Karakan
Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Ataturk University, 25240, Erzurum, Türkiye

Highlights:

- Forming mono and multilayer films by only changing sputtering conditions with same elements
- Providing better corrosion properties by retarding the reaching of the corrosion solution to the substrate through multilayer architecture
- Better tribological behaviour due to better corrosion properties through multilayered structure

Keywords:

- Thin film metallic glass
- Tribology
- Adhesion
- Corrosion
- Hydrophobicity

Article Info:

Research Article
Received: 13.01.2024
Accepted: 06.01.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1418882

Acknowledgement:

This study was financially supported by the Atatürk University Scientific Research Projects Coordination Unit (BAP) [project number: FDK-2020–8550]

Correspondence:

Author: Murat Akbulut
e-mail: muratakbulut2019@gmail.com
phone: +90 506 323 0464

Graphical/Tabular Abstract

Mg and Mg-based alloys have been light engineering materials, which are favourable in applications from aviation to biomaterials. Mono-Mg-Al and multilayered-Mg-Al(M) thin films were formed by the magnetron-sputtering method and the structural, hydrophobicity, tribological, adhesion, and electrochemical properties were investigated (Figure A).

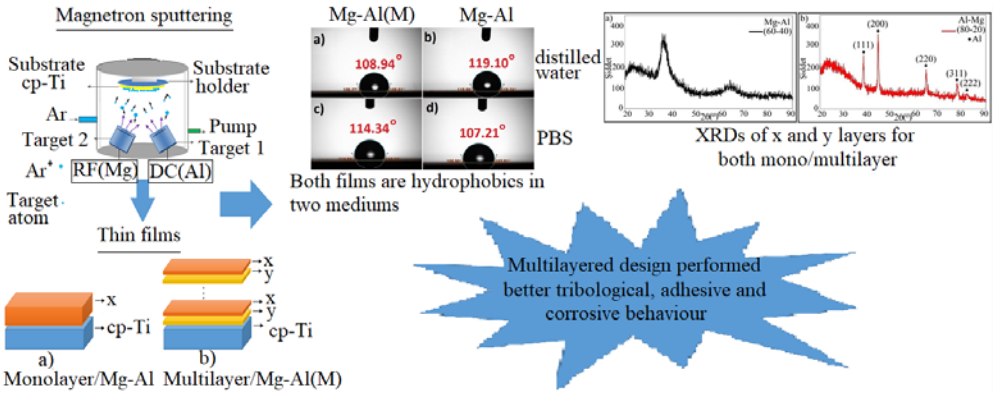


Figure A. Flow chart of the sputtering method, structural design and results of Mg-based films

Purpose:

A multilayered thin film, which has more variable properties than a monolayered one, has also been capturing attention due to the improvement of material properties. The comparison of crystalline mono (C) and multilayered (C/C) films has been focused on generally, but there is not enough amorphous-added (A/C) paper in the literature as studied in this paper. In general, multilayered films, compared to monolayered ones, are constructed with additional elements to the elements forming monolayered films. But mono and multilayered films, formed with the same elements at various sputtering powers, are not common, so they are important for investigating the property changes. The scope of this study is to explore the structural, hydrophobicity, tribological, adhesion, and electrochemical property differences of magnetron-sputtered mono-Mg-Al and multilayered-Mg-Al(M) films as a basic study for bio-applications.

Theory and Methods:

Thin films were formed by the magnetron sputtering method on cp-Ti by magnesium (Mg) and aluminium (Al) targets with radio frequency (RF) and direct current (DC) powers respectively and then SEM, XRD, XPS, tribometer, tensiometer, and three-electrode cell methods were performed for analysis. Mg-Al was coated at powers of 60 and 40 Watts for Mg and Al respectively. Mg-Al(M) was composed of two different layers; the first layer (60-40) was at 60 and 40 W for Mg and Al and the second layer (80-20) was at 80 and 20 W for Al and Mg.

Results:

When Mg-Al indicated a 10.7 N critical load for adhesion, Mg-Al(M) wasn't detected due to adherence and embedding of the film on the substrate surface. The multilayered architecture disrupted the prolonging of defects and columnar continuity, this caused retarding of the penetration of the corrosion medium and lowered corrosion potential/rate and this event affected the tribological results in the corrosive medium. Therefore, Mg-Al(M) showed a lower wear rate and friction coefficient than Mg-Al due to better corrosion behaviour.

Conclusion:

The multilayered Mg-Al(M) performed better tribological, adhesive, and corrosive properties than monolayered Mg-Al.

Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 40:3 (2025) 1625-1636

Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi
Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University

Elektronik / Online ISSN : 1304 - 4915
Basılı / Printed ISSN : 1300 - 1884

Mg esaslı tek ve çok katlı ince filmlerin davranış farklılıkları

Murat Akbulut*, Mehmet Karakan
Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 25240, Yakutiye, Erzurum, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Aynı elementler kullanılarak sadece saçtırma parametreleri değiştirilerek tek ve çok katlı filmlerin oluşturulması
- Çok katlı ile korozyon çözeltisinin tabana ulaşması geciktirilerek daha iyi korozyon sağlanması
- Çok katlı yapı sayesinde daha iyi korozyon özelliklerinden dolayı daha iyi tribolojik davranış

Makale Bilgileri
Araştırma Makalesi
Geliş: 13.01.2024
Kabul: 06.01.2025

DOI:
10.17341/gazimmfd.1418882

Anahtar Kelimeler:
İnce film metalik cam,
triboloji,
adezyon,
korozyon,
hidrofobiklik

ÖZ

Literatürdeki çalışmalarda, tek katlılarla kıyaslanan çok katlı filmler, tek katlıları oluşturan elementlere ilave elementlerle oluşturulurlar. Aynı elementlerle çeşitli sıçratma güçlerinde oluşturulmuş tek ve çok katlı filmlere nadiren rastlanılmakta, dolayısıyla özellik değişimlerini araştırmak adına önem arz etmektedirler. Genelde kristal tek ve çok katlı kıyaslamasına odaklanılmış, fakat amorf ilaveli çalışmalara yeterince rastlanılmamıştır. Mg ve Mg esaslı alaşımlar havacılıktan biyomalzemelere kadar olan uygulamalarda elverişli olan hafif mühendislik malzemeleridir. Bu çalışmanın kapsamı, biyouygulamalar için temel bir çalışma olarak magnetron sıçratmalı tek-Mg-Al ve çok katlı-Mg-Al(M) filmlerin yapısal, hidrofobiklik, tribolojik, adezyon ve elektrokimyasal özellik farklılıklarını keşfetmektir. Analizler için SEM, XRD, XPS, tribometre, tansiyometre ve üç elektrotlu hücre metotları uygulanmıştır. Mg-Al(M), PBS'de (Phosphate Buffered Saline) Mg-Al'dan daha düşük aşınma oranı ve sürtünme katsayısı göstermiştir. Mg-Al adezyon olarak 10.7 N'da hasara uğrarken, Mg-Al(M)'un kritik yükü kaplamanın taban üzerine yapışması ve gömülmesinden dolayı tespit edilememiştir. Her iki film ayrı ayrı olarak PBS ve damıtılmış su ile hidrofobiktirler. Mg-Al(M), 10 katlı yapıdan dolayı daha iyi bir korozyon potansiyeli ve özellikle yaklaşık olarak %35 daha yavaş bir korozyon hızı sergilemiştir

Behaviour differences of Mg-based mono and multilayered thin films

HIGHLIGHTS

- Forming mono and multilayer films by only changing sputtering conditions with same elements
- Providing better corrosion by retarding the reaching of the corrosion solution to the substrate by multilayer
- Better tribological behaviour due to better corrosion properties through multilayered structure

Article Info
Research Article
Received: 13.01.2024
Accepted: 06.01.2025

DOI:
10.17341/gazimmfd.1418882

Keywords:
Thin film metallic glass,
tribology,
adhesion,
corrosion,
hydrophobicity

ABSTRACT

The studies in the literature, multilayer films, compared to monolayers, are constructed with additional elements to the elements forming monolayer. The mono and multilayered films formed by same elements in various sputtering powers is rarely encountered, therefore it is important to investigate the property changes. The comparison of crystalline mono and multilayers has been focused on generally, but there is not enough amorphous-added paper. Mg and Mg-based alloys have been light engineering materials, which are favourable in applications from aviation to biomaterials. The paper's scope is to explore the structural, hydrophobicity, tribological, adhesion, and electrochemical property differences of magnetron-sputtered mono-Mg-Al and multilayered-Mg-Al(M) films as a basic study for bio-applications. For analysis, SEM, XRD, XPS, tribometer, tensiometer, and three-electrode cell methods were performed. Mg-Al(M) indicated a lower wear rate and friction coefficient than Mg-Al in the PBS (Phosphate Buffered Saline). When Mg-Al adhesively failed at 10.7 N, the critical load of Mg-Al(M) could not be detected due to adherence and embedding of coating on the substrate. Both films are hydrophobics in the PBS and distilled water separately. Mg-Al(M) performed a better corrosion potential and especially a nearly %35 slower corrosion rate, due to the 10-layered structure.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / *Corresponding Author/Authors: *muratakbulut2019@gmail.com, mkarakan@atauni.edu.tr / Tel: +90 506 323 0464

1. Giriş (Introduction)

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan ve 1.74 gr/cm3 yoğunluğuyla oldukça hafif bir metal olan Mg, sırayla alüminyum ve çelikten 1.6 ve 4.5 kat daha düşük yoğunluktadır. Mg insan metabolizması için gerekli bir elementtir, kemik dokusunda doğal olarak bulunur ve seramiklerden daha fazla kırılma tokluğuna sahiptir. Ayrıca sürekli olarak kullanılan metal esaslı implantlara göre vücut kemiğine daha yakın elastiklik modülü ve basma akma dayanımına sahiptir [1]. Vücut ortamında kullanılan biyomalzemelerin biyouyumluluk (sitotoksisite, antibakteriyel v.b.) özellikleriyle ilgili çeşitli araştırmalar yapılmıştır ve çalışmalar hala devam etmektedir. Bunun yanısıra, malzemenin eklem gibi vücutta çalıştığı yere bağlı olarak aşınma, sürtünme ve kimyasal etkileşimlere maruz kalma durumu da sözkonusudur. Bu vesileyle, bu çalışmada, kaplanan numunelerin tribolojik, korozif ve adezif özellikleri üzerine odaklanılmıştır.

Metalik cam, kristalleşmeye maruz kalmamak için 105-106 K/s civarında soğuma hızlarına ihtiyaç duyan [3], hızlı katılaşma ile amorf bir yapıya dönüştürülen metalik alaşımlı bir sıvıdır [2]. Kristal kusurları ve taneli yapısı olmadığı için kimyasal ve yapısal homojenliğe sahiptir. Bu ise kristal muadillerine kıyasla mekanik, manyetik, korozyon ve cam oluşturma kabiliyeti gibi özelliklerde üstünlük sağlar. Bulk (kütle) metalik camların aksine, ince film metalik camlar (TFMGs) bazı avantajlara sahiptirler; bunlar daha dengelidirler, aşırı doymuş karışmayan elementlerin karışımına izin verirler, yüksek soğutma hızına ihtiyaç olmadan doğal olarak biriktirilirler, cam oluşturma kabiliyetini geliştirirler ve geniş bir kompozisyon aralığına imkân verirler. Bu olumlu yönlerinden dolayı ince film amorf (A) yapıların üzerinde yoğunlaşmaya değerdir. Bunun yanı sıra, tek katlı yapıdan daha değişik özelliklere sahip olan çok katlı ince filmler, malzeme özelliklerini geliştirmek adına ilgi çekmektedirler. Kristal (C) tek ve çok katlı yapıların özelliklerinin kıyaslanması adına birçok çalışma mevcuttur, ancak amorf/amorf (A/A) veya amorf/kristal (A/C) şeklinde yapılar içeren araştırmalara fazla rastlanılmamıştır. Çok katlı yapılar oluşturulurken genelde katmanların kompozisyonları farklı elementlerle oluşturulmaktadırlar. Ancak bu çalışmada olduğu gibi, katmanların aynı elementler kullanılarak sadece biriktirme parametrelerinin değiştirilmesiyle elde edilmesi farklı bir durumdur.

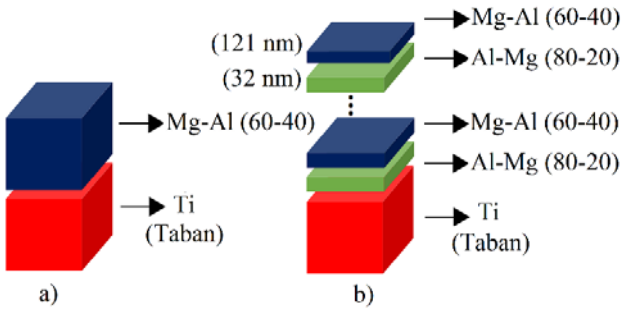
Literatür bilgisine göre, B. Subramanian vd. 316L paslanmaz çelik taban malzemeye kıyasla, üzerine kaplanan amorf Ti40Cu36Pd14Zr10 TFMG kaplamanın, kristal kusurlarının olmaması ve kimyasal homojenlik sayesinde korozyon direncini artırdığını iddia etmişlerdir [10]. J.J. Lai vd. saf Ti taban malzeme üzerine kapladıkları Ta57Ti17Zr15Si11 ve Ta75Ti10Zr8Si7 amorf TFMG kaplamaların korozyon hızlarının, saf Ti taban malzemeden daha düşük olduğunu rapor etmişlerdir [11]. Q. Zhou vd. ayrı ayrı Zr60Cu40 ve Zr61Cu17.5Ni10Al7.5Si4 tek katlı yapılar ile Zr60Cu40/Zr61Cu17.5Ni10Al7.5Si4 çok katlı yapının kıyaslanmasında elde ettikleri sonuçlarda, çok katlı yapıdaki farklı arayüzeylerin (hetero-interfaces) varlığından dolayı sertliğin, yani plastik deformasyon direncinin arttığını, dolayısıyla bu durumun tek katlılara kıyasla sürtünmeyi azaltıp aşınma miktarını düşürdüğünü belirtmişlerdir [24]. S.Y. Kuan vd., tek katlı ZrCuTi ve PdCuSi yapıları ile çok katlı ZrCuTi/PdCuSi (A/A) ince filmlerinin kıyaslanmasında, çok katlı yapının plastik deformasyona karşı direnci artırdığını rapor etmişlerdir [16]. Z.X. Liu vd. [17] tek katlı VN ile çok katlı VN/C (C/C) için ve F. Cai vd. [18] ise tek katlı ZrN ile çok katlı ZrN/Zr (C/C) için yaptıkları kıyaslamalarda, çok katlı yapıların, kolonsal büyüme ve korozyon kanallarını engellediğini ve böylece korozyon çözeltisinin nüfuziyetini baskılayarak tribo-korozyonu geliştirdiğini rapor etmişlerdir. Benzer şekilde B. Xia vd. tek katlı CrAlN ve çok katlı CrAlN/Cr (C/C) yapılarının kıyaslanmasında, çok katlı yapının tribolojik şartlarda agresif korozyon çözeltisini etkili bir şekilde geciktirdiğini ve ayrıca dislokasyon oluşumunu ve yayılmasını engelleyerek aşınma direncini artırdığını belirtmişlerdir [19]. W. Xie vd. AlN ve Al/AlN [28] yapıları için, Y. Zhao vd. DLC ve DLC/CrN [33] yapıları için, S.P. Mani vd. CrN, CrAlN ve CrN/CrAlN [37] yapıları için yaptıkları çalışmalarda, çok katlı yapıların kolonsal büyümeyi ve çatlak yayılmasını baskıladığı için korozyon hızını tek katlılardan daha fazla düşürdüğünü belirtmişlerdir. Literatürdeki bu veriler doğrultusunda, çok katlı yapıların plastik deformasyon direncini artırarak tribolojik özellikler üzerinde olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir. Ayrıca katmanlı bir yapının korozyon çözeltisini geciktirerek korozyon hızını düşürdüğü, amorf yapıların ise kristal kusurlara sahip olmadıkları için korozyona olumlu katkı yaptıkları anlaşılmıştır. Bu veriler, çok katlılık ve amorfluk parametrelerinin, ince filmlerle yapılacak yüzey modifikasyonlarında üzerinde odaklanılması gereken konular olduğunu ortaya çıkarmıştır. Dolayısıyla yapılan bu çalışmada, çok katlı yapılar oluşturulup bu yapıların amorf ağırlıklı olmasına karar verilmiştir. Ayrıca Al-oksitlerin tribolojik özelliklere katkı yapacağı düşünülerek çok katlı yapıdaki ikinci tabakada Al oranı yüksek tutulmuş ve Al matrisli film oluşturulmuştur. Ayrıca literatürde, sıçratma ile elde edilmiş ikili tek katmanlı MgAl çalışmasına rastlanılmamıştır. Fakat üçlü MgAlAg yapıyla ilgili olarak optoelektrik [4], elektriksel direnç [5,7], optik yansıma [6,7] ve mekanik [6] konuları çalışılmıştır. Bu vesileyle, Mg ve Al'dan oluşturulmuş tek (A) ve çok katlı (A/C) yapıların davranışsal farklılıklarını keşfetmek adına mikro yapı, aşınma, adezyon, korozyon, pürüzlülük ve temas açısı özelliklerine odaklanılmıştır.

2. Materyal ve Metotlar (Material and Methods)

2.1. Film Biriktirme ve Karakterizasyon (Film Deposition and Characterisation)

İnce filmler, Vaksis (Vaksis Ar-Ge ve Mühendislik, Türkiye) cihazı kullanılarak magnetron sıçratma tekniği ile oluşturulmuştur. Taban malzeme olarak Sınıf 2 ticari saf titanyum (cp-Ti) (20x20x5 mm3) (Optosense LLC., Amerika Birleşik Devletleri) ve slayt camlar kullanılmıştır. cp-Ti'lar ile eş zamanlı olarak kaplanan slayt camlar, yapısal analizlerde ve kalınlık ölçümlerinde kullanılmıştır. cp-Ti'lar en son 2000'lik SiC zımparalarla zımparalanmış ve etanolle temizlenmiştir. Her ikisi de % 99 saflıktaki magnezyum (Mg) (Ø 50 mm) ve alüminyum (Al) (Ø 50 mm) hedef malzemeler (Nanografi Nano Teknoloji A.Ş., Türkiye), aynı sırayla radyo frekansı (RF) ve doğru akım (DC) güç kaynaklarına bağlanmışlardır. Kaplamaya başlamadan önce, hedeflerin yüzeylerindeki oksit ve kontaminasyonları gidermek için en az 5 dakika 40 W (Watt) argon gazında sıçratma işlemi yapılmıştır. Vakum odası basıncı, sıçratma işlemi öncesinde 5x10-4 Pa değerine düşürülmüştür. Mg-Al kaplaması, Mg için 60 W, Al için 40 W güç değerlerinde 180 dakika süreyle oluşturulmuştur. Mg-Al(M) ise iki farklı tabakadan oluşmuştur. İlk tabaka tek katlının kompozisyonu olan (60-40) tabakasıdır. Mg için 60 W, Al için 40 W değerlerinde 20 dakika süreyle oluşturulmuştur. İkinci tabaka (80-20) tabakasıdır. Al için 80 W ve Mg için 20 W değerlerinde 5 dakika süreyle oluşturulmuştur. 10 tabakalı çok katlı yapı toplamda 125 dakika süreyle oluşturulmuş, en alt tabakası (80-20) tabakası ve en üst tabakası ise (60-40) tabakasıdır. İki filmin yüzeyini (60-40) tabakası oluşturmuştur. Mg-Al tek katlı yapısı, bahsedildiği üzere (60-40) güç parametreleriyle oluşturulmuş, 180 dakikada yaklaşık olarak 1087 nm film büyütmesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). Çok katlı Mg-Al(M) yapısı, tek katlı yapının (60-40) kompoziyonuna ilaveten, (80-20) kompozisyonuyla birlikte iki farklı tabaka içermektedir. Çok katlı yapıda toplam 10 tabaka mevcuttur. Bunlardan (60-40) kompozisyonuna sahip 5 tabakadan her biri 20'şer dakikalık sürelerle, (80-20)

kompozisyonuna sahip 5 tabakadan her biri ise 5'er dakikalık sürelerle oluşturulmuştur. 1087 nm film kalınlığına sahip tek katlı (60-40) yapısı 180 dakikada büyütülmüştür. Bu veri ışığında, çok katlı yapıdaki (60-40) kompozisyonuna ait her bir tabakanın kalınlığının yaklaşık olarak 121 nm olduğu hesap edilmiştir. Buna göre 763 nm kalınlığındaki çok katlı yapının yaklaşık 604 nm (5x121)'lik kısmını (60-40) kompozisyonu oluşturmuştur. Geri kalan 159 nm'lik kısım ise (80-20) kompozisyonunun 5 tabakasına aittir. Yani (80-20) kompozisyonundaki tek bir tabakanın kalınlığının ise yaklaşık olarak 32 nm olduğu anlaşılmaktadır. Deneysel detaylar, kalınlıklar ve yapısal bilgiler Tablo 1,Tablo 2 ve Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Tek ve çok katlı yapılarının şematik gösterimi; a) Mg-Al ve b) Mg-Al(M)
(Schematic representation of mono and multilayer structures; a) Mg-Al, and b) Mg-Al(M))

Tablo 1. Magnetron sıçratma deneysel detayları
(Experimental details of magnetron sputtering)

Numune	Mg-Al(M)	Mg-Al
Taban basıncı (Pa)	5 x 10^{-4}	5 x 10^{-4}
Çalışma (Ar) basıncı (Pa)	0.93	0.93
Sıçratma süresi (dak.)	125	180
Giren Ar gazı (sccm)	60	60
Hedef gücü (Mg,Al) (W)	60,40/20,80	60,40
Tabaka kalınlığı (nm)	121/32	-
Tabaka kaplama sür. (dak.)	20/5	-
Taban dönüşü (rpm)	3	3
Taban sıcaklığı	oda	oda
Tabaka sayısı	10 (5+5)	1

Tabakalar için X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri Cu K-α 1.5406 ile donanımlı PANalytical Empyrean Diffractometer ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler, 2θ=20-90 tarama aralığında, 0.05° adım boyutunda ve her adım için 2.46 saniye süreye tabi tutulmuşlardır.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu-Zeiss Crossbeam 540), filmlerin kesit morfolojisini, yüzeylerini, kalınlıklarını ve aşınma izlerini karakterize etmek için kullanılmıştır. Quanta FEG 250 SEM ise adezyon izlerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri, Al ve Ag kaynaklarından X-ışınlarının monokromatizmi için tek kuartz kristal ile donatılmış Specs Flex-Mod System kullanılarak yapılmıştır. Araştırma spektrumları; genel için 100 eV geçiş enerjisine, kısmi spektrumlar için ise 40 eV geçiş enerjisine sahiptirler. Bağlanma enerjileri; genel için 1387 eV, kısmi için ise 53 (Mg2p) ve 75 (Al2p) eV değerlerindedirler. Veriler 600 saniyeye karşılık gelen XPS ölçüm (etching) derinliklerinden elde edilmişlerdir.

2.2. Pürüzlülük ve Islanabilirlik Ölçümleri
(Roughness and Wettability Measurements)

Numunelerin yüzey pürüzlülüğü ve 3D topoğrafyaları, dokunma modundaki Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM-Hitachi 5100N) ile elde edilmiştir. Ra, 5x5 μm²'lik alandaki farklı çizgilerin ortalamasıdır.

Hidrofobiklik tespiti için gerekli olan yüzey ıslanabilirliği ve yüzey serbest enerjisi (SFE) değerleri, Attension Theta Flex Optic Tensiometer ile sapsız damla temas açısı (CA) metodu kullanılarak ölçülmüştür. Tüm ölçümler, 10 saniyede, 20 ºC'de, 5.5±0.5 μl damla hacminde, damıtılmış su ve fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS, pH: 7.2) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3. Tribolojik Performans (Tribological Performance)

İleri-geri (reciprocating) aşınma testleri, Ø5 mm Al_2O_3 uç ile donatılmış Bruker UMT Tribometer ile oda sıcaklığında, PBS çözeltisinde yapılmıştır. Numuneler ilk önce 10 saniye boyunca 0.1 N sabit yük altında tutulmuştur. Sonra bu yükte 40 dakikalık süre, 10 mm strok, 48 metre mesafe değerlerinde sonuca varılmıştır. Aşınma izlerinin kesitleri ve 3D görüntüleri Bruker-Contour GT 3D Optic Profilometer kullanılarak elde edilmiştir.

2.4. Çizik Testi (Scratch Test)

Adezyon için mikro çizik testleri, Rockwell C uçlu Bruker UMT Tribometer ile yapılmıştır. Testlerden önce batıcı uç 0.05 N sabit yükte 5 saniye süreyle tutulmuştur. Sonra yük, 60 saniye boyunca 1 N/s hızda 5 mm çizik boyunca 60 N'a kadar artırılmıştır.

2.5. Elektrokimyasal Ölçümler (Electrochemical Measurements)

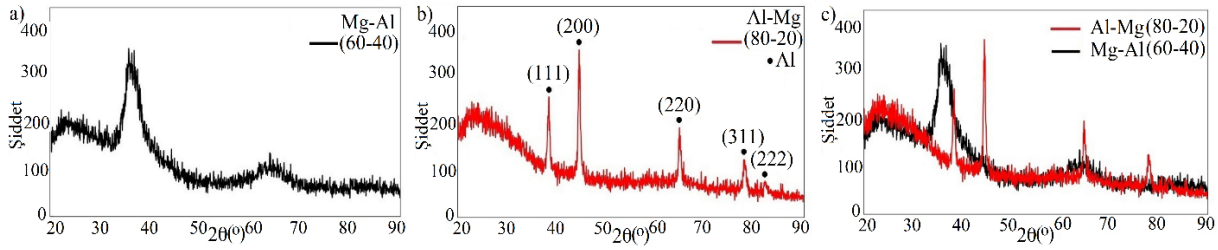
Korozyon davranışını belirleyen elektrokimyasal özellikler, PBS ortamında, oda sıcaklığında, üç elektrotlu hücrede, Interface 1010 Potentiostat Galvanostat ZRA-Gamry Instruments kullanılarak elde edilmiştir. Numuneler çalışma elektrotu olarak, grafit ve $Ag/AgCl_2$ ise karşı ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kararlı duruma geçmek için, açık devre potansiyeli (OCP) 1 saat sürdürülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon (PP) (veya Scan) eğrileri, 1 mV/s tarama hızında, OCP'ye göre −300 mV ile +2000 mV aralığında kaydedilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), 10 mHz ile 100 kHz frekans aralığında, 10 mV (DC 0V'da, OCP'ye göre) sinüzoidal sarsım (AC voltaj) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

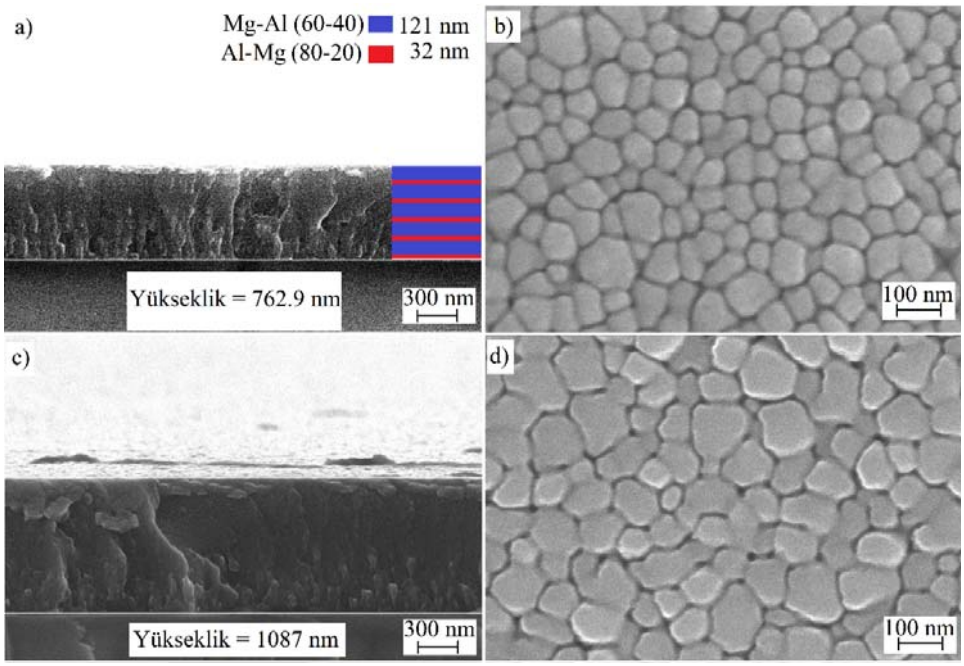
3.1. Mikro Yapısal ve Kompozisyonal Değerlendirme
(Microstructural and Compositional Assessment); XRD, SEM, XPS

Inoue'ye [29] göre amorf yapı oluşturmanın üç şartı vardır. Bu çalışmada, Mg ile Al arasındaki karışma ısısı Inoue ile uyumlu olacak şekilde -2 kJ/mol [31] olmasına rağmen yapı sadece iki elementten oluşmuştur. Bu iki elementin yarıçapları (Mg;1.601, Al;1.432 Å) [30] arasındaki büyüklük farkı % 10.6'dır. Bundan dolayı Mg-Al, Inoue'ye göre sadece bir şartı sağlamıştır.

(60-40) ve (80-20) tabakalarına ait XRD desenleri Şekil 2'de gösterilmiştir. (60-40) ana tabakasında Inoue konseptiyle sadece bir şart uygun olmasına rağmen, Bragg kristal pikleri görülmeksizin amorf yapıların göstergesi olan geniş yaygın bir pik elde edilmiştir. (80-20) tabakasında sadece bazı Al kristal pikler gözlenmiştir. XPS verilerine göre yapıda metal oksitler vardır ama bunun yanısıra Al-Mg metaller arası bileşikler de mevcut olabilir. Bundan dolayı yapının baskın olarak kristal olduğu söylenebilir ancak bazı amorf bölgelerin varlığı da söz konusudur. (60-40) tabakasının XRD'si, amorf matriste gömülmüş bir kısım kristallerden dolayı gürültülüdür [32] ve desenin pik noktası 33-40° aralığındaki 36.1° değeridir.



Şekil 2. Mg-Al tabakalarının XRD desenleri; a) (60-40), b) (80-20) Watt ve c) ortak grafik
(XRD patterns of Mg-Al layers; a) (60-40), b) (80-20) Watt, and c) both in one graph)



Şekil 3. Çok ve tek katlı filmlerin kesit (300 nm) ve yüzey (100 nm) SEM görüntüleri; Mg-Al(M) (a,b) ve Mg-Al (c,d)
(Cross-section (300 nm) and surface (100 nm) SEM images of multilayer and mono films; Mg-Al(M) (a,b) and Mg-Al (c,d))

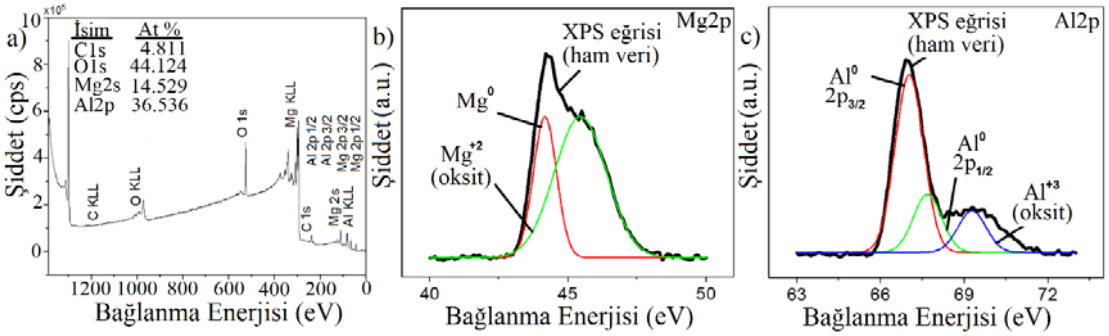
Şekil 3, Mg-Al(M) ve Mg-Al ince filmlerin yüzey ve kesitlerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Her ikisi de üst tarafı kubbeli ve kesitlerinde ise kolonsuz bir görünüme sahiptirler. Sıcaklık oranının küçük olması (T/T_m), atomların yüzeyde yeterince difüze olamamasına sebep olmuş ve bundan dolayı kubbeli yapılar oluşmuştur [34]. Ayrıca bu durum ortalama serbest yolu düşüren yüksek çalışma basıncı ile de desteklenmiştir [38]. Çünkü atom veya iyonların çarpışma olasılığı, yüzeyde hareketlilik için gerekli olan kinetik enerjiyi düşürür [39-41]. Sıçratma esnasındaki 0.93 Pa basınç, çarpışma için yeterli ve oldukça yüksektir [38]. İyonların kinetik enerjisi ve çalışma basıncı arasındaki korelasyon ters orantılı bir ilişkiye sahiptir ve bu da kubbeli görüntüyle sonuçlanmıştır [42, 43].

Film yüzeylerinin kimyasal analizi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yapılmıştır. Bu ölçümlerden yüzeye yakın bölgedeki atomik yüzdeler ve genel/kısmi XPS spektrumları elde edilmiştir. Mevcut karbon ve oksijen kirlilikleri muhtemelen kaplama odasından veya XPS ortamından kaynaklanmıştır.

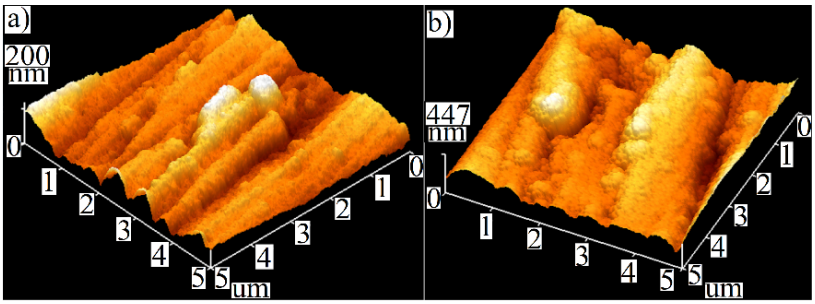
Kaplamalardaki atomik yüzdeler, genelde bir filmin yüzeyinden içine doğru değişir ve bir seviyeden sonra sabit kalır. Sıçratılan elementlerin oranı artarken, karbon ve oksijen gibi kontaminasyon elementleri azalır [15], hatta genelde karbon kaybolur. 600 saniyelik derinlikteki verilere ilaveten yüzey analizleri de yapılmış ve C1s (%40.864), O1s (%32.527), Mg2s (%21.259) ve Al2p (%5.350) verileri elde edilmiştir. Sonuçlardan da anlaşıldığı üzere, asıl elementlerin toplam yüzdesi yüzeyden derine inildikçe artmıştır. Şekil 4(a), C1s, O1s, Mg2s ve Al2p içeren ve her iki filmin üst yüzeyi olan (60-40) tabakasının genel spektrumudur. Şekil 4(b), 44.4 ve 45.6 eV bağlanma enerjilerindeki Mg0 metalik pik ve oksidi olan Mg-oksidinin (Mg2+) gösterimidir. Şekil 4(c)'de ana metalik Al2p (Al0), 67.1, 67.8 ve 69.9 eV bağlanma enerjilerindeki Al2p3/2, Al2p1/2 ve Al-oksidine (Al3+) ayrılmıştır. Mg2p ve Al2p metalik ve oksit piklerinin bağlanma enerji değerleri literatür verilerine göre yaklaşık olarak 4-6 eV daha düşüktür. Bu durum muhtemelen cihaz kalibrasyonundan kaynaklanmaktadır.

3.2. Pürüzlülük, Yüzey Serbest Enerjisi ve Temas Açısı
(Roughness, Surface Free Energy and Contact Angle)

Pürüzlülük verileri ve 3D yüzey görüntüleri Tablo 2 ve Şekil 5'de verilmiştir. Mg-Al(M), Mg-Al'dan daha düşük R_a'ya sahiptir. Literatürde karşıt sonuçlar da olmasına rağmen, Wenzel [9] teorik olarak CA'nın pürüzlülükle arttığını göstermiştir. Bu paralellik su ile olan ölçümde gözlenmiştir. Yüksek CA, daha fazla hidrofobiklik demektir. Mg-Al(M) PBS ile ve Mg-Al ise su ile daha fazla hidrofobiklik göstermişlerdir.



Şekil 4. 600 saniyelik derinlikteki (60-40) Watt tabakası için; (a) genel, b) Mg2p ve c) Al2p kısmi XPS spektrumları
(For (60-40) Watt layer etched in 600 s; (a) general, b) Mg2p, and c) Al2p partial XPS spectrums)

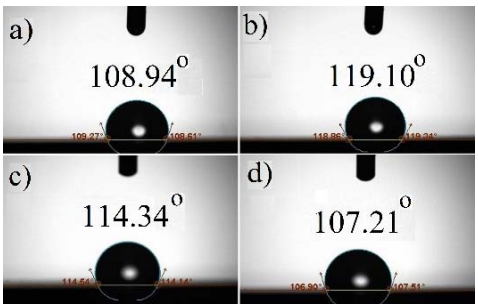


Şekil 5. 5x5 µm^2'lik alandaki AFM pürüzlülük görüntüleri; (a) Mg-Al(M) ve (b) Mg-Al
(AFM roughness images in a 5x5 µm^2 area; (a) Mg-Al(M) and (b) Mg-Al)

Tablo 2. Numunelerin ıslanabilirlik, pürüzlülük ve kalınlık sonuçları (Wettability, roughness, and thickness results of samples)

Parametre	CA_{SU} (°)	SFE_{SU} mN/m	CA_{PBS} (°)	SFE_{PBS} mN/m	R_a (nm)	Kalınlık (nm)
Mg-Al(M)	108.9	17.7	114.3	14.6	11.34	*763*
Mg-Al	119.1	12.1	107.2	18.7	16.24	*1087*

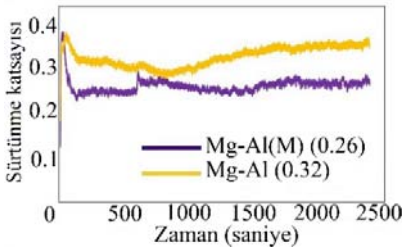
CA ve SFE değerleri damıtılmış su ve PBS ile elde edilmiştir (Şekil 6, Tablo 2). Tüm yüzeyler hidrofobiktir (CA>90º). Tek ve çok katlı her iki filmin CA değerleri farklı iki sıvıyla gözle görülür bir şekilde değişmişlerdir.



Şekil 6. Çok katlı Mg-Al(M) ve tek katlı Mg-Al'un CA görüntüleri; (a,b) damıtılmış su ile ve (c,d) PBS ile
(CA images of multilayer Mg-Al(M) and monolayer Mg-Al; (a,b) with distilled water and (c,d) with PBS)

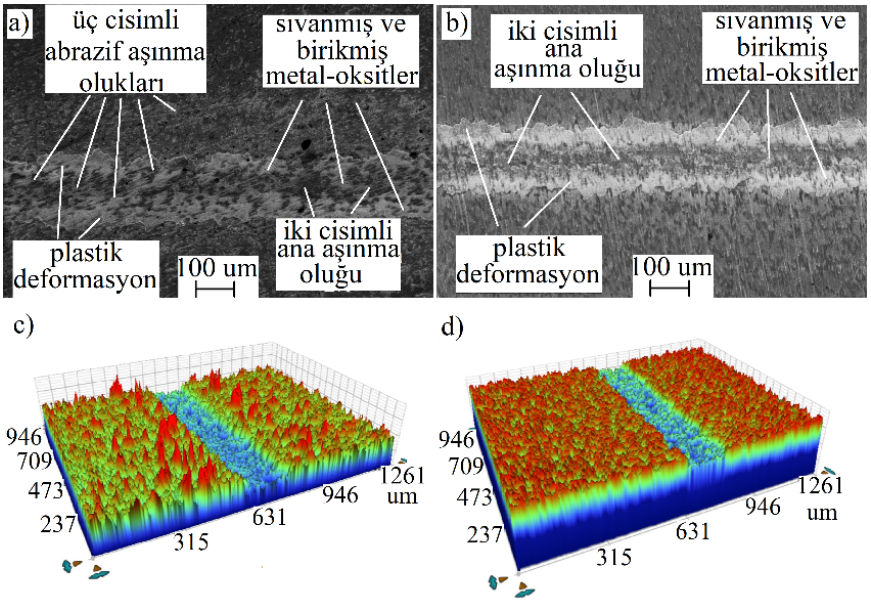
3.3. Aşınma ve Sürtünme Performansı
(Wear and Frictional Performance)

Tribolojik özellikleri elde etmek için yapılan aşınma testleri, PBS ortamında, ileri-geri metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sürtünme katsayısı (COF) ile zaman grafiği Şekil 7'de sunulmuştur.



Şekil 7. Sürtünme katsayısı-Zaman grafiği (COF-Time plot)

COF değerleri kısa bir başlangıç periyodundan sonra kararlı hale gelmişlerdir. Pürüzlülük, başlangıçta kaotik bir alıştırma (running-in) periyoduna sebep olmuştur ve buradaki dalgalanmaların sebebi, batıcı uç ile yüzeyler arasındaki küçük temas alanlarıdır [12, 13]. Mg-Al için 1000 saniyeye kadar olan kısımda küçük bir düşme eğilimi olmuş ve sonra artış trendi görülmüştür. Fakat Mg-Al(M) için ise neredeyse kararlı bir durum söz konusudur. XPS sonuçlarına göre filmlerde atmosfer koşullarından kaynaklanan Mg ve Al oksitler vardır. Bu oksitlerin PBS ortamında da pasif tabaka oluşturması beklenen bir durumdur. Mg-Al(M)'daki Al^{3+} (Al_2O_3) miktarı, (80-20) tabakasından dolayı daha fazladır. Bu durum, Mg-Al(M)'a ait COF'un, Mg-Al'dan daha düşük olmasının önemli sebeplerinden birisidir. Korozyon verilerinden ve Tablo 3'deki aşınma oranlarından (Q) anlaşıldığı üzere, yüzeyler, korozif ortamda yapılan aşınma testleri esnasında eşzamanlı olarak hem korozyona uğramış hem de mekanik olarak aşınmışlardır.



Şekil 8. Çok ve tek katlı yapılara ait aşınma izlerinin SEM ve 3D profilometre görüntüleri; (a,c) Mg-Al(M) ve (b,d) Mg-Al
(SEM and 3D profilometer images of wear tracks belonging to multi and monolayer structures; Mg-Al(M) (a,c) and Mg-Al (b,d))

Tablo 3. İleri-geri aşınma (Q,COF) ve çizik testi (L_{c1},L_{c2}) sonuçları
(Reciprocating wear (Q,COF) and scratch test (L_{c1},L_{c2}) results)

Parametre	Q (x 10^{-4}) ($mm^3\ N^{-1}\ m^{-1}$)	COF	L_{c1} (N)	L_{c2} (N)
Mg-Al(M)	4.62	0.26	0.36	-
Mg-Al	5.17	0.32	0.40	10.7

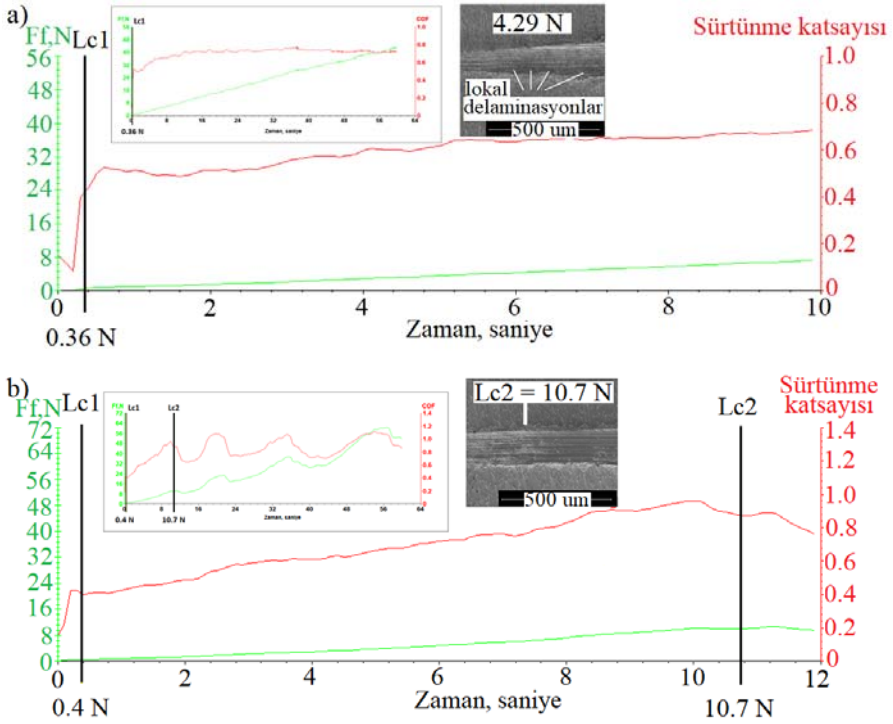
Korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) ve korozyon hızı değerleri, Q sonuçlarıyla paralellik göstermiştir. Yani, daha yavaş korozyon aktivitesi, daha düşük Q demektir. İlaveten, Mg-Al(M)'un plastik deformasyon direncinin daha büyük olması, daha düşük COF ve Q değerlerinin elde edilmesine bir miktar katkı yapmış olabilir. Q verileri Eş. 1 formülünden elde edilmiştir.

$$Q = \frac{V}{F.S}\ (mm^3\ N^{-1}\ m^{-1}) \quad (1)$$

V; aşınma hacmi, *F*; uygulanan yük, ve *S*; toplam kayma mesafesidir. Mg-Al(M), Mg-Al'dan daha düşük COF ve Q değerleri göstermiştir. Bunun sebebi, mekanik ve kimyasal olayların aşınma mekanizması üzerindeki eş zamanlı etkisidir. Çünkü Mg-Al(M)'un plastik deformasyona karşı dirençli yapısı, korozif sıvıyı engelleyici çok katlı dizaynı ve daha fazla miktardaki Al-oksit içeriği, COF ve Q'yu azaltan etkenlerdir.

Daha ileri araştırma için aşınma mekanizmasının SEM analizleri de yapılmıştır. Mg-Al(M) ve Mg-Al filmlerinin plastik deformasyonu abrazif ve oksidatif aşınma mekanizmalarıyla gerçekleşmiştir. Plastik deformasyonun sonucu olarak Mg ve Al esaslı metalik oksit kalıntılar, numunelerin ana aşınma oluklarının her iki yanına doğru birikmiş ve sıvanmıştır. Bu durum sünek malzemelerin aşınma mekanizmasının bir belirtisidir [24]. İlave olarak Mg-Al(M), muhtemelen film ve batıcı uç arasında kalmış sert metalik oksit kalıntılarından dolayı, hafif üç cisimli aşınmaya maruz kalmıştır. Korozyon hızı/I_{corr} ve Q değerlerinin paralel artış göstermesi, korozyon ortamının aşınma mekanizması üzerindeki etkisinin belirtisidir.

Kayma dönüşüm bölgesi (STZ), bitişik atomlarla geniş serbest hacimlere sahip olan küçük atom kümelerini içerir. Kayma bantlarının çekirdeklenmesi ve yayılması bu bölgelerde olur. Amorf yapıların oda sıcaklığındaki plastik deformasyon mekanizmasının kayma bantlarından kaynaklandığı bilinmektedir. (A/A) veya (A/C) yapılardaki kayma bantlarının birbirleriyle veya tabakaların ara yüzeyleriyle etkileşimi, kendi hareket ve yayılmalarını engelleyerek plastik deformasyona karşı direnci artırır. Ara yüzey boyunca tabakalar arasındaki gerilme seviyesi farkından dolayı, daha yüksek gerilmeye sahip olan tabaka kayma bantlarının hareketini engeller [24]. Aynı durum (C/C) çok katlılar için de açıklanmıştır, yani bitişik tabakalar arasındaki gerilme farkı, dislokasyon hareketini engeller ve plastik deformasyon direncini, yani sertliği artırır [14]. Bu paralelde, Mg-Al(M)'un plastik deformasyon direncinin Mg-Al'dan daha yüksek olması, Q miktarının daha düşük olmasına sebep olmuştur. Bu teorik bilgiyi güçlendirmek ve iki filmin plastik deformasyona karşı dirençlerini kıyaslamak adına, yani yardımcı bir bilgi olması için mikro sertlik ölçümleri de yapılmıştır. Vickers mikro sertlik ölçümleri (SHIMADZU HMV-G20 cihazıyla) 10 saniyede, 25 gr yükte ve rastgele tespit edilmiş en az 5 farklı noktada yapılmıştır. Sertlik sonuçları nano sertlik ölçümü olmayıp, mikro sertlik ölçümü olduğu için sadece filmlere ait değildir. Çünkü bu mikro sertlik ölçümlerinde taban malzeme sertliğinin de etkisi vardır. Ancak her iki filmin taban malzemeleri aynı özelliklerde olduğu için, elde edilen veriler filmlerin plastik deformasyona karşı dirençleri hakkında bilgi vermiştir. Sertlik sonuçları Mg-Al(M) için 163±30 HV ve Mg-Al için ise 157±17 HV bulunmuştur. Sonuçlar, yukarıdaki çok katlı yapıların tek katlılara göre daha yüksek deformasyon direncine sahip olduğu tartışmasını desteklemiştir. Çok katlıdaki tabakaların periyodik olarak değişimleri, filmin kolonsal büyümesini engeller ve yüzeydeki boşluk ve çatlak gibi kusurların sürekliliğini de keser. Dolayısıyla korozif çözeltinin tabakalardan geçerek taban malzemeye ulaşması zorlaşır. Korozif ortamda tribolojik özellikleri etkileyen faktörler vardır. Fakat literatürden bilinen sebeplerden; 1) plastik deformasyona karşı direnç ve 2) katlı yapının korozif çözeltinin nüfuziyetini geciktirmesi, Mg-Al(M)'un daha düşük Q değeri göstermesini sağlamıştır. Dahası, COF değeri de Mg-Al'dan düşüktür ve iki sonuç birbirini desteklemiştir. Mg-Al(M)'un daha düşük COF'a sahip olmasında etkili diğer bir parametre ise (80-20) tabakasından dolayı sahip olduğu daha fazla miktardaki (Al^{+3})-oksittir. Çünkü Al_2O_3'in COF üzerindeki olumlu etkisi iyi bilinmektedir. (A/A) ve (A/C) çok katlı yapılarla ilgili



Şekil 9. İçinde 60-saniyelik grafikler ve SEM görüntüleri olan 10 ve 12-saniyelik çizik grafikleri; a) Mg-Al(M) ve b) Mg-Al
(10 and 12-second scratch plots including 60-second plots and SEM images inside; a) Mg-Al(M), and b) Mg-Al)

yeterince çalışma olmamasına rağmen, bu çalışmanın sonuçlarını destekler mahiyette (C/C) yapılarla ilgili yeterince araştırma mevcuttur. Yukarıda tartışılan sonuçlara paralel olarak, Q. Zhou vd. [24] ve S.Y. Kuan vd. [16], $Zr_{60}Cu_{40}/Zr_{61}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}Si_4$ ve ZrCuTi/PdCuSi (A/A) çok katlı yapılarının plastik deformasyona karşı direnci artırdığını rapor etmişlerdir. Diğer yandan, (C/C) yapılarla ilgili elde edilen birçok çalışma verisi, (A/A) yapılarla ilgili elde edilen verilerle aynı özelliği göstermişlerdir. Örneğin, (C/C) yapıdaki VN/C ve ZrN/Zr çok katlılar, kolonsal büyüme ve korozyon kanallarını engelleyerek korozyon çözeltisinin nüfuziyetini baskılamış ve böylece tribo-korozyonu geliştirmişlerdir [17, 18]. Benzer şekilde (C/C) yapıdaki CrAlN/Cr çok katlı yapı, tribolojik şartlarda agresif korozyon çözeltisinin nüfuziyetini geciktirmiş ve ayrıca dislokasyon oluşumunu ve yayılmasını engelleyerek aşınma direncine sebep olmuştur [19].

İki film arasındaki deformasyon direnci farkının çok büyük olmamasına rağmen, çok katlı yapının direncinin daha yüksek oluşu, Q değerinin düşmesine bir miktar katkı yapmıştır. Aynı zamanda, katlı yapının korozyon çözeltisinin nüfuziyetini geciktirerek korozyon hızını düşürmesi de Q değerinin azalmasında önemli bir etkendir. İlaveten, çok katlının COF ve Q değerlerinin düşmesinde (Al+3)-oksidinin ve yağlarda katkı maddesi olarak kullanılan lübrikant (Mg+2)-oksidin de etkisi vardır.

3.4. Adezyon (Adhesion)

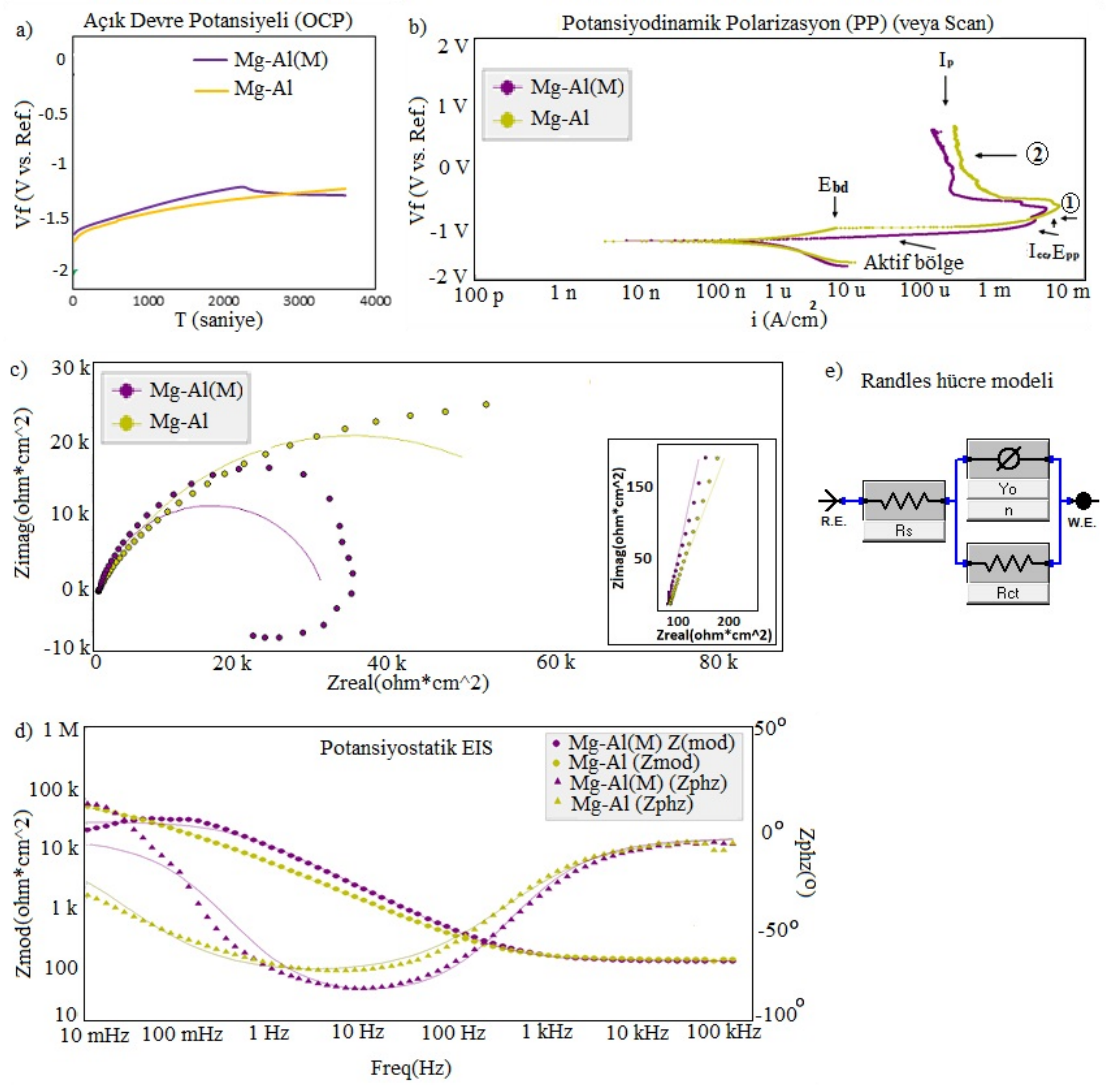
Filmlerin adezyon direnci, çizik testleriyle elde edilmiş ve sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir. COF'un ani bir şekilde arttığı değer olan kritik yük (L_c) [21], hasarın olduğu normal yüktür ve filmin çizik direncidir. COF'daki ani değişimler çatlak ve delaminasyonun başlangıcını ifade eder [23]. İlk çatlak ve delaminasyonu ve son delaminasyonu ifade eden kritik yükler (L_{c1} ve L_{c2}), SEM görüntüleri ve çizik testi grafiklerinin birlikte değerlendirilmesiyle elde edilmişlerdir. Çizik testlerinden elde edilen sürtünme kuvveti/katsayısı (Ff/COF) ile zaman grafiği Şekil 9'da verilmiştir. SEM görüntüleri ve 60-saniyelik grafikler, 10 ve 12-saniyelik grafiklerin içine yerleştirilmişlerdir. L_{c1} ve L_{c2} değerleri, ölçekli SEM görüntülerinden mesafeler ölçülerek ve sonra grafiklerle kıyaslanarak elde edilmişlerdir. Bütün sonuçlar birbirleriyle uyumludur. Batıcı uç taban malzemeye tamamen ulaştığında, yani L_{c2}'ye ulaştıktan sonra, Mg-Al'a ait COF, tabanın bir karakteristiği olarak (0.8-1.2) aralığında dalgalanarak sabit kalmıştır. Dalgalanma, SEM görüntülerinden de fark edileceği üzere film kalıntılarının kenarlarda ve oluklarda birikmesinden ve tabana ait lokal kusur ve düzensizliklerden kaynaklanmıştır [23]. Aslında plastik deformasyona dirençli filmler, çizik testlerine karşı daha dirençli olarak bilinirler. Oldukça dirençli ve sert filmlerin aksine, nispeten daha yumuşak Mg-Al(M) filminin yüzeye gömülmesi ve yapışmasından dolayı çizik testi esnasında batıcı uç tabana ulaşamamıştır. Dolayısıyla COF, (0.6-0.8) aralığında dalgalanmadan sabit kalmış ve L_{c2} yükü tespit edilememiştir. Ancak, yapıda çizik izi boyunca, 4.29 N yük lokasyonundaki gibi sadece bazı kısmi delaminasyonlar görülmüştür. Hatta triboloji bölümünde bahsedildiği üzere, Mg-Al(M)'un plastik deformasyon direncinin çizik direncine bir miktar katkı yaparak adezyon performansını iyileştirdiği düşünülmektedir.

Çok katlı Mg-Al(M)'daki ara yüzeylerin dislokasyon ve kayma bantlarını hapsetmesi, önceki bölümde bahsedildiği gibi plastik deformasyon direncini bir miktar artırmıştır. Bu durum, kaplamanın aşınma ve adezyon direncine katkıda bulunmuştur. Çok katlı yapı düşünüldüğünde, (80-20) tabakasının ilavesi, (60-40) tek katlının davranışını farklılaştırmış ve adezyon direncine sebep olan plastik deformasyon direncini geliştirmiştir. J. Shuai vd. [22] ve J.A. Lenis vd. [25], sert tabakalar arasına yumuşak tabakalar ilave ederek Ti/TiAlN (C/C) ve HA-Ag/TiO_2/TiN/Ti (C/C) çok katlı yapıları oluşturmuşlardır. İlave edilen bu yumuşak tabakaların, ara yüzeylerdeki gerilmeleri yaydığından dolayı tokluğu artırdığını, artık

gerilmeleri düşürdüğünü ve böylece çok katlıların tek katlılara göre aşınma ve adezyon direncinin arttığını belirtmişlerdir. E.C. Romero vd. [26], TiAlTaN-(TiAlN/TaN) (C/C) çok katlı yapılarının adezyonunun doğrudan artık gerilmelerle ilişkili olduğunu belirtmiş ve gerilmeler düştükçe filmlerin adezyonunun geliştiğini iddia etmişlerdir. Bu çalışmada, Mg-Al(M)'un plastik deformasyon direnci daha iyidir. Ancak bunun film ve taban arasında delaminasyona sebep olacak kadar yeterince büyük artık gerilme üretmediği sonucuna varılmıştır. Bundan dolayı Mg-Al(M) daha iyi adezyona sahiptir. Dolayısıyla, bu seviyedeki bir plastik deformasyon direnci, yani Mg-Al(M)'un (163±30 HV) sertliğinin Mg-Al'dan (157±17 HV) biraz daha fazla olması, Mg-Al(M)'un çizik direncine bir miktar ilave katkı yapmıştır.

3.5. Korozyon (Corrosion)

Korozyon özellikleri, OCP, PP ve EIS ölçümlerini içeren elektrokimyasal karakterizasyonlar ile gerçekleştirilmiş ve grafikler Şekil 10'da verilmiştir. OCP grafiği, her iki filmin potansiyelinin ilk önce artma eğiliminde olduğunu, 2000 saniye sonra Mg-Al(M)'un kırıldığını ve sonra daha düşük bir değerde istikrarlı bir şekilde devam ettiğini, Mg-Al'un potansiyelinin ise kararlı bir şekilde arttığını göstermiştir.



Şekil 10. Çok ve tek katlı yapıların elektrokimyasal deney sonuçları; a) OCP, b) PP, c) Nyquist, d) Bode grafikleri ve e) Randles hücre modeli
(The electrochemical experimental results of multi and monolayer structures; a) OCP, b) PP, c) Nyquist, d) Bode plots and e) Randles cell model)

Tablo 4. Potansiyodinamik polarizasyon verileri (± 125 mV OCP'ye göre) (Potentiodynamic polarisation data (± 125 mV vs OCP))

Parametre	β_a.(e-3) V/decade	β_c.(e-3) V/decade	I_{corr}.(e-9) A/cm^2	E_{corr} mV	I_{cc}.(e-6) A/cm^2	E_{pp} mV	E_{sp} mV	Kor. hızı *(e-3)* mpy	Ki Kare
Mg-Al(M)	49.8	368.7	525.0	-1170	1822	-812	-621	179.4	4.578
Mg-Al	250.2	428.0	794.0	-1190	3650	-576	-	271.4	0.024

Tablo 5. EEC model ile elde edilmiş EIS verileri (EIS data obtained by EEC model)

Parametre	R_s ($\Omega.cm^2$)	$R_{ct.}$ (e3) ($\Omega.cm^2$)	R_p (e3) ($\Omega.cm^2$)	$\underline{CPE_{dl}}$ $Y_{0.}$ (e-6) ($\Omega^{-1}.s^n/cm^2$)	n	$\lvert Z_{mod}\rvert_{f\rightarrow 0.01}$ (e3) ($\Omega.cm^2$)	$\lvert Z_{mod}\rvert_{f\rightarrow 10^5}$ ($\Omega.cm^2$)	Uyum derecesi (e-3)
Mg-Al(M)	92.37	30.85	33.32	17.05	0.83	*22*	*89.7*	*20.87*
Mg-Al	92.64	69.35	86.42	51.06	0.70	*58*	*96.2*	*2.509*

PP verileri, Tafel Ekstrapolasyon yöntemiyle elde edilmiştir. OCP'ye göre ± 125 mV (vs OCP) aralığında elde edilen I_{corr}, E_{corr} (korozyon potansiyeli), I_{cc} (kritik akım yoğunluğu), E_{pp} (birincil pasifleşme potansiyeli) ve E_{sp} (ikincil pasifleşme potansiyeli) verileri Tablo 4'te sunulmuştur. Mg-Al, E_{bd} (kırılma potansiyeli, breakdown potential) noktasında pasifleşme eğiliminde bulunmuş ancak pasif tabakanın hemen kırılmasıyla aktif bölgede korozyona uğramaya devam etmiştir. Mg-Al(M), 1 bölgesinde dar bir pasif bölge oluşturmuş ancak kararlı olamamış ve tekrar kırılmıştır. Her iki numune 2 bölgesinde kararlı bir I_p (pasif akım yoğunluğu) ile pasifleşme göstermişlerdir. Daha düşük I_p, oksit tabakasının pasif bölgede sınırlı korozyon hızına sahip olması demektir [15]. Eğer I_{corr} daha düşükse, bu daha düşük korozyon reaksiyon aktivitesi demektir [11]. Daha yüksek E_{corr} ise korozyon reaksiyonunu başlatmak için daha fazla enerji, yani sürücü kuvvet (driving force) demektir [11] ki bu da daha soy davranışı ifade eder. Mg-Al(M), daha düşük I_{corr} ve daha yüksek E_{corr} göstermiştir. E_{corr} değerleri arasında çok büyük bir fark olmamasına rağmen, daha yüksek E_{corr}, korozyonu başlatmak için biraz daha fazla enerji gereksinimi demektir. Daha düşük I_{corr}'a sahip olan Mg-Al(M), 10-katlı bariyer gibi yapıdan dolayı Mg-Al'dan daha az ve daha yavaş korozyona uğramıştır. Aktif bölgelerin sonunda, her iki film de birincil pasifleşme olarak nitelendirilen pasif bölgenin başlangıcında çıkıntılar (bulge) göstermişlerdir [8]. I_p, pasif tabakanın yüzeyde yoğun bir yapı oluşturup oluşturmadığını belirtir [11]. Bundan dolayı daha düşük I_p ve daha geniş pasif bölge, oksit tabakasının sınırlı çözünme hızını ve korozyona karşı iyi bir bariyer olduğunu açıklar [10, 15]. Neticede, pasif oksit tabakalar 2 bölgesinde kararlı I_p değerleriyle oluşmuşlardır. Amorf bir yapıda, faz farkı, tane sınırları, dislokasyonlar veya yüzey kusurları (boşluk, gözenek, çatlak vb.) bulunmaz. Dolayısıyla kimyasal ve yapısal olarak homojendirler, daha yoğundurlar, daha düşük serbest hacme ve özelliksiz film kesitine sahiptirler ve bu özellikler çukurcuk korozyonu gibi korozyonlarda direnç sağlar [15, 20, 21, 36]. Bu özelliklerin her biri, korozyon özelliklerini tek başına veya birlikte etkilerler. Fakat Mg-Al amorf olmasına rağmen korozyon özellikleri daha kötüdür. Çok katlı Mg-Al(M), bariyer gibi yapısından dolayı daha düşük I_{corr} ve biraz daha yüksek E_{corr} ile daha iyi korozyon davranışı sergilemiştir. Bu durum, korozyon üzerinde tek veya çok katlı yapının, amorf veya kristal olma durumundan çok daha etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca daha yüksek pürüzlülük, Mg-Al'un korozyon direnci üzerinde bir miktar olumsuz etki yapmış olabilir.

EIS verilerini elde etmek için eşdeğer elektriksel devre (EEC) modeli uygulanmıştır. Elde edilen Bode ve Nyquist grafikleri Şekil 10'da verilmiştir. EEC modelleri, R_s, R_{ct} ve CPE_{dl}'ye (çift katmanlı sabit faz elemanına) ait değerler (Y_0 ve n) gibi parametrelerin kantitatif bilgisini kimliklendirmek için kullanılırlar. Her iki numune için de Bode ve Nyquist grafiklerinde sadece bir zaman sabitinin var olduğu görülmektedir. Uygulanan Randles Hücre Modeli gerçek değerlerle örtüşmüş ve deneysel eğrilerle iyi uyum göstermiştir. R_s (çözelti, ohmik) ve R_{ct} (şarj transfer direnci) büyüklükleri, Bode grafikteki yüksek ve düşük frekanslarda gözlenebilmektedirler. Tablo 5'de görüldüğü gibi en düşük frekanstaki değer R_{ct} ile paralelken, en yüksekteki değer R_s ile paraleldir. En düşük frekanstaki empedansta (Hz) ($\lvert Z_{mod}\rvert_{f\rightarrow 0.01}$) Mg-Al daha yüksek değere sahiptir, bu ise Mg-Al(M)'dan daha iyi bariyer karakteristiğine sahip olduğunu ifade eder [15]. Mg-Al(M), Bode grafikte daha iyi korozyon korumasını ifade eden daha negatif açıya sahiptir [35]. Nyquist grafikteki yarım daire, Z_{real} eksenini düşük ve yüksek noktalarda kesmektedir. R_s ve R_{ct} verileri buralardan elde edilmiştir. Yarım dairenin çapının daha geniş olması, daha yüksek R_{ct} demektir ve bu durum Mg-Al'un daha iyi bir bariyer karakteristiğine sahip olduğunu veya pasif oksit film direncinin daha yüksek olduğunu belirtmiştir [15, 21].

Kolonsal büyüme, delikler, gözeneklilik, kimyasal kompozisyon, pürüzlülük, yapısal dizayn ve pasif oksit tabakası malzemelerin korozyon davranışını doğrudan etkileyen bazı parametrelerdir. E_{corr} ve I_{corr}, korozyon hakkında bilgi veren iki ana veridir. Amorf yapılar, kristallere göre yapısal olarak homojen ve kusursuz olduğundan dolayı, çukurcuk ve galvanik korozyon gibi korozyonlara karşı daha iyi dirence sahiptirler [27]. Bu çalışmada, amorf yapıdaki Mg-Al'a rağmen, Mg-Al(M)'un çok katlı yapısı daha iyi E_{corr} ve I_{corr} performansı göstermiştir. Çok tabakalı yapı, kolonsal büyümeyi ve delik, kanal gibi kusurların yayılmasını engeller ve onları sadece bir tabaka içerisine hapseder. Bu yapısal dizayn, korozyon çözeltisinin ve Cl^- gibi agresif iyonların taban malzeme yüzeyine nüfuz etmesini geciktirir ve böylece I_{corr}'u düşürür. Fakat çözelti tabakalar arasına nüfuz ettiğinde, muhtemelen ara yüzeyde Al ve/veya Mg-oksit pasif tabakasının oluşmasına sebep olmuş, böylece E_{corr}'u artırmış ve I_{corr}'u düşürerek bir miktar korozyon direncine katkıda bulunmuş olabilir. Dolayısıyla, korozyon sonuçları üzerindeki etkili parametreler arasında, yapısal tek/çok katlı dizaynın en baskın parametre olduğu sonucuna varılmıştır. Çünkü literatürdeki çalışmalarda amorf veya kristal fark etmeksizin, çok katlı yapıların tek katlılara göre özellikle I_{corr}'u düşürmede belirgin etkilerinin olduğu görülmektedir. Tek ve çok katlı yapıların kıyaslanmasında, VN ve VN/C, AlN ve Al/AlN, DLC ve DLC/CrN, CrN, CrAlN ve CrN/CrAlN çalışmaları, çok katlı yapıların yukarıda tartışılan kolonsal büyümeyi ve çatlakların yayılmasını baskılamasından dolayı I_{corr}'u tek katlılardan daha fazla düşürdüğünü belirtmişlerdir [17, 28, 33, 37].

Özetle bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen aşınma, adezyon ve korozyon deneylerinin yapılma gerekçesi, tek ve çok katlı ince filmlerin davranış farklılıklarını, yani bahsi geçen deneylere karşı verecekleri cevapları araştırmaktır. Elde edilen verilerde, çok katlı yapı, katlı mimarisinden dolayı plastik deformasyon direncini artırmış ve bu vesileyle de tek katlı yapıya kıyasla aşınma direncinde artış ve sürtünme katsayısında azalışa sebep olmuştur. Ayrıca katlı yapının kolonsal büyüme, çatlak, boşluk v.b. kusurların ilerlemesini kesintiye uğratmasından dolayı korozyon hızı düşmüş ve bu vesileyle de aşınma direnci artmıştır. Tek katlıya kıyasla çok katlının tespit edilen bu avantajları, iki yapının davranış farklılığı açısından çok katlı yapının üstünlüğünü göstermiştir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, cp-Ti üzerine kaplanan Mg-Al esaslı tek ve çok katlı filmler araştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

Her iki filmde de düşük T/Tm ve yüksek çalışma basıncından dolayı kubbeli ve kolonsuz yapı gözlenmiştir. Mg-Al damıtılmış su ile, Mg-Al(M) ise PBS ile daha hidrofobiktirler ve Mg-Al daha pürüzlüdür.

Korozif ortamda çok katlı Mg-Al(M), daha düşük aşınma oranı ve sürtünme katsayısı göstermiştir. Bunun sebepleri; birincisi, düşük 0.1 N'luk yük altında, katlı yapı, kayma bantlarının ve dislokasyonların hareketlerini engellemiş ve plastik deformasyon direncini artırarak daha düşük aşınma oranı sağlamıştır. İkincisi, çok katlı yapının korozyon çözeltisinin taban malzemeye nüfuziyetini geciktirmesinden dolayı korozyon hızı azalmış ve aşınma oranı düşmüştür. Üçüncü olarak (80-20) tabakasından dolayı tek katlıya göre daha fazla (Al^{+3})-oksit içeren pasif oksit tabakası, hem sürtünme katsayısını tek katlıya oranla daha fazla düşürmüş ve hem de bunun sonucu olarak da aşınma oranının düşmesine katkıda bulunmuştur. Ayrıca bu duruma yağlarda katkı maddesi olarak kullanılan lübrikant (Mg^{+2})-oksidinin de olumlu katkısı vardır.

Mg-Al maksimum 10.7 N'luk kritik yüke dayanabilmiş, ancak Mg-Al(M)'un taban malzeme yüzeyine yapışmasından ve gömülmesinden dolayı kritik yükü tespit edilememiştir. İlaveten, Mg-Al(M)'un deformasyona dirençli yapısı da adezyon dayanımına bir miktar katkı yapmış olabilir.

Amorf yapılarda kristal kusurların olmamasından dolayı korozyon davranışının daha iyi olduğu iddiasına rağmen, amorf veya kristal yapı gözetilmeksizin, çok katlıdaki korozyon davranışının daha iyi olduğu görülmüştür. Çünkü çok katlı yapı kolonsal büyümeyi ve yüzeydeki kusurların ilerlemesini engellediği için bu durum korozyon çözeltisinin taban yüzeyine ulaşmasını geciktirmiş, bu vesileyle korozyon hızını düşürmüştür. Ayrıca korozyon çözeltisi gecikmeli de olsa tabakalar arasına ulaştığında, burada oluşması muhtemel yüksek oranda Al-oksit (Al^{3+}) içeren pasif oksit tabakası da korozyon potansiyelinin artmasına ve korozyon hızının azalmasına katkı yapmış olabilir. Etkili parametreler arasında, yapısal (tek/çok katlı) dizaynın bu çalışmanın korozyon sonuçları üzerindeki en baskın parametre olduğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak, tek katlı amorf yapıya kıyasla, sadece kaplama parametreleri değiştirilerek aynı elementlerden oluşturulmuş amorf/kristal çok katlı yapının tribolojik, adezif ve korozif özelliklerinin daha iyi olduğu görülmüştür. Dolayısıyla sonraki çalışmalarda, farklı tabaka kalınlıkları, farklı faz denemeleri ve çeşitli kaplama parametrelerine odaklanılarak özelliklerde optmizasyonlar yapılabilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, finansal olarak Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından desteklenmiştir [proje numarası: FDK-2020–8550].

Kaynaklar (References)

1. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G., Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, Biomaterials, 27 (9), 1728-1734, 2006.
2. Chen H.S., Turnbull D., Evidence of a glass–liquid transition in a gold–germanium–silicon alloy, J. Chem. Phys., 48, 2560-2571, 1968.
3. Wang W.H., Dong C., Shek C.H., Bulk metallic glasses, Mater. Sci. and Eng.: R. Rep., 44 (2-3), 45-89, 2004.
4. Lin H.K., Chung B.F., Effects of thermal treatment on optoelectrical properties of AZO/Ag-Mg-Al thin films, Appl. Surf. Sci., 467-468, 249-254, 2019.
5. Lin Y.T., Chung Y.L., Wang Z.K., Huang J.C., AgMgAl metallic glassy and intermetallic thin films for electric contact applications, Intermet., 57, 133-138, 2015.
6. Wang W.H., Hsu J.H., Huang J.C., Optical reflectivity improvement by upgrading metallic glass film quality, Appl. Phys. Lett., 103 (161906),1-4, 2013.
7. Hu T.T., Hsu J.H., Huang J.C., Kuan S.Y., Lee C.J., Nieh T.G., Correlation between reflectivity and resistivity in multi-component metallic systems, Appl. Phys. Lett., 101 (011902), 1-4, 2012.
8. Makuch N., The importance of phase composition for corrosion resistance of borided layers produced on nickel alloys, Mater., 13 (5131), 1-16, 2020.
9. [9] Wenzel R.N., Resistance of solid surfaces to wetting by water, Ind. and Eng. Chem., 28 (8), 998-994, 1936.
10. Subramanian B., In vitro corrosion and biocompatibility screening of sputtered $Ti_{40}Cu_{36}Pd_{14}Zr_{10}$ thin film metallic glasses on steels, Mater. Sci. and Eng. C., 47, 48–56, 2015.
11. Lai J.J., Lin Y.S., Chang C.H., Wei T.Y., Huang J.C., Liao Z.X., Lin C.H., Chen C.H., Promising Ta-Ti-Zr-Si metallic glass coating without cytotoxic elements for bio-implant applications, Appl. Surf. Sci., 427, 485–495, 2018.
12. Wang W., Wang K., Zhang Z., Chen J., Mou T., Michel F.M., Xin H., Cai W., Ultrahigh tribocorrosion resistance of metals enabled by nano-layering, Acta Mater., 206 (116609), 1-12, 2021.
13. Li A., Chen Q., Wu G., Wang Y., Lu Z., Zhang G., Probing the lubrication mechanism of multilayered Si-DLC coatings in water and air environments, Diamond Relat. Mater., 105 (107772), 1-10, 2020.
14. Zhang X., Zhao Y., Gao W., Ren L., Yang K., Study of TiCuN/ZrN multilayer coatings with adjustable combination properties deposited on TiCu alloy, Vacuum, 202 (111202), 2-16, 2022.
15. Khan M.M., Deen K.M., Haider W., Combinatorial development and assessment of a Zr-based metallic glass for prospective biomedical applications, J. of Non-Cryst. Solids, 523 (119544), 1-15, 2019.
16. Kuan S.Y., Du X.H., Chou H.S., Huang J.C., Mechanical response of amorphous ZrCuTi/PdCuSi nanolaminates under nanoindentation, Surf. Coat. Technol., 206, 1116-1119, 2011.
17. Liu Z.X., Li Y., Xie X.H., Qin J., Wang Y., The tribo-corrosion behavior of monolayer VN and multilayer VN/C hard coatings under simulated seawater, Ceram. Int., 47, 25655-25663, 2021.
18. Cai F., Zhou Q., Chen J., Zhang S., Effect of inserting the Zr layers on the tribo-corrosion behavior of Zr/ZrN multilayer coatings on titanium alloys, Corros. Sci., 213 (111002), 1-14, 2023.
19. Xia B., Zhou S., Wang Y., Chen H., Zhang J., Qi B., Multilayer architecture design to enhance load-bearing capacity and tribological behavior of CrAlN coatings in seawater, Ceram. Int., 47, 27430-27440, 2021.
20. Lee J., Liou M-L., Duh J-G., The development of a Zr-Cu-Al-Ag-N thin film metallic glass coating in pursuit of improved mechanical, corrosion, and antimicrobial property for bio-medical application, Surf. & Coat. Technol., 310, 214–222, 2017.
21. Cai C-N., Zhang C., Sun Y-S., Huang H-H., Yang C., Liu L., ZrCuFeAlAg thin film metallic glass for potential dental applications, Intermet., 86, 80-87, 2017.
22. Shuai J., Zuo X., Wang Z., Guo P., Xu B., Zhou J., Wang A., Ke P., Comparative study on crack resistance of TiAlN monolithic and Ti/TiAlN multilayer coatings, Ceram. Int., 46, 6672–6681, 2020.
23. Rajan S.T., Karthika M., Bendavid A., Subramanian B., Apatite layer growth on glassy $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ sputtered titanium for potential biomedical applications, Appl. Surf. Sci., 369, 501–509, 2016.
24. Zhou Q., Du Y., Ren Y., Kuang W., Han W., Wang H., Huang P., Wang F., Wang J., Investigation into nanoscratching mechanical performance of metallic glass multilayers with improved nano-tribological properties, J. of Alloy. and Compd., 776, 447-459, 2019.
25. Lenis J.A., Romero E.C., Macias A.H., Rico P., Ribelles J.L.G., Pacha-Olivenza M.A., Gonzalez-Martin M.L., Bolivar F.J., Mechanical, structural, and biological evaluation of multilayer HA-Ag/TiO_2/TiN/Ti coatings on Ti6Al4V obtained by magnetron sputtering for implant applications, Surf. Coat. Technol., 449 (128925), 1-10, 2022.
26. Romero E.C., Osorio J.C., Soto R.T., Macias A.H., Botero M.G., Microstructure, mechanical and tribological performance of nanostructured TiAlTaN-$(TiAlN/TaN)_n$ coatings: Understanding the effect of quaternary/multilayer volume fraction, Surf. Coat. Technol., 377 (124875), 1-11, 2019.
27. Jabed A., Khan M.M., Camiller J., Greenlee-Wacker M., Haider W., Shabib I., Property optimization of Zr-Ti-X (X=Ag, Al) metallic glass via combinatorial development aimed at prospective biomedical application, Surf. Coat. Technol., 372, 278–287, 2019.
28. Xie W., Zhao Y., Chen S., Liao B., Zhang S., Hua Q., He G., Corrosion resistance of AlN monolayer and Al/AlN multilayer deposited by

filtered cathodic vacuum arc, Thin Solid Films, 772 (139762), 1-11, 2023.

29. Inoue A., Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, Acta Mater., 48, 279-306, 2000.

30. Guo S., Liu C.T., Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, Prog. in Nat. Sci.: Mater. Int., 2, 433-446, 2011.

31. Takeuchi A., Inoue A., Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element, Mater. Transactions, 46 (12), 2817-2829, 2005.

32. Kumar P. , Avasthi S. , Diffusion barrier with 30-fold improved performance using AlCrTaTiZrN high-entropy alloy, J. of Alloy. and Compd., 814 (151755), 1-5, 2020.

33. Zhao Y., Xu F., Zhang D., Xu J., Shi X., Sun S., Zhao W., Gao C., Zuo D., Enhanced tribological and corrosion properties of DLC/CrN multilayer films deposited by HPPMS, Ceram. Int., 48, 25569–25577, 2022.

34. Thornton J.A., High rate thick film growth, Annu. Rev. Mater. Sci., 7, 139-260, 1977.

35. Khamseh S., Alibakhshi E., Ramezanzadeh B., Lecomte J-S., Laheurte P., Noirefalize X., Laoutid F., Vahabi H., Tailoring hardness and electrochemical performance of TC4 coated Cu/a-C thin coating with introducing second metal Zr, Corros. Sci., 172 (108713), 1-12, 2020.

36. Obeydavi A., Shafyei A., Rezaeian A., Kameli P., Lee J-W., Microstructure, mechanical properties and corrosion performance of $Fe_{44}Cr_{15}Mo_{14}Co_7C_{10}B_5Si_5$ thin film metallic glass deposited by DC magnetron sputtering, J. of Non-Cryst. Solids., 527 (119718), 1-17, 2020.

37. Mani S.P., Agilan P., Kalaiarasan M., Ravichandran K., Rajendran N., Meng Y., Effect of multilayer CrN/CrAlN coating on the corrosion and contact resistance behavior of 316L SS bipolar plate for high temperature proton exchange membrane fuel cell, J. Mater. Sci. Technol., 97, 134–146, 2022.

38. Mohri M., Wang D., Ivanisenko J., Gleiter H., Hahn H., Investigation of the deposition conditions on the microstructure of TiZrCuPd nano-glass thin films, Mater. Charact., 131, 140-147, 2017.

39. Thornton J.A., Sputter coating-Its principles and potential, SAE Trans. 82, 1787-1805, 1973.

40. Ketov S.V., Joksimovic R., Xie G., Trifonov A., Kurihara K., Louzguine-Luzgin D.V., Formation of nanostructured metallic glass thin films upon sputtering, Heliyon. 3 (1),1-16, 2017.

41. Bönninghoff N. , Diyatmika W. , Chu J.P. , Mráz S. , Schneider J.M., Lin C L., Eriksson F., Greczynski G., ZrCuAlNi thin film metallic glass grown by high power impulse and direct current magnetron sputtering, Surf. & Coat. Technol., 412 (127029), 1-9, 2021.

42. Wang Y.X., Zhang S., Lee J-W., Lew W.S., Li B., Influence of bias voltage on the hardness and toughness of CrAlN coatings via magnetron sputtering, Surf. & Coat. Technol., 206, 5103–5107, 2012.

43. Wang M., Zhang K., Zhang Y., Qi J., Huang H., Zhang S., Wang M., Wang X., Wen M., Self-assembly of nanocrystalline@amorphous core-shell nanostructure in the TA19 alloy film to achieve high strength, J. of Alloy. and Compd., 819 (153039), 1-10, 2020.