



**BOR ESASLI FONKSİYONEL NANOKOMPOZİT
İNCE FİLM SENTEZLENMESİ: YAPISAL
– MEKANİK – TRIBOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ayşenur KELEŞ

Doktora Tezi

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**BOR ESASLI FONKSİYONEL NANOKOMPOZİT İNCE FİLM
SENTEZLENMESİ: YAPISAL – MEKANİK – TRİBOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ayşenur KELEŞ

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**BOR ESASLI FONKSİYONEL NANOKOMPOZİT İNCE FİLM SENTEZLENMESİ:
YAPISAL – MEKANİK – TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU danışmanlığında, Ayşenur KELEŞ tarafından yapılan bu çalışma 01/04/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı – Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği (5/5)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yaşar TOTİK

İmza :

Üye : Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ersin ARSLAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ali Fatih YETİM

İmza :

Üye : Doç. Dr. Fatih YILDIZ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 11.04.2019 tarih ve 16. / . 21 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1003 projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 215M213

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

BOR ESASLI FONKSİYONEL NANOKOMPOZİT İNCE FİLM SENTEZLENMESİ: YAPISAL – MEKANİK – TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ayşenur KELEŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Bor esaslı filmler, mekanik, tribolojik ve kimyasal özellikleri nedeniyle endüstriyel uygulamalar için çok önemlidir. Bor esaslı filmler arasında, c-BN filmler üstün özelliklere sahiptir. Ancak, farklı güç kaynakları ile manyetik alanda sıçratma kullanarak sentezlenen c-BN filmlerin adezyon özellikleri ultra yüksek sertlik değerlerine ulaşıldığında genel olarak yetersizdir. Son zamanlarda, Yüksek Güç Darbeli Manyetik Alanda Sıçratma (HiPIMS) güç kaynakları kaplamaların adezyonunu arttırmak için kullanılmaktadır ve HiPIMS kullanılarak büyütülmüş c-BN hakkında henüz literatürde bir çalışma bulunmamaktadır. Bu noktadan hareketle; c-BN filmler, kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma (CFUBMS) ve HiPIMS teknikleri kullanılarak 4140 çelikler üzerine kaplandı. c-BN filmleri büyütme için taban malzemede (4140 çeliği) dc, TiB₂ ve Ti hedeflerde pulsed-dc ve B₄C hedeflerde ise HiPIMS güç kaynağı kullanıldı. c-BN filmlerin büyümesi sırasında kaplama parametrelerinin optimize edilmesi için Taguchi L₉ tasarımı kullanıldı. c-BN filmlerin yapısal özelliklerini araştırmak için SEM, XPS ve FT-IR analizleri; mekanik özelliklerini araştırmak için mikrosertlik ve scratch testleri; tribolojik özelliklerini belirlemek için ise pin-on-disk tribo testi yapıldı. Yapılan testler sonucu en yüksek adezyon değeri en düşük basınç gerilmesine (2GPa) sahip R7 kaplamasında 43N olarak elde edildi. En yüksek sertlik değeri, en düşük sürtünme katsayısı ve aşınma oranı; en yüksek basınç gerilmesine (8,89GPa) sahip R3 kaplamasından sırasıyla 56GPa, 0,128 ve 1,391*10⁻⁶mm³/Nm olarak elde edildi.

2019, 104 sayfa

Anahtar Kelimeler: c-BN, manyetik alanda sıçratma, HiPIMS, FT-IR, SEM, XPS, scratch

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

BORON BASED FUNCTIONAL NANOCOMPOSITE THIN FILM SYNTHESIS: INVESTIGATION OF STRUCTURAL - MECHANICAL-TRIBOLOGICAL PROPERTIES

Ayşenur KELEŞ

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering
Department of Design and Manufacturing

Supervisor: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Boron based films are very important for industrial applications due to their mechanical, tribological and chemical properties. Among boron-based films, c-BN films have superior properties. However, the adhesion properties of c-BN films synthesized using sputter in magnetic field with different power sources are generally insufficient when the ultra-high hardness values are reached. Recently, High Power Impulse Magnetic Field Sputtering (HiPIMS) power sources have been used to increase the adhesion of coatings, and there is no study in the literature on c-BN using HiPIMS. From this point; c-BN films were grown on 4140 steels using Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering (CFUBMS) and HiPIMS. Dc was applied to substrate, pulsed-dc was applied to TiB₂ ve Ti targets and HiPIMS was applied to two B₄C targets. 9 different coatings were made by using Taguchi L₉ design to determine the optimum parameters for c-BN films. The characteristic properties of c-BN films were analysed using SEM, XPS and FT-IR, hhe mechanical properties were tested using a microhardness and scratch testers and the tribological properties were performed by a pin-on-disc tribotester under atmosphere. As a result of the tests, the highest adhesion value was obtained as 43N in the R7 coating with the lowest compressive internal stress (2GPa). Highest hardness value, lowest coefficient of friction and wear rate; from the R3 coating with the highest compressive internal stress (8,89GPa), were 56GPa, 0,128 and 1,391*10⁻⁶mm³/Nm, respectively.

2019, 104 pages

Keywords: c-BN, magnetron sputtering, HiPIMS, FT-IR, SEM, XPS, scratch

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasında bana her türlü desteği veren, değerli yardımlarını ve anlayışını esirgemeyen tez yöneticim Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na teşekkür ederim.

Deneyisel ve teorik çalışmalarım sırasında ve yapılan analizlerde bana her zaman destek olan Sayın Prof. Dr. Yaşar TOTİK'e, ve tezin hazırlanmasında emeği geçen Erbey DAYAUÇ'a, ismini sayamadığım bütün hocalarıma teşekkür ederim. Erzincan Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Özlem BARAN'a yaptığı katkılardan dolayı teşekkürü borç bilirim.

Doktora öğrenimim boyunca "BİDEB 2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı" kapsamında katkı sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna tezimdaki deneyleri yapabilmem için 215M213 numaralı araştırma projesini finansal olarak desteklediği için teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu zamana kadar bana hep güvenen, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen annem Yıldız KELEŞ'e ve babam Sakıp KELEŞ'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayşenur KELEŞ

Şubat, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. İnce Film-Kaplama.....	5
2.2. İnce Film Sentezlenmesi	5
2.2.1. Kimyasal metotlar	7
2.2.2. Fiziksel metotlar	8
2.3. İnce Film Kaplamasında Vakum ve Plazma	9
2.3.1. Vakum, plazma ve ince film ilişkisi.....	9
2.4. Bu Çalışmanın Amaç ve Hedefleri.....	11
2.5. Tezin Ana Hatları	12
2.5.1. BN yapı ve kompozisyonu	12
2.5.2. c-BN Filmin genel karakteristiği.....	13
2.5.3. c-BN özellikleri	14
2.5.4. c-BN Sentezleme prosesleri	16
2.6. Sıçratma Tekniği	17
2.6.1. Sıçratma tekniğinin tarihsel gelişimi	17
2.6.2. Düzlemsel magnetronun temel prensibi	18
2.6.3. Manyetik alanda sıçratma.....	20
2.7. HiPIMS.....	23
2.7.1. Genel tanım	23
2.7.2. Plazma özellikleri	24
2.7.3. HiPIMS tekniğinin avantaj ve dezavantajları.....	25
2.7.4. Geri dönüş etkisi.....	28

2.7.5. Verim etkisi	29
2.7.6. İyon parçacıkları etkisi	30
2.7.7. Manyetik dengesizlik ve güdüm etkisi	30
2.7.8. Reaktif HiPIMS	30
3. MATERYAL ve YÖNTEM	34
3.1. Materyal.....	34
3.2. Kaplama Sistemi ve Proses Şartları.....	34
3.2.1. c-BN filmlerin sentezlenmesi.....	34
3.3. Kaplama Özelliklerinin Analiz Edilmesi	38
3.3.1. Mikro-yapısal özelliklerin araştırılması	38
3.3.2. Mekanik özelliklerinin araştırılması.....	41
3.3.2.a. Mikrosertlik ölçümleri.....	41
3.3.3. Sürtünme-aşınma özelliklerinin araştırılması.....	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	44
4.1. Mikroyapı Test Bulguları ve Tartışma	44
4.2. XPS Analiz Bulguları ve Tartışma	49
4.3. FT-IR Analiz Bulguları ve Tartışma	57
4.4. Mikrosertlik Bulguları ve Tartışma	62
4.5. Çizik (Scratch) Bulguları ve Tartışma.....	66
4.6. Tribo-Test Bulguları ve Tartışma	80
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	90
5.1. Sonuçlar.....	90
5.2. Öneriler.....	92
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	105

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

α	İyonizasyon ihtimali
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$^{\circ}\text{K}$	Kelvin derece
μ	Mikron
$\text{\AA}$	Angstrom
Ar	Argon
B_4C	Borkarbür
c-BN	Kübik bor nitrür
cm	Santimetre
eV	Elektrovolt
g	Gram
GPa	Gigapaskal
h-BN	Hegzagonal bor nitrür
n	Nano
N	Newton
N_2	Azot
$^{\circ}$	Derece
Ra	Yüzey pürüzlülüğü
V	Volt
W	Watt
β	Geri dönüş ihtimali
γ	Sıçratma verimi

Kısaltmalar

CFUMBS	Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering-Kapalı Alan Dengelenmemiş Manyetik Alanda Sıçratma)
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
Dc	Doğru akım
DLC	Elmas Benzeri Karbon
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrokopi
HiPIMS	Yüksek Güç Darbeli Manyetik Alanda Sıçratma
HK	Knoop sertlik
HPHT	Yüksek Sıcaklık Yüksek Basınç
HV	Vickers sertlik
Lc	Kritik yük (Adezyon)
PHI	Plazma Destekli İyon Aşılama
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
Rf	Radyo frekansı
sccm	Standart kübik santimetre/dakika
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Wa	Aşınma oranı
W _h	Aşınma Hacmi
XPS	X ışını Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İnce film kaplama teknikleri.....	6
Şekil 2.2. (a) Elektrik ve manyetik alanın paralel olması durumunda ve b) elektrik ve manyetik alanın birbirine dik olması durumunda elektronların hareketi ve dönmesi.....	11
Şekil 2.3. Bor nitrürün sp^2 ve sp^3 konfigürasyonu.....	12
Şekil 2.4. hBN, wBN, rBN ve cBN kristal yapıları	13
Şekil 2.5. Dikdörtgen düzlemsel magnetron.....	19
Şekil 2.6. Manyetik alanda sıçratma tekniği.....	21
Şekil 2.7. (a) Dengeli manyetik alanda sıçratma (b) Dengesiz manyetik alanda sıçratmanın şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.8. CFUBMS sistemini manyetik alan tasarımın şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.1. HiPIMS çalışma sistemi	25
Şekil 2.10. Hedefe uygulanan pik güç yoğunluğu ve görev döngüsü grafiği.....	26
Şekil 2.11. Plazma hedef tarafından sıçratılan metalin baskın olduğu koşullar altında HiPIMS tekniği ile biriktirilmesiyle ilgili akıları gösteren şematik resim.....	29
Şekil 2.12. Reaktif HiPIMS sisteminde akıların yoğunluğunun basitleştirilmiş şeması	31
Şekil 2.13. a) Klasik yapı zone model, b)Thornton yapı zone model.....	33
Şekil 3.1. Teer Coatings Ltd. Şti. tarafından imal edilmiş PVD sistemi	36
Şekil 3.2. CFUBMS sisteminin şematik gösterimi	37
Şekil 3.3. Optik mikroskop	39
Şekil 3.4. X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	40
Şekil 3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	40
Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskop (SEM).....	41
Şekil 3.7. Mikrosertlik cihazı.....	42
Şekil 3.8. Çizik test cihazı.....	42
Şekil 3.9. CSM yüksek sıcaklık tribo-test cihazı	43
Şekil 4.1. c-BN filmlerin SEM kesit görüntüsü.....	46

Şekil 4.2. c-BN film kaplama kalınlık değerleri için değişken parametrelerin parametre seviyesi ortalama S/N grafiği	48
Şekil 4.3. B 1s bölgesine ait XPS grafiği.....	51
Şekil 4.4. C 1s bölgesine ait XPS grafiği.....	51
Şekil 4.5. Ti 2p _{3/2} bölgesine ait XPS grafiği	51
Şekil 4.6. R1 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği.....	52
Şekil 4.7. R2 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği.....	52
Şekil 4.8. R3 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği.....	53
Şekil 4.9. R4 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği.....	53
Şekil 4.10. R5 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği.....	54
Şekil 4.11. R6 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği.....	54
Şekil 4.12. R7 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği.....	55
Şekil 4.13. R8 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği.....	55
Şekil 4.14. R9 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği.....	56
Şekil 4.15. R1 kaplaması için FT-IR grafiği.....	58
Şekil 4.16. R2 kaplaması için FT-IR grafiği.....	59
Şekil 4.17. R3 kaplaması için FT-IR grafiği.....	59
Şekil 4.18. R4 kaplaması için FT-IR grafiği.....	60
Şekil 4.19. R5 kaplaması için FT-IR grafiği.....	60
Şekil 4.20. R6 kaplaması için FT-IR grafiği.....	61
Şekil 4.21. R7 kaplaması için FT-IR grafiği.....	61
Şekil 4.22. R8 kaplaması için FT-IR grafiği.....	62
Şekil 4.23. R9 kaplaması için FT-IR grafiği.....	62
Şekil 4.24. c-BN film sertlik değerleri için değişken parametrelerin parametre seviyesi ortalama S/N grafiği	64
Şekil 4.25. R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri	70
Şekil 4.26. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda	

elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri	71
Şekil 4.27. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri	72
Şekil 4.28. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri	73
Şekil 4.29. R5 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri	74
Şekil 4.30. R6 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri	75
Şekil 4.31. R7 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri	76
Şekil 4.32. R8 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri	77
Şekil 4.33. R9 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri	78
Şekil 4.34. c-BN filmlerin kritik yük değerleri için değişken parametrelerin parametre seviyesi ortalama S/N grafiği	80

Şekil 4.35. c-BN filmlerin aynı B4C hedef gerilimi altındaki kaplamaların (R1,6,8 ve R2,4,9 ve R3,5,7) sürtünme katsayısı-lap grafikleri.....	84
Şekil 4.36. R1 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü	85
Şekil 4.37. R2 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü	85
Şekil 4.38. R3 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü	86
Şekil 4.39. R4 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü	86
Şekil 4.40. R5 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü	86
Şekil 4.41. R6 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü	87
Şekil 4.42. R7 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü	87
Şekil 4.43. R8 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü	87
Şekil 4.44. R9 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü	88
Şekil 4.45. c-BN filmlerin sürtünme katsayısı değerleri için değişken parametrelerin parametre seviyesi ortalama S/N grafiği.....	89
Şekil 5.1. Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan c-BN filmlere yapılan test sonuçlarının karşılaştırılması.....	90
Şekil 5.2. Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan c-BN filmlerin sertlik, sürtünme katsayısı ve aşınma oranının karşılaştırılması	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yüzey modifikasyon teknikleri	2
Çizelge 1.2. Kaplama yöntemleri.....	3
Çizelge 2.1. Kübik bor nitrür ve elmasın karşılaştırılması	15
Çizelge 2.2. HiPIMS ile dcMS karşılaştırılması.....	28
Çizelge 3.1. 4140 çeliğinin (%wt) kimyasal bileşimleri.....	34
Çizelge 3.2. c-BN esaslı kompozit yapıda filmlerin büyütülmesi için kullanılan parametre ve seviyeler ile ilgili Taguchi deney planı	37
Çizelge 4.1. c-BN filmlerin kaplama kalınlıkları.....	45
Çizelge 4.2. Film kalınlıkları için hesaplanan gürültü oranları	47
Çizelge 4.3. c-BN filmlerin XPS analiz sonuçları	49
Çizelge 4.4. Kaplanmış filmlerin fotoelektron bağ enerjisi.....	57
Çizelge 4.5. c-BN filmlerin bası iç gerilmeleri ve c-BN fazının yüzde miktarları	58
Çizelge 4.6. c-BN filmlerin mikrosertlik	63
Çizelge 4.7. Filmlerin mikrosertlik değerleri için hesaplanan gürültü oranları.....	63
Çizelge 4.8. c-BN filmlerin kritik yük değerleri.....	67
Çizelge 4.9. Filmlerin kritik yük değerleri için hesaplanan gürültü oranları.....	79
Çizelge 4.10. c-BN filmlerin sürtünme katsayısı ve aşınma oranı değerleri	82
Çizelge 4.11. Sürtünme katsayısı değerleri için hesaplanan gürültü oranları.....	88

1. GİRİŞ

Yüzey sürtünmesi ve aşınma kayıpları, tarih öncesi zamanlardan günümüze kadar önemli sorunlar ile varola gelmiştir. Bu sebeple, birbiri ile temasta olan makine elemanlarının yağlanması, düşük sürtünme katsayısıyla enerji kaybının önlenmesini ve aşınma miktarının düşmesiyle çalışma ömrü artırılmış oldu. Fakat makine elemanının bazı çalışma şartları (yüksek sıcaklık, kroyejenik sıcaklıklar, vakum vb.) altında sıvı yağların kullanılması uygun olmamaktadır. Bu durumu çözebilmek için yüzey modifikasyon teknikleri geliştirilmiştir. Yüzey modifikasyon teknikleri; termal, termokimyasal, kaplama ve dubleks işlemler olmak üzere dört gruba ayrılır. Termal işlemler (yüzey sertleştirme, bilyalı dövme, derin haddeleme) ile malzemenin sadece mikroyapısı değişir, termokimyasal (karbürleme, nitrürleme, karbonitrürleme, nitrokarbürleme, borlama) işlemlerle, malzemenin hem kimyasal kompozisyonu hemde mikro yapısı değişir. Kaplama (Elektrokimyasal kaplama, Elektroliz kaplama, CVD, PVD, Termal sprey kaplama, Kaynak vb.) yöntemi, malzemenin yüzeyine farklı bir malzemenin nano-mikro veya makro yapıda atomik-moleküler boyutta transfer olmasıdır; dubleks işlem ise, termal/termokimyasal/kaplama yöntemlerinin en az ikisinin malzeme yüzeyine uygulanmasıdır. Yüzey modifikasyon tekniklerinin ve kaplama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları sırasıyla Çizelge 1.1 ve Çizelge 1.2’de gösterilmektedir (Tillmann and Vogli 2006; Voevodin *et al.* 2014).

Makine elemanlarının çalışma şartları, kirliliğin önlenmesi ve taşıma mekanizmalarında ağırlığın optimize edilmesi gibi problemlerden dolayı yapılan AR&GE çalışmaları geliştirilen yüzey modifikasyon teknikleri ile katı yağlayıcıların, sıvı yağlayıcıların yerini almasını sağladı. Katı yağlayıcılar sertlik değerlerine göre kıyaslama yapıldığında yumuşak (<40GPa) ve sert (>40GPa) olarak ikiye ayrılırlar. En sık kullanılan yağlayıcılar Elmas benzeri karbon (sert katı yağlayıcı), geçiş metal dikalkojenler (yumuşak katı yağlayıcı) ve polimerik kompozit kaplamalardır. Sert katı yağlayıcılar sadece sürtünme katsayısını ve aşınma miktarını düşürmeyip aynı zamanda kayma ve yuvarlanma hareketi yapan sistemlerde termal dengeyi de sağlarlar (Scharf and Prasad 2012; Voevodin *et al.* 2014).

Çizelge 1.1. Yüzey modifikasyon teknikleri

Tekniğin adı	Avantaj(lar)ı	Dezavantaj(lar)ı
Sertleştirme; İndüksiyon ile Lazer, Alevle	- Ucuz - 1-10 mm derinliğinde uygulama -Uygun yöntem seçebilme	- Çeliklerle sınırlı, %0.6-3 Co içeren - Distorsiyon olabilir
Shot peening (Plastik deformasyona uğramış parçalar için)	- Korozyona karşı koruma - Yorulmaya karşı direnci artırır	- İnce parçalara uygulanması zor - Sertlikte artış çok az
Derin haddeleme	- Korozyona karşı koruma - Yorulmaya karşı direnci artırır	- Pahalı
Karbürleme	- Bütün alaşımlı çeliklere uygulanabilir ($C < \%8$) - İşlem kontrol edilebilir	- Distorsiyon - Soğuma anında çatlak oluşumu
Nitrürleme	- Distorsiyon görülmesi az olur - Yüksek sıcaklıklarda yüksek sertlik	- Proses genellikle çok yavaş
Karbonitrürleme	- Sertleştirme ve karbürlemeye göre daha az distorsiyon	- Proses çok yavaş
Nitrokarbürleme	- Adeziv aşınmaya karşı dayanıklı - Korozyona karşı koruması iyi - Yüksek sertlik	- İnce malzemeler için uygun değil
Borlama	- Yüksek sıcaklıklarda sertliği kararlıdır - Pek çok çeliğe uygulanabilir	- Yüksek sıcaklıklarda distorsiyon - Gevrek

Çizelge 1.2. Kaplama yöntemleri

Tekniğin adı	Avantaj(lar)ı	Dezavantaj(lar)ı
Elektrokimyasal kaplama	- Yüksek sertlik - Korozyona karşı dayanım - Düşük sürtünme katsayısı	- Kompleks geometriye sahip malzemelerin kaplanması zor - Hidrojen gevrekliği - Çevreye zararlı - İşlem sonrası ısıtıl işleme gerek duyulabilir
Elektroliz kaplama	- Düşük sıcaklıkta kaplama - Korozyona karşı yüksek koruma - Bütün metal alaşımları ve iletken olmayan malzemeler kaplanabilir - Kompleks geometriye sahip olan malzemelerde bile uniform kalınlık	- İşlem sonrası ısıtıl işleme gerek duyulabilir
CVD	- Yüksek sertlik - İyi adezyon	- Distorsiyon - Yüzey geometrisi önemli - Kullanılan gaz miktarı çok yüksek
PVD	- Yüksek adezyona sahip yoğun film - Düşük kaplama sıcaklıkları - Her türlü malzeme kaplanabilir - Her türlü kaplama kaplanabilir	- Kaplama süresi uzun - Pahalı
Termal sprej	- İyi adezyon	- Kalıntı porozite
Kaynak	- Yüksek adezyon - Ucuz	- Malzeme sınırlı

Yağlayıcı olarak da kullanılan sert katı filmler; nitrür-borür-karbür (BC, c-BN, TiBCN, TiB₂, DLC (Elmas Benzeri Karbon)) savunma sanayii ve talaşlı imalat sektöründe kullanılmakta ve geliştirilmesi yönünde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Sert katı yağlayıcıların; yüksek kırılma tokluğu, düşük sürtünme katsayısı, yüksek oksidasyon direnci, yüksek termal ve kimyasal kararlılık gibi kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olması her geçen gün hemen hemen her sanayi kolunda kullanım yeri bulmasında katkılar sağlamaktadır. Ayrıca sert katı yağlayıcı filmlerin sahip olduğu güçlü kovalent bağlardan dolayı yüksek adezyon değerlerine sahip olmaktadır (Raveh *et al.* 2007; Gunda and Narala 2017). Yüksek sertliğe sahip bu seramik yapıların mekanik ve kimyasal özellikleri üretildikleri kaplama yöntemi ve proses parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Bu kaplamalar, elektrolitik kaplama, lazer kaplama (Zergioti *et al.* 1997), plazma destekli iyon aşılama (PHI), elektron bombardımanı (Bunshah *et al.* 1977; Pierson and Mullendore 1981; Shikama *et al.* 1988; Riviere *et al.* 1996), kimyasal buhar kaplama (CVD) ve fiziksel buhar kaplama (PVD) (Elders *et al.* 1991; Treglio *et al.* 1993; Prakash *et al.* 2014), ile büyütülmektedirler. Günümüzde sert ve aşınmaya dirençli kaplamaların üretiminde en çok PVD yöntemleri kullanılmaktadır (Kunc *et al.* 2003).

Sert kaplamalar sertlik değerlerine göre süpersert (40-60GPa) ve ultrasert (>80GPa) olarak sınıflandırılmaktadır. Süpersert ve ultrasert malzemeler; yüksek koordinasyon numarası, küçük bağ mesafesi ve atomlararası kovalent bağa sahip olan kübik bor nitrür (c-BN) ve elmadır. Sertlik değerleri kıyaslandığında, elmas c-BN'den daha serttir. Bunun sebebi elmadaki karbon-karbon bağının tamamen kovalent bağ olmasıdır. c-BN'deki bor-azot bağın bir kısmı iyonik bağdır (Audronis *et al.* 2004; Soltani *et al.* 2010).

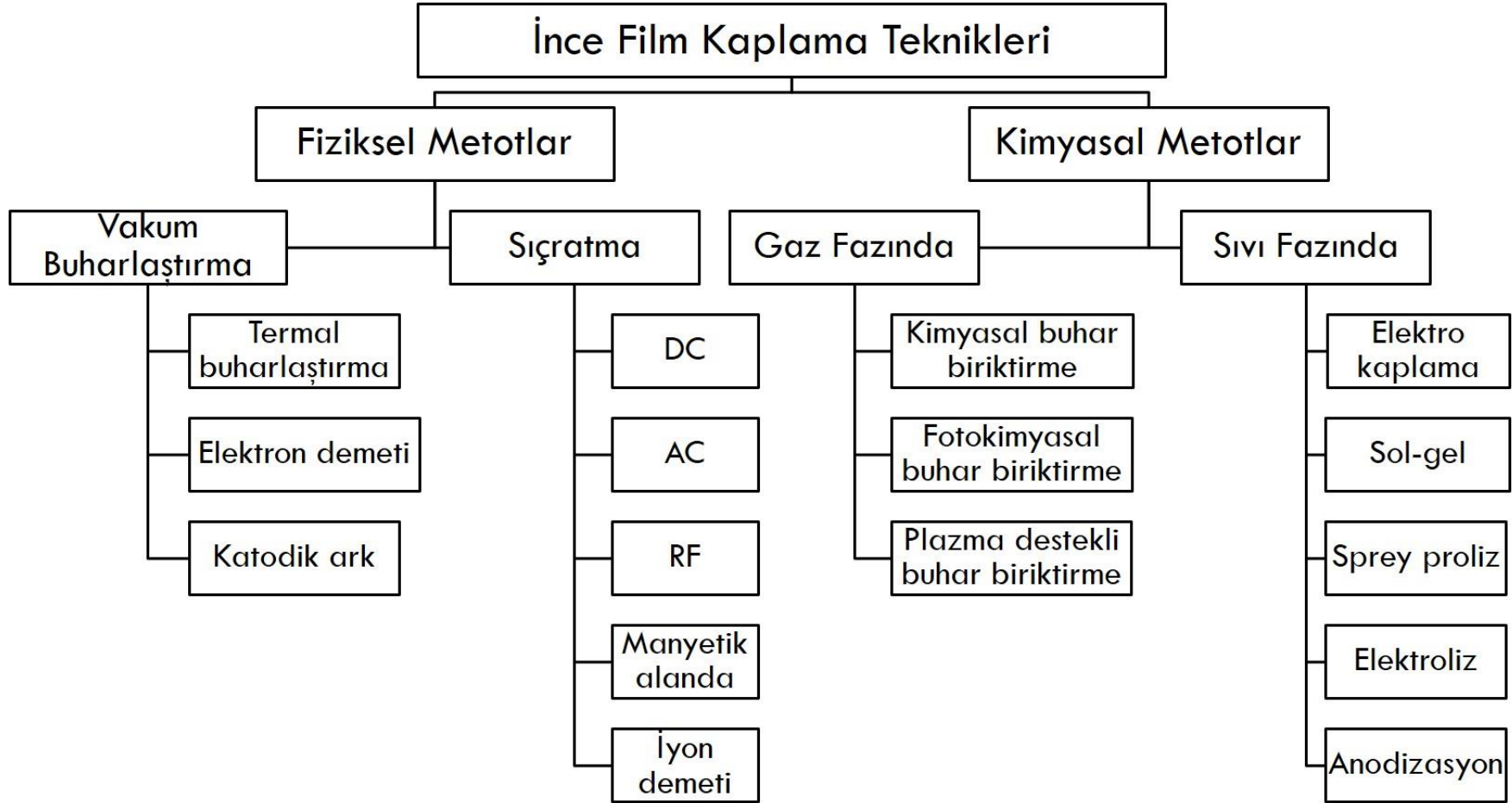
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. İnce Film-Kaplama

İnce filmler, birkaç atomik katmandan birkaç mikrometreye kadar değişen kalınlıklara sahip katmanlardır ve film yapısına bağlı olarak birçok uygulamaya sahip özellikler taşıyabilir. Parçaların yüzey özelliklerini iyileştirmek için ince bir filmle kaplanabilir. Aşınma ve/veya korozyona karşı korumak, elektriksel özellikler, termal bariyer görev vs. için ince filmler kullanılmaktadır. Örneğin, sert ve aşınmaya dayanım istenen parçalarda c-BN, DLC, geçiş metal nitrür gibi ince film kaplamalar kullanılmaktadır (Baran *et al.* 2017; Cicek *et al.* 2017; Efeoğlu *et al.* 2017; Keleş *et al.* 2017; Cicek *et al.* 2018; Efeoglu *et al.* 2018). İmplant malzemelerde biyouyumluluk, aşınma ve korozyon özelliklerinin artması için DLC, Ta, TiNbN vb. ince filmler kaplanmaktadır (Almaguer-Flores *et al.* 2009; Joska *et al.* 2012; Velioglu *et al.* 2016).

2.2. İnce Film Sentezlenmesi

İnce film kaplama teknikleri Şekil 2.1’de verilmiştir. İnce film sentez teknikleri, sürecin öncelikle kimyasal mı yoksa fiziksel mi olduğuna bağlı olarak iki geniş kategoriye ayrılır (Panchal 2014).



Şekil 2.1. İnce film kaplama teknikleri (Panchal 2014)

2.2.1. Kimyasal metotlar

Bu teknikte, bir metal sıvı öncül (precursor) katı taban malzemeyi çevreler ve taban malzeme yüzeyi kimyasal olarak değişiklik geçirir. Kimyasal biriktirme teknikleri ile elde edilen ince filmler, yöne bağlı olmaktan ziyade, konformal olma eğilimindedir. Kimyasal metodlar, öncülün fazına göre (sıvı ve gaz fazı) kategorize edilmektedir.

Sıvı fazda kaplama; elektro kaplama, bir çözeltideki metal iyonların yüzey kaplamak için elektrik alanı tarafından hareket ettirildiği kaplama işlemidir. Proseste, bir çözeltiden istenen malzemenin katyonlarını azaltmak ve bir metal ile iletken nesneyi kaplamak için elektrik akımı kullanır. Elektro kaplama aşınma ve korozyon direnci, yağlama, estetik özellikler vb. için kullanılır. Elektro kaplama yöntemi, tersine hareket eden bir galvanik hücreye benzetilmektedir. Kaplanacak parça katot, taban malzeme ise anot olarak görev alır. Her iki bileşen de, bir veya daha fazla çözünmüş metal tuzları ve elektriğin akışına izin veren diğer iyonları içeren elektrolit olarak adlandırılan çözelti içine daldırılır. Güç kaynağı, anoda dc güç verir, anodu oluşturan metal atomlarını oksitler ve çözelti içinde çözülmelerine izin verir. Katot ise, elektrolit çözeltisindeki çözünmüş metal iyonları, çözelti ve katot arasındaki ara yüzeye indirger. Anodun çözünme hızı, katodun kaplama oranına eşittir. Bu şekilde, elektrolit banyosundaki iyonlar sürekli olarak anot tarafından yenilenir. Sol-gel, katı malzemelerin küçük moleküllerden üretildiği bir işlemdir. İşlem, ayrı partiküllerin veya ağ polimerlerinin entegre bir ağının (Jel) öncüsü olarak işlev gören kolloidal bir çözelti içerisindeki monomerlerin, (Sol) haline dönüşmesi ile meydana gelen bir prosestir. Sprey-proliz, bileşenlerin kimyasal bir bileşik oluşturmak üzere reaksiyona girdiği, ısıtılmış bir yüzey üzerine bir çözelti püskürtülerek ince bir filmin biriktirildiği bir işlemdir. Kimyasal reaktifler, istenen bileşikten başka ürünlerin biriktirme sıcaklığında uçucu olacak şekilde seçilmektedir. Elektroliz, çözelti formunda veya erimiş halde bir elektrolitten akım geçirildiğinde redoks tepkimesinin meydana geldiği bir kaplama yöntemidir. Anodizasyon, metal parçaların yüzeyindeki doğal oksit tabakasının kalınlığını artırmak için kullanılan bir elektrolitik pasivasyon işlemidir (Paunovic *et al.* 2011).

Kimyasal buhar biriktirme (gaz fazı) (CVD) ise, genellikle yüksek sıcaklık gerektiren ve bu yüzden taban malzemenin seçimini sınırlayan bir yöntemdir. CVD tekniğinde hedef malzeme buhar hale getirilir ve buhar faz taban malzeme yüzeyinde kimyasal reaksiyon gerçekleştirerek film oluşturulur. Plazma geliştirilmiş CVD (PECVD) ise öncül olarak iyonize bir buhar veya plazma kullanır (Dobkin and Zuraw 2010).

2.2.2. Fiziksel metotlar

Fiziksel biriktirme, ince metal filmi üretmek için mekanik, elektromekanik veya termodinamik araçlar kullanır. Metallerin çoğunun nispeten yüksek enerjilerle bir arada tutulabilmesi ve bu enerjileri depolamak için kimyasal reaksiyonlar kullanılmadığı için, ticari fiziksel biriktirme sistemleri, düşük basınçlı bir buhar ortamının düzgün bir şekilde işlev görmesini gerektirmektedir. Kaplanacak taban malzeme, enerjitik, entropik bir ortama yerleştirilir, böylece kaplanan film parçacıkları taban malzeme yüzeyine doğru gelir. Tüm sistem, parçacıkların mümkün olduğunca serbest bir şekilde hareket etmesini sağlamak için bir vakum biriktirme bölgesi içinde tutulur. Partiküller düz bir yol izlemeye eğilimli oldukları için, fiziksel yollarla biriktirilen ince film, konformal olmaktan ziyade genellikle yöne bağlıdır (Smith 1995). Fiziksel metotlar buharlaştırma ve sıçratma olarak ikiye ayrılır.

Termal buharlaşma yönteminde, metali eritmek ve buhar basıncını uygun aralığa yükseltmek için bir elektrikli direnç ısıtıcısı kullanır. Yüksek vakumda yapılan bu işlem, buharın odadaki diğer gazlarla reaksiyona girmeden ya da saçılmadan taban malzemeye ulaşmasını sağlar. Isıtma üniform olmadığından, düşük erime derecesine sahip filmler kaplanabilir (Valladares 2011).

Sıçratma ise plazma ortamındaki taban malzeme üzerine büyütülecek filmin hedeften çıkarılması işlemine (genellikle argon gibi asal gaz ile oluşturulan plazma) dayanır (Wasa *et al.* 2004). Bu yöntem hızlıdır ve aynı zamanda iyi bir kalınlık kontrolü sağlar. 1800'lü yılların ortalarından bu yana, sıçratma olarak bilinen bu mekanizma kaplamalar için yaygın olarak kullanılmıştır (Mattox 2003).

Sıçratma mekanizmasından yaklaşık 70 yıl sonra ise, manyetik alanın bulunması, daha yüksek bir oranda ve daha gelişmiş özellikte filmler büyütmeye izin vermiştir (Michel 1935). Sıçratma tekniği, Bölüm 2.6-8'de daha ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.3. İnce Film Kaplamasında Vakum ve Plazma

2.3.1. Vakum, plazma ve ince film ilişkisi

Vakum terimi (vakum sözcüğü, boş alan anlamına gelen Latin *vacuus*'tan türetilmiştir) genellikle, basıncın 760Torr'dan (1013.25mbar-101325Pa) az olduğu bir hacim veya alan bölgesini belirtmek için kullanılır. Geleneksel ölçüm sisteminde normal basınç, bir cıva sütunundaki milimetre cinsinden ifade edilir ve 760 milimetre cıva, 1 standart atmosfere eşittir. Geleneksel basınç birimi, yaklaşık olarak 1 milimetre cıvaya eşit olan Torr'dur. Tamamen hiçbir madde içermeyen alanı ifade eden mükemmel veya mutlak bir boşluk, pratik olarak gerçekleşemez. Bununla birlikte, pratik amaçlar için, Amerikan Vakum Topluluğu tarafından önerilen tanıma uygun olarak, vakum terimi genellikle, atmosferik basınçtan daha düşük bir gazla doldurulmuş bir alanı belirtmek için kullanılır (Hoffman *et al.* 1997). Vakum teknolojisindeki ilerleme, ince film biliminin ilerlemesi için gerekli olan temizleyici birikim ortamlarının sağlanması için gereklidir. Bilim insanı, mucit ve politikacı olan Magdeburg, Almanya'daki Otto von Guericke (1602-1686), 1652'de, 2 Torr (0,003 atm) vakum elde eden mekanik bir pistonlu pompa geliştirdi (Greene 2017). Fakat 1800'lü yıllarda bilim insanının daha uzun gaz fazlı ortalama-serbest yollar, daha yüksek birikim oranları ve buhar fazından gelişen filmlerde daha fazla saflık elde etmesi için çok daha iyi bir vakum gerekti. Bu sebeple Alman kimyacı Herman Sprengel (1834-1906) tarafından pratik cıva momentum transfer pompası 1865 yılında geliştirildi (Sprengel 1865). Böylece vakum teknolojisi sürekli geliştirilmesi gereken ayrı bir ilgi alanı oldu. Vakum ortamının sıçratma teknolojisinde birçok yararı vardır. Vakum sayesinde madde yoğunluğu azalır ve böylece çarpışma için ortalama serbest yol uzun olur. Vakumda istenmeyen atom ve moleküllerin (kirleticiler) madde yoğunluğu daha az olur. Düşük basınçlı bir plazma ortamı sağlanır. Kaplama anında ise kütle akış kontrolü için avantajlıdır (Greene 2017).

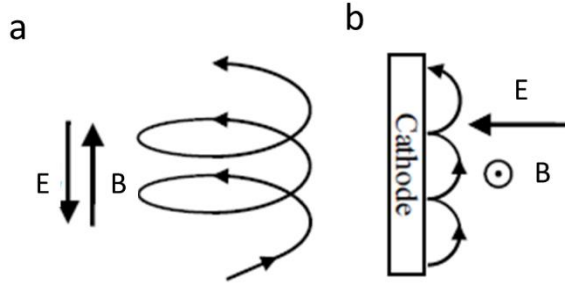
Plazma, serbestçe hareket eden iyonları ve elektronları ve ayrıca nötr parçacıkları içeren iyonize bir gaz olarak tanımlanabilir. Pozitif ve negatif yüklü parçacıkların sayısı ortalama olarak eşittir, bu nedenle plazma yük olarak nötrdür. Elektronlar, düşük kütleleri nedeniyle iyonlardan daha hareketlidir. Bu sebeple, elektronların yeterli enerji kazanmasına izin verilirse, elastik olmayan çarpışmalar yoluyla nötr parçacıkları iyonize edebilir ve böylece daha serbest elektronlar ve iyonlar üretir. Bu durum ise plazmanın sürekliliğini sağlar. Elektronlara kazandırılan bu enerji, ek bir elektrik alan oluşturularak elektronlara hız kazandırılarak oluşturulur (Helmerson *et al.* 2006).

Çarpışmalar arasındaki ortalama yol ve nötr parçacıkların iyonlaşma ihtimalleri plazmadaki parçacıkların enerji ve yoğunluğuna bağlıdır. Elektrik ve manyetik alanların varlığında plazmadaki yüklü parçacıkların hareketi magnetron sıçratma teknikleri için önemlidir. Plazmadaki şarjlı parçacıklar Lorentz kuvvet yasasına (Eşitlik 2.1) göre elektrik ve manyetik alanlardan etkilenir (Samuelsson 2012). Bu denklemde; q coulomb cinsinden parçacığın yükü, E V/m cinsinden elektrik alan, v m/s cinsinden parçacık hızına, B ise Tesla cinsinden manyetik alan ile ifade edilir. Denklemde bütün terimler vektörelidir.

$$F = q(E + v \times B) \quad (2.1)$$

Tek bir parçacık düşünüldüğünde, elektrik ve manyetik alanların paralel olması ve ilk parçacık hızının alanlara paralel olmaması durumunda, parçacık bir manyetik alan hattını çevreleyen ve elektrik alanına paralel olarak hızlanan bir girdap hareketi gerçekleştirecektir. Elektronlar manyetik alanla sınırlanırken, iyonların zayıf bir şekilde sınırlı olduğu söylenir. Bununla birlikte, bazı bölgelerdeki elektronların fazlalığından bir yük birikmesini önlemek için iyonlar elektronları izleyecektir (Bu duruma ambipolar difüzyon denir). İyonlar dolaylı olarak yönlendirilebilir, bu da film büyümesine yardımcı olmak için magnetron tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Dikey elektrik ve manyetik alanlardaki hareket üzerine, yüklü parçacıklar ek olarak “ $E \times B$ ” kayması olarak bilinen dönerek sürüklenme gerçekleştirir (Samuelsson 2012). Bir katot yüzeyinde, sürüklenme hızı hem elektriksel hem de manyetik alanlara dik olacak bir

yönde olacaktır. Elektronların manyetik alana göre hareketi ve dönmesi Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. (a) Elektrik ve manyetik alanın paralel olması durumunda ve b) elektrik ve manyetik alanın birbirine dik olması durumunda elektronların hareketi ve dönmesi (Samuelsson 2012)

Yüzeylerin plazma parçacıkları tarafından bombardıman edilmesi, yüzeyin doğasına ve parçacıkların enerjisine bağlıdır. Yüklü parçacıklar varsa, söz konusu yüzeye gerilim uygulayarak enerji değiştirilebilir. Enerjilerde, 10^{-2} eV'a kadar parçacıklar, yoğunlaşabilir ve yüzeye yapışabilir. Daha yüksek enerjilerde, parçacıklar artan atom yüzey hareketliliği ve ısınma yoluyla büyüyen filmin özelliklerinin modifiye edilmesine büyük ölçüde katkıda bulunur ve ayrıca kimyasal reaksiyonlara da neden olabilir. Her iki etki de film büyümesinde önemlidir. $10-10^3$ eV civarı enerjilerde, bombardımana uğramış parçacıkların itilmesine neden olabilir (sıçratma olayı). Bu etki, filmleri büyötmek için kullanılmaktadır. Gelen iyon başına sıçratılan parçacıkların sayısı ya da sıçratma verimi, hedef malzeme tipine ve ayrıca bombardıman edilen iyonlarının kütlesine ve enerjisine bağlı olarak 0.5 ila 5 arasında değişir. Atomların fırlatılmasıyla birlikte ikincil elektronlar üretilir ve plazmaya enjekte edilir. Parçacık enerjisi artırıldığında ise ($>10^3$ eV), bombardımana tutulmuş malzemedeki parçacıkların implantasyonu gerçekleşir (Samuelsson 2012; Greczynski *et al.* 2014).

2.4. Bu Çalışmanın Amaç ve Hedefleri

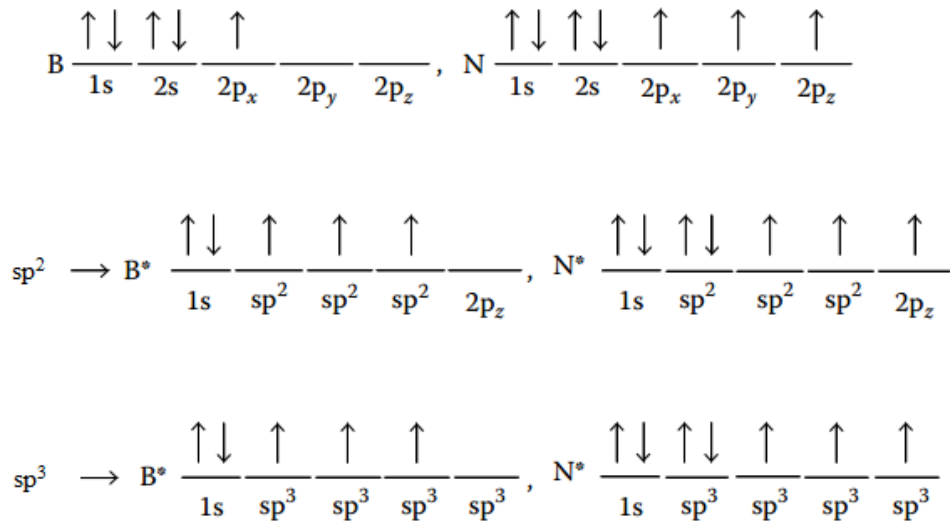
Bu çalışmanın amacı bor esaslı fonksiyonel nanokompozit ince film sentezi yapılması ve sentezlenen ince filmlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin

araştırılmasıdır. Bor esaslı fonksiyonel nanokompozit ince filmlerin sıçratma tekniğinin en son gelişmiş yöntemi olan ve henüz literatürde c-BN filmlerin kaplanmadığı HiPIMS tekniği ile kaplanması hedeflenmiştir. Taguchi yöntemi kullanılarak HiPIMS tekniği için optimum kaplama parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Film sertliği olarak 55GPa ve üzeri film sertliği, adezyon özelliği olarak ise 30N üzeri hedeflenmiştir.

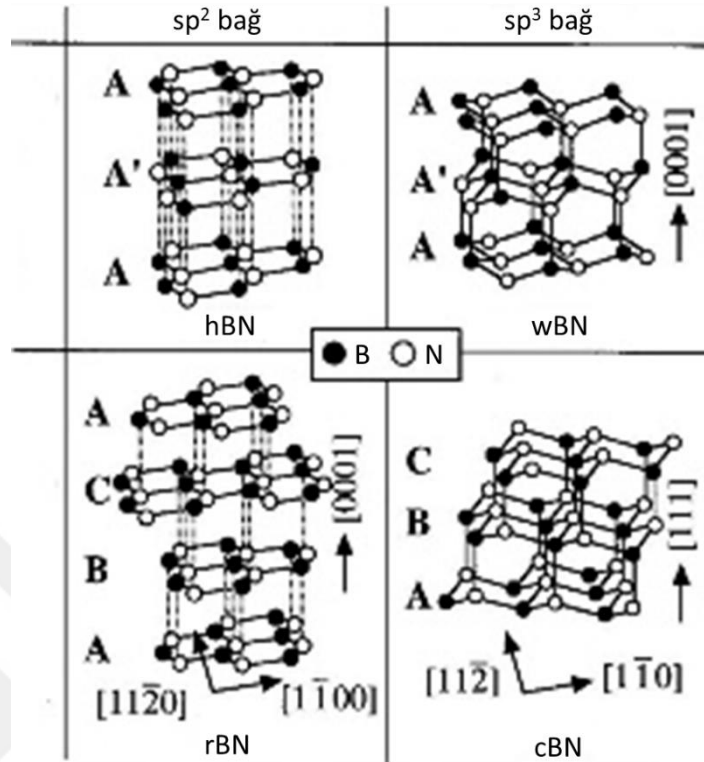
2.5. Tezin Ana Hatları

2.5.1. BN yapı ve kompozisyonu

Bor nitrür (BN), eşit oranlarda bor (B) ve azot (N) atomlarından oluşan önemli bir inorganik bileşiktir. BN; hegzagonal (h-BN) ve rombohedral (r-BN) form olarak sp^2 bağ konfigürasyonunda ya da kübik (c-BN) ve wurzite (w-BN) faz olarak sp^3 konfigürasyonunda bulunabilir. Şekil 2.3’de sp^2 ve sp^3 konfigürasyonu gösterilmektedir. Bağ yapısı analiz edildiğinde h-BN ve c-BN en yaygın bulunan fazdır ve genelde grafit ve elmas ile özdeşleştirilir (Zhang *et al.* 2007; Jiménez *et al.* 2012). Dört kristal yapının şematik resmi Şekil 2.4’de görülmektedir.



Şekil 2.3. Bor nitrürün sp^2 ve sp^3 konfigürasyonu (Hao *et al.* 2015)



Şekil 2.4. hBN, wBN, rBN ve cBN kristal yapıları

2.5.2. c-BN Filmin genel karakteristiği

Bor nitrürün kübik fazı (c-BN) ince film uygulamaları için önemli teknolojik potansiyele sahiptir. Genellikle c-BN özelliklerinden dolayı elmas ile karşılaştırılmaktadır. Elmas doğada oluşmasına rağmen c-BN sentetiktir. Karbon allotropları gibi bor nitrür (BN) de iki kristal yapıya (sp^2 bağa sahip hegzagonal ve sp^3 bağa sahip kübik yapı) ve grafit ve elmas ile benzer fiziksel özelliklere sahiptir. c-BN dört bor atomu ve dört azot atomu içeren bir kübik birim hücresi yapısına sahiptir (Şekil 2.4). Atomların birim hücre içindeki pozisyonu, elmasın kristal yapısı ile aynıdır. Her iki yapı da, bir cisim köşegeni boyunca mesafenin dörtte biri ile dengelenen, iki yüzey merkezli kübik alt düzleminden oluşur. Yapıdaki her atom bir dörtyüzlünün merkezinde konumlandırılmış olarak görülebilir. Her atomun en yakın dört atomik komşusu ise dörtyüzlünün dört köşesini tanımlar. Yani, yapıdaki atomlar temel olarak dört kat koordineli atomlardan oluşan sp^3 bağına sahip üç boyutlu dörtyüzlü ağ içinde

düzenlenir. Her bir bor atomu, dört nitrojen atomuna göre dörtyüzlü olarak çevrelenir ve kovalent bağ ile bağlıdır (Machaka 2007).

c-BN, atomlararası yüksek mukavemetli kovalent bağa sahip, yarı kararlı, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta (HPHT) kararlı faz ve elmaştan sonra ikinci en yüksek mukavemete sahip ve sert malzemedir. c-BN; kolayca manyetik metallerle (nikel ve kobalt) tepkimeye girmez, belirli şartlar altında (10^5Pa , 25°C) kaplanabilir. 1200°C gibi yüksek sıcaklıklarda yüksek oksidasyon direncine sahiptir. Bu özellikleri talaşlı imalatta kullanımını yaygın hale getirmiştir (Audronis *et al.* 2004).

c-BN yüksek bası gerilmesine (25GPa) sahip olduğu için taban malzeme ve film arasında düşük adezyona sahiptir (Audronis *et al.* 2004). Bilindiği üzere; sertlik ve akma gerilmesi (polikristal) yükselmesi, malzemede tane boyutunun küçülmesi ile doğru orantılıdır (Moto *et al.* 2005). Bor esaslı ince filmlerin, özellikle elmaştan sonra en sert malzeme olarak c-BN'ün taban malzeme ile düşük adezyonu, mikroyapıda oluşacak kalıcı gerilme yoğunlukları ve servis performansı yönünde çok önemli noktalar olarak görülmektedir. Bilindiği gibi, yüksek elastik modülü, yüksek sertliği her zaman garanti etmemektedir. Mikroyapıda ve/veya tane sınırlarındaki dislokasyon hareketinin plastik deformasyona karşı ortaya koyduğu davranış şekli dikkate alınarak ve yine Hall-Petch eşitliği ışığında, mikroyapıda nanokristal fazların oluşmasını gerçekleştirmek (örneğin c-BN yapıda minimum %5 civarında h-BN fazının oluşması), tane sınırlarından kesilmeye karşı önemli direnç artışı ortaya koyacağı yapılan bir çalışmada rapor edilmektedir (Veprek 2013).

2.5.3. c-BN özellikleri

En ilgi çekici BN allotropu c-BN'dir. c-BN birçok özelliği ile elmasa benzemektedir. Atomik yoğunluğu h-BN'den %54.7 daha yüksek ve elmaştan ise %4.3 daha düşüktür. Bor ve azotun elektronegativitelerindeki farklılık kübik bor (III A grubu) nitrürün (IV A grubu) emsalsiz olarak iyonik bağ kurmalarına sebep olur. c-BN'ün bant aralığı ($6.3 \pm 0.2\text{eV}$) elmaştan (5.5eV) daha geniştir. c-BN bazı özelliklerinden dolayı elmaştan daha

üstündür. 1200°C de okside olurken, grafitleşme sıcaklığı 1500°C civarındadır. Bu değerler elmas için sırası ile 600°C ve 1400°C'dir. Elmas manyetik metallerle temas edince is bırakmasına rağmen c-BN kimyasal olarak inerttir (Audronis *et al.* 2004; Zhang *et al.* 2007; Jiménez *et al.* 2012). c-BN'ün elmasla karşılaştırıldığında en üstün avantajı yüksek sıcaklıklarda kararlı yapı göstermesidir (Ortner *et al.* 2015). Tüm bu sıradışı mikroyapısal-mekanik-kimyasal özellikler c-BN'ü, savunma sanayii (mekanik ve elektro-mekanik sistem elemanları) ve endüstriyel (öncelikli kesici takımların kaplanması) uygulamalar için vazgeçilmez yapmaktadır. c-BN ve elmasın mekanik özellikleri Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Kübik bor nitrür ve elmasın karşılaştırılması (Spriggs 2002; Audronis *et al.* 2004)

Malzeme Özelliği	c-BN	Elmas
Yoğunluk (g/cm ³)	3.45	3.515
Sertlik (GPa)	45-55	100
Bulk Modülü (GPa)	400	440
Termal iletkenlik (W/(mK))	740	600–2000
Termal genleşme (10 ⁻⁶ /°C)	1.2	0.8
Bant aralığı (eV)	6.4	5.5

c-BN birçok iyi özellikler göstermesine rağmen neredeyse çoğu taban malzeme ile adezyonu zayıftır. Kötü adezyonun sebebi 25GPa'la ulaşan yüksek bası iç gerilmeleridir. Adezyonu iyileştirmek için ilk adım artık gerilmeleri minimize etmektir. Bu istenmeyen etkiyi gidermek için; i) yüksek iyon enerjisi, ii) taban malzeme sıcaklığı, iii) ilave edilen uygun elementler ve iv) uygun ısıtma işlemi (kaplama sonrası) gibi parametre ve/veya yöntemler kullanılabilir (Audronis *et al.* 2004).

Günümüzde kaplamalar ile taban malzeme arasındaki adezyonu iyileştirmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. 1998 yılında Ma ve çalışma arkadaşları, CVD tekniği ile c-BN ince filmini, farklı taban malzemeler Si (100) wafer, yüksek saflıktaki polikristal Ni, Ni kaplanmış Si wafer ve paslanmaz çelik üzerine kapladı. Taban malzeme ile adezyonu en iyi olan filmin Ni taban malzemedeki olduğunu, FTIR ve XPS

karakterizasyon teknikleri kullanılarak %85 oranında c-BN kaplandığını gözlemlediler. Kafes parametreleri karşılaştırıldığında; Ni (kafes parametresi; 0.352nm) taban malzemesinin c-BN (kafes parametresi; 0.362nm) ince filminin büyümesi için iyi bir aday malzeme olduğu görüldü (Ma *et al.* 1998). Klett ve çalışma arkadaşları, yüksek iyon enerjisi ya da düşük Ar/N₂ oranı kullanılıncı iç gerilmelerin 5GPa'nın altına düşebildiği sonucunu elde ettiler (Klett *et al.* 2001). Başka bir çalışmada ise; c-BN filminin adezyonunu iyileştirmek için: 1) B₄C veya BCN gibi ara tabakadan sonra (W, WC, TiAlN, Ti (B,C)) gibi çoklu tabaka kaplama, 2) h-BN/c-BN çok tabakalı kaplama yapılabileceği önerilmiştir (Soltani *et al.* 2010). Bu yönde, Lattemann ve çalışma arkadaşları yaptıkları bir çalışmada; taban malzemeye uygulanan voltajın -700V'a çıkarılması ile h-BN kristal kafeste bazal düzlemlerin taban malzeme yüzeyine paralel olarak büyüdüğü ve gerilmede -9GPa'lık düşmenin oluştuğunu tespit etmişlerdir (Lattemann *et al.* 2006). Diğer taraftan, Ye ve arkadaşları, RF-magnetron sıçratma ile 400°C proses sıcaklığı ve -250V bias voltaj altında plazma ortamına oksijen eklenmesi ile kalıcı gerilmenin düştüğünü gözlemişlerdir (Ye *et al.* 2008). Benzer bir çalışmada; Weidner *et al.* (2012), kübik kafes içine %5 oranında oksijenin eklenmesi ile gerilme değerinde 4GPa'lık bir azalmanın olduğunu rapor etmektedirler (Weidner *et al.* 2012). Bir diğer çalışmada ise c-BN sentezlenmesinde reaktif manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılmış, plazmanın N₂/Ar konsantrasyonunun kontrol (1:16) edilmesi ile optimum kalıcı gerilmeye ulaşıldığı not edilmektedir (Ulrich *et al.* 2010).

2.5.4. c-BN Sentezleme prosesleri

c-BN filmlerin sentezlenmesi için yaygın olarak PVD ve CVD teknikleri kullanılmaktadır. Fakat endüstriyel uygulamalara bakıldığı zaman, pek çok farklı amaç için yüzey koruyucu kaplama türlerini tek ve/veya çok tabakalı, nano yapıda büyütme ve kullanma adına büyük çabalar sarf edilmektedir. İlgili filmler, birçok geleneksel PVD yöntemiyle üretilmektedir. Bunların en yaygın kullanılanı ise manyetik alanda sıçratmadır. Manyetik alanda sıçratma tekniği Bölüm 2.6'da detaylı anlatılmıştır.

2.6. Sıçratma Tekniği

2.6.1. Sıçratma tekniğinin tarihsel gelişimi

Buhar fazından elde edilen ilk ince filmler, 7000 yıldan daha uzun süre önce gözlemlenmiştir. İlk ince film, metalik cevherleri azaltmak için kullanılan sıcak kömür alevini çevreleyen seramik kaplar ve kayalar üzerinde kazara biriken muhtemel metal tabakalardı. Arkeolojik kanıtlara ve metalürjik analizlere dayanarak, bakır eritme (cevher çıkarılması) ve metal işleme, Balkanlar'da (Sırbistan ve Bulgaristan) M.Ö. 5500 ve Anadolu'da en az M.Ö. 5000 yıllarında yapılmaktaydı (Greene 2017). İlk rapor edilen metal film büyümesi ise 1964 yılında Alman eczacı olan Johann Schroeder'ın endotermik reaksiyon yoluyla odun kömürü ile arsenik oksiti [As_2O_3] azaltmak için bir yöntem tarif etmesidir (de Fourcroy 1804). Bu, günümüzde kimyasal buhar biriktirme olarak adlandırılan bir film büyüme metodolojisinin örneğidir. 1966 tarihli bir makalede ele alındığı gibi, Rolsten karbonunun oksitlerin indirgenmesi, 1700'lerde ve 1800'lerin başında, temel fiziksel özelliklerini araştırmak için nispeten saf metallerin elde edilmesi için önemli bir yöntemdi (Rolsten 1966).

Vakum ve elektrik güç teknolojilerinin 1600'lerin ortasından itibaren geliştirilmesi ile 1800'lü yılların ortalarında, fiziksel-buhar biriktirme (PVD) teknikleri (sıçratma ve buharlaştırma) geliştirilmiştir. İlk yayın, sıçratma ile yapılan 1852 yılında yayınlanmış iken, buharlaştırma ile yapılan ilk yayın ise 1871 tarihli (Greene 2017).

1800'lü yılların ortasından itibaren sıçratma teknolojisinin hızlı gelişimi, 1600'lü yıllardan başlayarak vakum teknolojisinin gelişimini ve 1700'lerin sonlarında ve 1800'lerin başlarında dc güç kaynaklarının icat edilmesini gerektirdi.

1800'lerin ortasından 1800'lerin sonuna kadar, sürekli ısıtılı boşaltım ve arkın optik emisyonu hakkında, dc ısıtılı boşaltımın ise elektriksel yapısı ve konfigürasyonu hakkında ve hedeften sıçratılan metal atomların doğası hakkında çeşitli makaleler yayınlanmıştır. İngiliz bilim adamı olan Michael Faraday (1791–1867), 1838 yılında

ışılıtlı boşaltımın elektriksel ve optik karakterizasyonu hakkında bilgi vermiştir. Onun cam boşaltım tüpü pirinç elektrotlar içeriyordu ve 4.4 inç cıva (112 Torr) basınçta, hava, azot, oksijen, hidrojen ve diğer gazlarda kullanılmaktaydı. Bu deneyler sırasında Faraday'ın amacı film kaplamak değildi ve tesadüfen ince film büyütmüş oldu. Daha sonra vakum-ark-biriktirilmiş ince metal filmlerin optik özellikleri üzerine yaptığı çalışma, beşinci Bakerian Dersinde 1857'de tartışılmış ve aynı yıl yayınlanmıştır (Faraday 1857; Greene 2017)

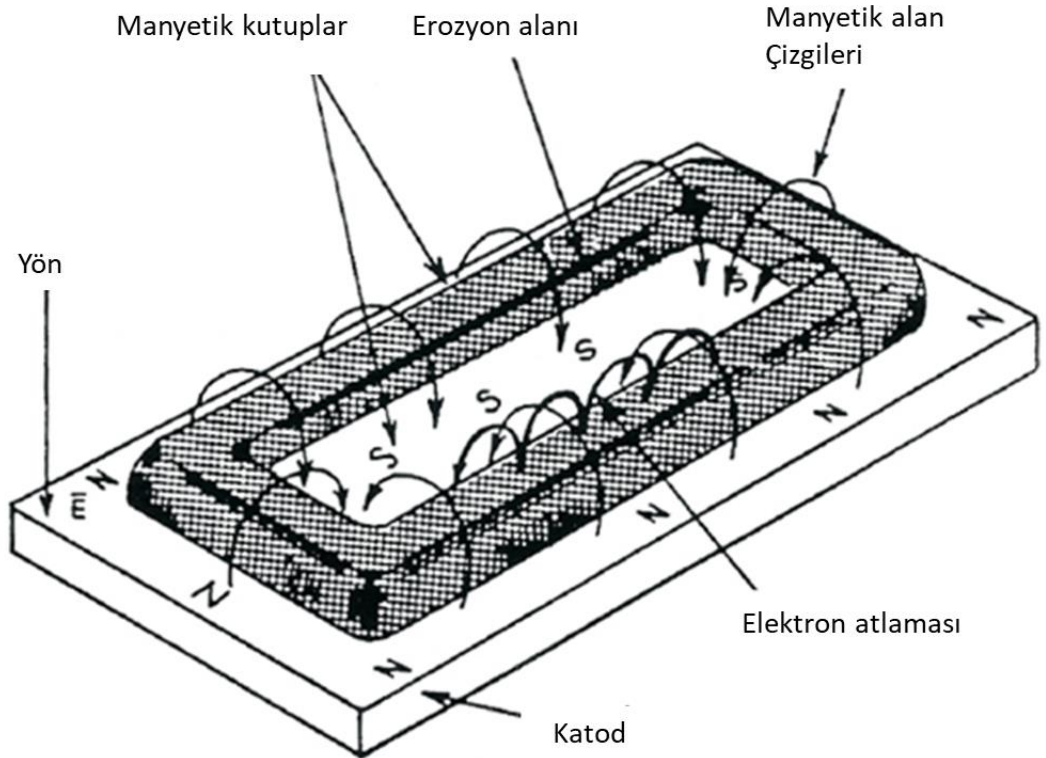
2.6.2. Düzlemsel magnetronun temel prensibi

Magnetron temelli sıçratma, ince filmleri düşük basınçlarda diyotlardan çok daha yüksek oranlarda büyütürler. Dc magnetron temel olarak elektrik ve manyetik alanın boyutsal ilişkisinin, hedeften iyon bombardımanı ile üretilen ikincil elektronları doğrulamak için tasarlanan ve manyetik olarak geliştirilmiş bir diyottur. Bu elektronları hedef yüzeye yakın kalmak için kısıtlamak, çalışma gazını iyonize etme olasılığını artırır, bu da daha düşük bir basınçta sürdürülebilen daha yoğun bir plazma boşalmasıyla sonuçlanır. İyonlar elektronlardan daha ağır olduklarından, sınırlayıcı manyetik alandan etkilenmezler ve bir diyot tipi konfigürasyondaki gibi daha fazla sıçratılabilirler.

Elektron hapsedilmesi, iki alanın $\vec{E}$ ve $\vec{B}$ vektör tarafından verilen Lorentz kuvvetine dayanır. $\vec{E}$ elektrik alan, hedef yüzeye dik olduğu için, yüzeye teğet bir $\vec{B}$ manyetik alanının uygulanması, elektronun, hedefe paralel bir hız bileşeni verir. Elektronların sarmal bir yolda hareket etmesi için plazma içinde zorlanması, elektronun gaz atomu ile çarpışma olasılığında büyük artışa sebep olur ve bu da, plazma bölgesinden saçılmadan önce atomun iyonize olmasına yol açar. Bu etki çok yoğun, düşük empedanslı bir plazma oluşturmak için kullanılabilir. Hedeften tek bir elektron, manyetize edilmiş plazma hacminde en az 10 elektron-iyon çifti üretebilir.

$\vec{E} \times \vec{B}$ sürüklenen ikincil elektronlar için kapalı döngü yolunun oluşumu magnetron olarak tanımlanmaktadır. En basit geometrik tasarımı ise dairesel düzlemsel

magnetrondur. 15cm katodun yakalama veriminin bir örneği olarak, genel olarak elektronların, sistemin duvarlarında kaybolmadan önce, 3x8 misli bir süre boyunca, $\vec{E} \times \vec{B}$ döngüsüne girdiği düşünülebilir. Dairesel düzlemsel magnetron en yaygın kullanılan örnektir. Genel gereklilik basitçe $\vec{E} \times \vec{B}$ sapma yolunun oluşması olduğundan, başka birçok geometrik bozulma vardır. Dikdörtgen düzlemsel magnetron Şekil 2.5’de verilmiştir. Bu geometri, dairesele düzlemsel olana benzer, ancak sadece bir yönde gerilir ve oval koşu yolu gibi $\vec{E} \times \vec{B}$ sürüklenme yolu oluşturur. Ölçüsel olarak, dikdörtgen katodun uzunluğu için gerçek bir sınır yoktur ve katodun uzun kenarlarından örneklerin geçtiği sistemler için kaynaklar birkaç metre uzunluğunda inşa edilebilir (Vasina 2005; Brauer *et al.* 2010).

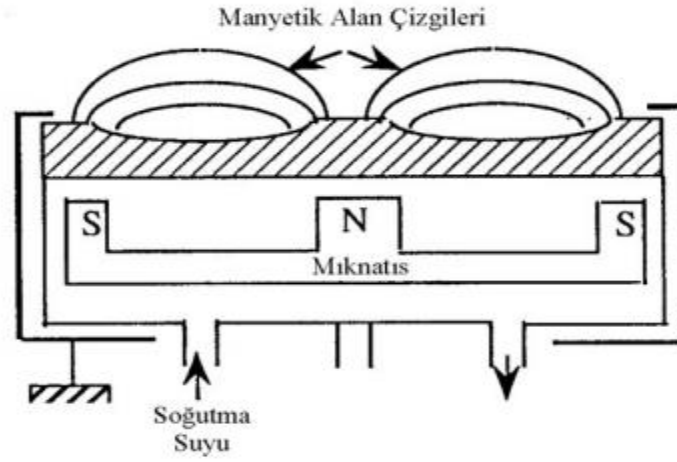


Şekil 2.5. Dikdörtgen düzlemsel magnetron (Brauer *et al.* 2010)

2.6.3. Manyetik alanda sıçratma

Manyetik alanda sıçratma, en yaygın kullanılan kaplama tekniğidir ve yüksek kalitede filmler kaplandığı için endüstride en çok tercih edilen kaplama yöntemidir. Metal, seramik, yalıtkan, alaşım gibi birçok çeşit malzeme kaplanıldığı için manyetik alanda sıçratma PVD teknikleri arasında en çok tercih edilen yöntemdir (Kelly and Arnell 2000). Manyetik alanda sıçratma tekniği Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Manyetik alan sıçratma, hedeflerin arkasına doğal mıknatısların yerleştirilmesiyle elektronları hedef bölgede sınırlandırıp iyonlaşma verimliliğinin artırıldığı gelişmiş sıçratma prosesidir. Manyetik alanda sıçratma işleminde, sıçratılan parçalar (nötr ve iyon) 2-30eV düzeyindeki kinetik enerjiler ile taban malzemeye ulaşır ve bu durumda yoğunlaşan parçacıklar yüksek yüzey hareketliliğine sahip olur. Bunun sonucunda filmler pürüzsüz ve homojen büyürler (Kelly and Arnell 2000). Manyetik alanda sıçratma tekniğinin en büyük dezavantajı ise hedef malzemesi önündeki iyonlaşmanın uniform olmaması ve hedef malzemesinin homojen olmayan bir şekilde erozyona uğraması ve hedef malzemesinin soğutulmak zorunda olunmasıdır (Bhushan and Gupta 1991; Rohde and Münz 1991; Pranevicius 2007).

Manyetik alanda sıçratma tekniğindeki gelişmeler özellikle düşük sürtünme katsayısı, aşınma dayanımı, korozyon dayanımı, dekoratif, optik ve sert kaplamaların ihtiyaç olduğu alanlarda büyük etki yaratmaktadır. Dengesiz manyetik alan, kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma ve darbeli manyetik alan sıçratma teknikleri manyetik alan sıçratma teknolojisinin en büyük devrimleridir. HiPIMS ise şu anda en yeni ve en ümit verici manyetik alan sıçratma yöntemidir, fakat sanayide kullanılabilmesi için bazı konularda iyileştirmeye ihtiyaç duymaktadır (Rossnagel *et al.* 1995; Kelly and Arnell 2000).

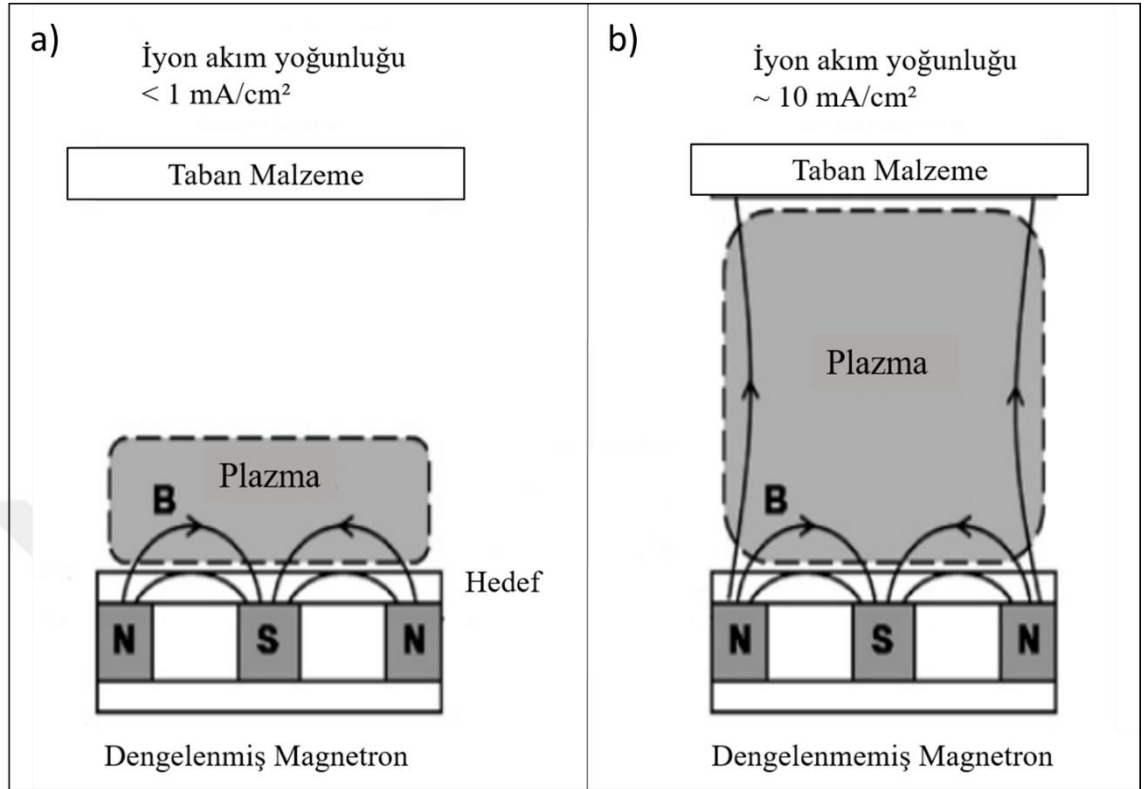


Şekil 2.6. Manyetik alanda sıçratma tekniği (Monaghan and Arnell 1992)

Manyetik alanda sıçratma tekniği, dengeli ve dengesiz manyetik alanda sıçratma olmak üzere iki gruba ayrılır (Şekil 2.7). Bu yöntemler temelde aynı olmasına rağmen, hedef malzeme önünde oluşturulan plazmaya göre birbirinden ayrılırlar.

Dengeli manyetik alanda sıçratma yönteminde plazma hedef metalinin ön kısmında oluşur ve hedeften itibaren 60 mm plazmanın en yoğun olduğu bölgedir. Taban malzemeler bu bölgeye yerleştirilerek kaplama yapılır (Monaghan and Arnell 1992; Kelly and Arnell 2000).

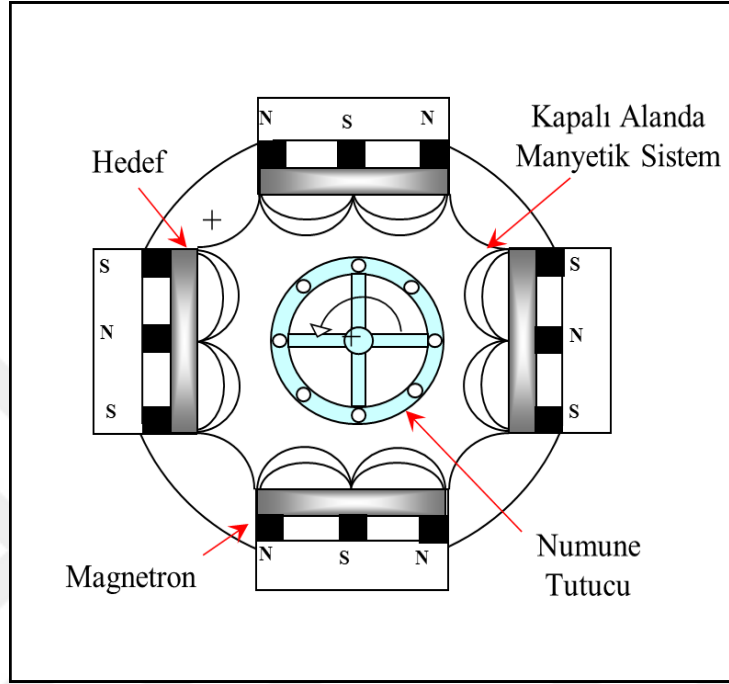
Window ve Savvides, dengeli manyetik alan yönteminde mıknatısların konfigürasyonunu değiştirerek dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemini geliştirdi. Manyetik alanın dış mıknatısları merkezdeki mıknatısa göre daha kuvvetli seçilerek plazmanın manyetik alan çizgilerini takip edip taban malzemeye kadar gitmesini sağladı. Bu yöntem sayesinde plazmanın hedef ve taban malzeme arasında kalması sağlanır (Window and Savvides 1986).



Şekil 2.7. (a) Dengeli manyetik alanda sıçratma (b) Dengesiz manyetik alanda sıçratmanın şematik gösterimi (Window and Savvides 1986)

Son yıllarda B_4C , TiB_2 , DLC ve c-BN gibi çok yüksek sertliğe sahip ince filmlerin kaplanması ve özellikle makine takımlarının aşınma direncinin artırılması için PVD işlemlerini geliştirmek amacıyla büyük çabalar harcanmaktadır (Bülbül *et al.* 2007; Raveh *et al.* 2007; Ulrich *et al.* 2009; Cicek *et al.* 2014; Baran *et al.* 2015; Efeoglu *et al.* 2017; Cicek *et al.* 2018; Efeoglu *et al.* 2018). PVD yöntemlerinden olan dengesiz manyetik alanda sıçratma, filmin büyümesi sırasında iyon bombardımanının kontrolü için daha fazla esneklik sunmakta ve kaplama özelliklerinin daha da iyileşmesini sağlamaktadır (Bunshah *et al.* 1977; Pranevicius 2007). Ayrıca, PVD genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden dolayı, geniş bir alanda taban malzeme seçme olanağı sunmaktadır. Manyetik alanda sıçratma tekniğinin en teknolojik hali ise; CFUMBS (Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering-Kapalı Alan Dengelenmemiş Manyetik Alanda Sıçratma) kaplama yöntemidir. CFUMBS tekniğinde; iki veya daha fazla manyetik alan vardır. İki tane dengesiz manyetik alan birbirine ters olacak şekilde, yani aynı kutuplar karşılıklı (ayna görüntüsü) veya zıt kutuplar karşılıklı

(kapalı alan) olacak şekilde yerleştirilerek, çiftli manyetik kapalı alan meydana getirilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. CFUBMS sistemini manyetik alan tasarımının şematik gösterimi (Teer 1991)

Kapalı alan düzeninde, mıknatıslar arasındaki manyetik alan çizgileri, plazma içindeki elektronlar için kapalı bir tuzak oluşturur. Kapalı alan düzeninde elektronların dışarı kaçma ihtimali çok az olduğundan, taban malzeme bölgesinde yoğun bir plazma elde edilir, bu da büyüyen filmin uğrayacağı iyon bombardımanını artırır. Bu yöntemde taban malzemeye negatif potansiyel uygulanarak çok fonksiyonel filmler elde edilebilir (Arnell and Kelly 1999).

2.7. HiPIMS

2.7.1. Genel tanım

Manyetik alanda sıçratma (magnetron sputtering) tekniğinde farklı türlerde güç kaynakları kullanılmaktadır. Bunlar; dc, rf, Darbeli-dc, ve HiPIMS (High Power

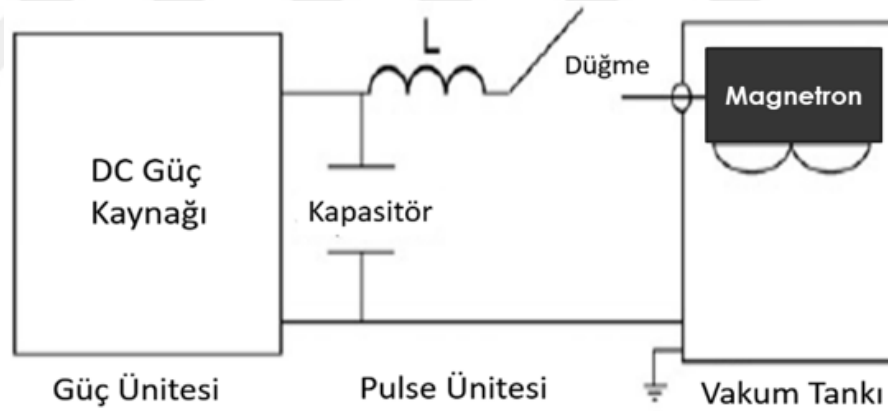
Impulse Magnetron Sputtering- Yüksek Güç Impulse Manyetik Alanda Sıçratma) dir. DC güç kaynakları genellikle elektriksel iletkenliği olan hedef malzemeler için kullanılırken, rf güç kaynağı yalıtkan dahil bütün hedef malzemelere uygulanabilmektedir. Fakat genellikle dielektrik malzemeler ve elektronik-yarıiletken film büyütmek için tercih edilmektedir. Düşük sıçratma oranı, taban malzeme yüzeyinde plazma içindeki iyon ve elektronların farklı mobilitelerinden oluşan elektron akısı ile ısınmanın oluşması önemli dezavantajları oluşturmaktadır. Darbeli-dc güç kaynakları geniş uygulama alanına sahip olmalarına rağmen, dielektrik hedef malzemeler için oldukça düşük sıçratma oranları ortaya koymaktadırlar. Reaktif sıçratma proseslerinde hedef zehirlenmelerinin minimum seviyelere çekilmesi, plazma içindeki iyonların yüksek kinetik enerjilere ulaştırılması gibi önemli teknolojik avantajlara sahiptir. Fakat son 5 yıl itibari ile kaplama proseslerinde yoğun kullanımı olan HiPIMS güç kaynakları önemli teknolojik üstünlüğe sahiptir olmuştur (Raman 2016).

2.7.2. Plazma özellikleri

Kouznetsov ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen HiPIMS tekniği darbeli manyetik alanda sıçratma olarak; düşük görev döngüsü (%1-10), yüksek güç yoğunluğu (birkaç kWcm^{-2}) ile hedefte ısınma oluşturmada yüksek kinetik enerjili ve yüksek yoğunluklu plazmanın oluşması sağlamaktadır (Kouznetsov *et al.* 1999; Britun *et al.* 2014; Ferrec *et al.* 2014). Çok yüksek değerlerde uygulanabilen darbeli akım ($>400\text{A}$) sıçratılmış atomların çok yüksek değerlerde kinetik enerjilerine sahip olmasını sağlamaktadır. Bu da; kararlı ve çok yoğun bir plazmanın oluşması, kontrol edilebilir mikroyapısal özellikler, yoğun film yapısı ve mükemmel adezyon elde edilmesini sağlamaktadır. Tipik olarak ulaşılan hedef akım yoğunlukları; dc-magnetron sıçratmada: $1-10 \text{ mAcm}^{-2}$, Darbeli-dc manyetik alanda sıçratmada: 100 mAcm^{-2} olurken HiPIMS de; 1000 mAcm^{-2} olmaktadır (Clarke *et al.* 2009; Sarakinos *et al.* 2010; Vozniy *et al.* 2011).

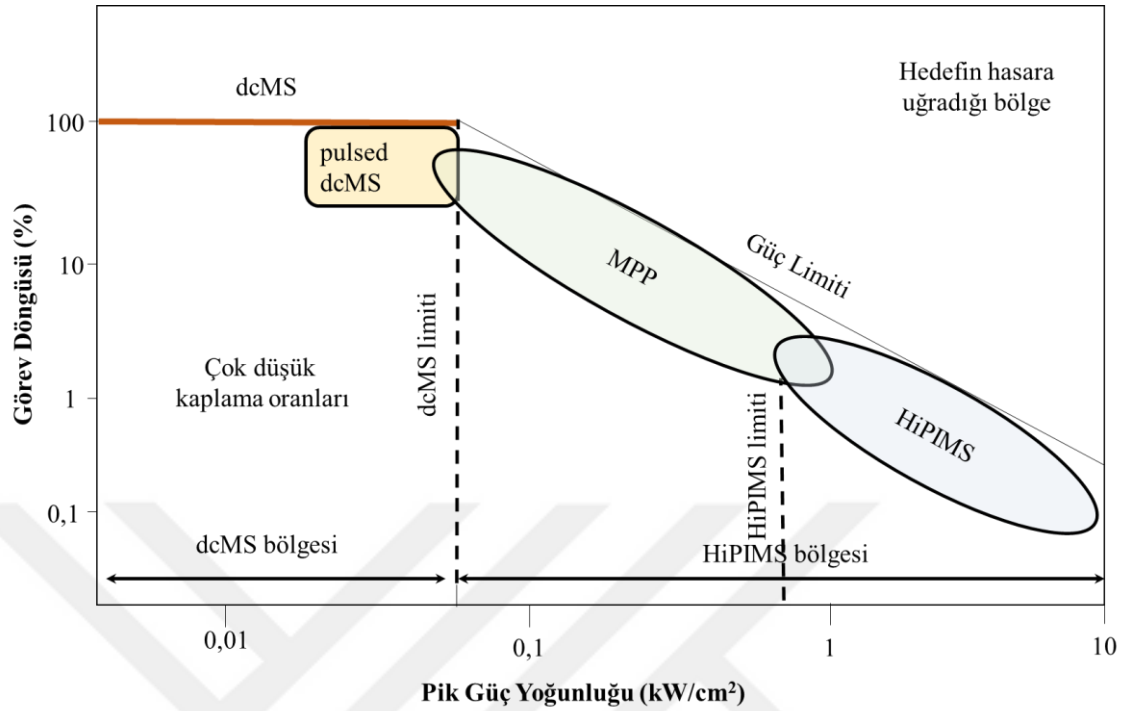
2.7.3. HiPIMS tekniğinin avantaj ve dezavantajları

Genellikle HiPIMS tekniği, dc-manyetik alan sıçratma tekniği ile kıyaslanmaktadır. Dc-manyetik alan sıçratma ile karşılaştırıldığında, HiPIMS tekniği ile kaplanan filmler yoğun, pürüzsüz ve daha iyi adezyon özelliğine sahip olmaktadır. Fakat HiPIMS tekniğinin birçok avantajı olmasına rağmen düşük kaplama oranı en büyük dezavantajıdır. HiPIMS düşük görev döngülerinde (%0.5-10) ve kısa yüksek pik güçlerinde (max 3 kW/cm²) çalışan PVD türüdür. Şekil 2.9'da HiPIMS tekniğinin çalışma prensibi görülmektedir. HiPIMS prosesinde, magnetrona bağlı olan pulse ünitesinin kapasitör bankasını yüklemek için dc jeneratör kullanılır. Depolanan enerji, kondansatörler ile katot arasında bulunan μ s aralığında anahtarlama yeteneğine sahip transistörler kullanılarak tanımlanan genişlik ve frekans pulse değerleri ile serbest bırakılır (Alami *et al.* 2006; Lundin and Sarakinos 2012).



Şekil 2.1. HiPIMS çalışma sistemi (Raman 2016)

Pulse genişliği 5–5000 μ s arasında ve pulse frekans aralığı ise 10 Hz ile 10 kHz arasında değişmektedir. Bu sebeple, maksimum hedef akım yoğunluğu, DC manyetik alanda sıçratma tekniğinde elde edilen hedef yoğunluğunun üç katına ulaşır. Şekil 2.10.'da hedefe uygulanan pik güç yoğunluğu ve görev döngüsü grafiği pulsed-dc kullanılan manyetik alan sıçratma teknikleri için verilmektedir. HiPIMS hedef güç yoğunluğu 0.5 kW/cm² üzerinde ve Modüle edilmiş Pulse Güç (MPP) sıçratmada ise 0.05-0.5 kW/cm² arasında değişmektedir (Sarakinos *et al.* 2010).



Şekil 2.10. Hedefe uygulanan pik güç yoğunluğu ve görev döngüsü grafiği (Raman 2016)

HiPIMS güç kaynağının kullanılmasının birçok avantajı ve bazı dezavantajları vardır. HiPIMS güç kaynağının en büyük avantajı çok yoğun film kaplamalarının yapılmasıdır. HiPIMS’de elde edilen yüksek pulse akımı sayesinde daha yoğun plazma elde edilmektedir ve HiPIMS yoğun plazmadaki elektron yoğunluğu (10^{18} m^{-3}) PVD kaplamalarda yaygın kullanılan dcMS güç kaynağından elde edilen plazmadaki elektron yoğunluğundan (10^{14} - 10^{16} m^{-3}) daha yüksektir. DeKoven *et al.* (2003) HiPIMS güç kaynağı ile kapladıkları karbon filmlerin yoğunluğunun (2.7 g/cm^3) geleneksel DC güç kaynağı kullanılan manyetik alanda sıçratma tekniği ile elde edilen filmlerin yoğunluğundan ($< 2 \text{ g/cm}^3$) daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Üstelik filmin yüzey pürüzlülüğü ise daha düşük ölçülmüştür. HiPIMS güç kaynağının en büyük dezavantajı, kaplama oranının DC güç kaynağına göre %25-%50 oranında daha düşük olmasıdır (DeKoven *et al.* 2003; Helmersson *et al.* 2006). Literatür araştırmaları sonucu kaplama oranı için CFUBMS ve pulsed-dc manyetik alanda sıçratma tekniklerinin HiPIMS ile ilgili karşılaştırılması bulunmamaktadır.

HiPIMS için kullanılan güç kaynağı geleneksel manyetik alanda sıçratma prosesinde kullanılan güç kaynağından farklıdır. HiPIMS’de kullanılan güç kaynağı, zamana göre ortalama hedef güç yoğunluğunu DC manyetik alanda sıçratma tekniğine benzer değerlerde korurken, hedefe yüksek güç yoğunluklu pulse değerleri sağlayabilmektedir (Sarakinis *et al.* 2010).

HiPIMS güç kaynağı ile sentezlenen kaplamalar DC manyetik alanda sıçratma tekniğine göre yapılan kaplamalardan daha yoğun özellik göstermektedir. Leroy *et al.* (2011), aynı kaplama şartları ve iki güç kaynağında da 300 W uygulayarak yaptıkları kaplamada, kaplama oranının HiPIMS güç kaynağında DC güç kaynağına göre %75 oranında fazla olduğu rapor edilmiştir (Leroy *et al.* 2011). Yapılan başka bir çalışmada; DC ile HiPIMS güç kaynaklarının değerleri aynı tutularak yapılan kaplamalarda, taban malzeme sıcaklığının HiPIMS güç kaynağı kullanılarak yapılan kaplamada daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Plazmadaki enerji akısının ise HiPIMS güç kaynağında daha yüksek olduğu ölçülmüştür (Lundin *et al.* 2009).

DC manyetik alanda sıçratma tekniği ile karşılaştırıldığında HiPIMS birçok avantaja sahiptir. HiPIMS tekniği ile uygulanan ısıtma ya da öngerilim olmadan taban malzeme üzerine yoğun-kolonsal yapı olarak reaktif TiN kaplama yapılabilir. TiN kaplama; DC manyetik alanda sıçratma tekniğinde kararlı haldeki plazmada nispeten düşük güçte kaplanmıştır. Buna karşılık HiPIMS güç kaynağında düşük frekans kullanılarak yüksek güçte, düşük görev döngüsü ile kısa pulse değerlerinde kaplanmıştır (Lattemann *et al.* 2010).

Titanyum kaplamalar, aynı proses parametreleri kullanılarak; dc, pulsed-dc ve HiPIMS güç kaynakları ile büyütülmüştür. En düşük termal enerji akısı HiPIMS tekniğinde elde edilmiştir. Üç teknolojinin kaplama yöntemleri karşılaştırıldığında HiPIMS güç kaynağı kullanılarak yapılan kaplama prosesinde kaplama oranı başına ısı enerjisi daha düşüktür. Bu durum, sıcaklığa duyarlı taban malzemelerin ince film kaplamalarında önemli bir avantaj sağlayabilir (West *et al.* 2009). Çizelge 2.2’de HiPIMS ile dc manyetik alan sıçratma tekniğinin (dcMS) karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.2. HiPIMS ile dcMS karşılaştırılması

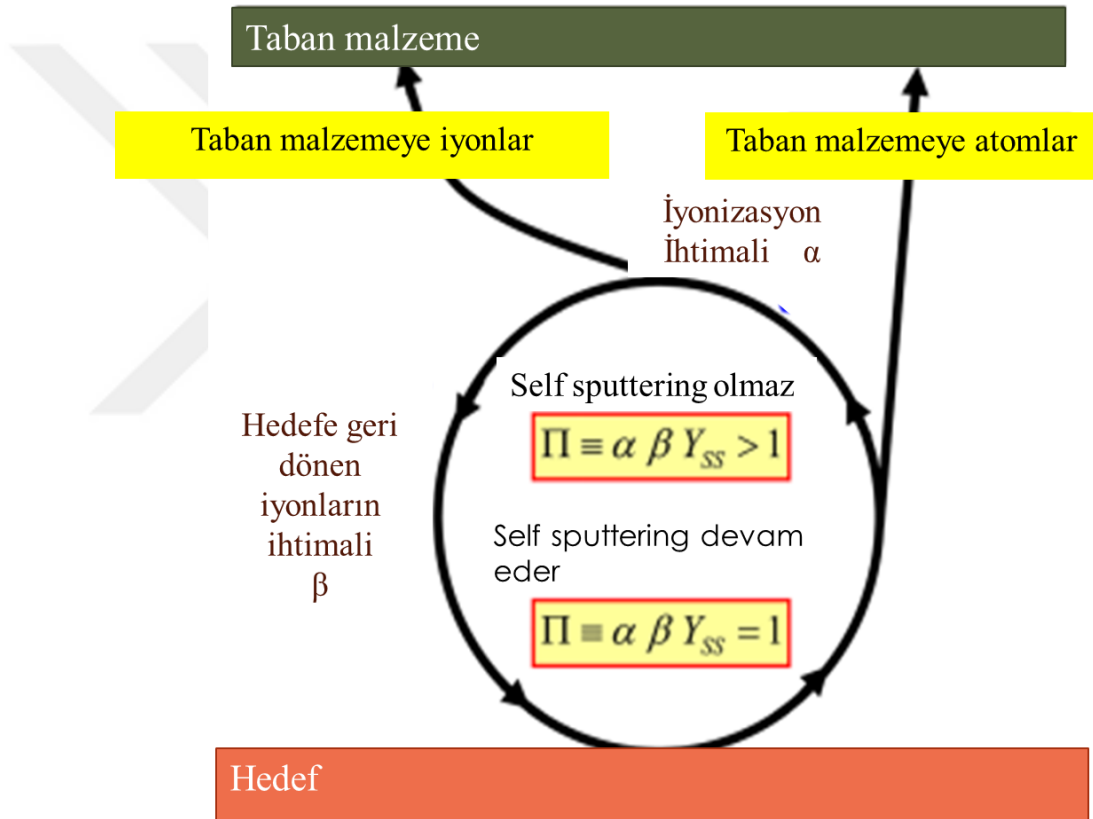
Parametre	HiPIMS	dcMS
Pik Güç Yoğunluğu (Wcm^{-2})	$3 \cdot 10^3$	1
Maksimum Ortalama Çıkış Gücü (kW)	20	20
Akım Yoğunluğu (Acm^{-2})	1-1000	0,01-0,1
Deşarj Voltajı (V)	500-1000	500
Proses Gaz Basıncı (Torr)	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-3} - 10^{-2}
Manyetik Alan Gücü (T)	0,01-0,1	0,01-0,1
Elektron Yoğunluğu (m^{-3})	10^{18} - 10^{19}	10^{16}
Elektron Sıcaklığı (eV)	1-5	1-7
Deşarj anında Metal İyonizasyon derecesi (%)	30-100	<5
İyon Enerjisi (metal iyonları için ortalama) (eV)	20-100	5

HiPIMS güç kaynağının en büyük dezavantajı, kaplama oranının dc güç kaynağına göre %25-%50 oranında daha düşük olmasıdır. Film büyütülmesinde kaplama oranı prosesin verimini belirlemektedir. Kplama oranı genel olarak; nm/dk, Å/sn ya da Å/dk ile ifade edilmektedir. Kplama oranı sıçratma oranına bağlıdır. Sıçratma oranı ise sputter yield ile iyon akım yoğunluğuna bağlıdır. Kplama oranı, kısa pulse uzunluğu (pulse uygulama süresi) ile artmaktadır. Pulse süresi genişledikçe; gaz basıncı azalmakta ve kendi kendine sıçratma olayı gerçekleşmekte bu da kaplama oranının azalmasına sebep olmaktadır. Kısa pulse değerlerinde, Ar iyonları dominant sıçratma parçacıklarıdır, bu yüzden kendi kendine sıçratma daha etkin sıçratma oranları artabilmektedir. HiPIMS tekniğinin düşük kaplama oranına sahip olması bazı teorilerle açıklanmaktadır. Bunlar; geri dönüş etkisi, verim etkisi, iyon parçacıkları etkisi, manyetik dengesizlik ve güdüm etkisidir (DeKoven *et al.* 2003; Helmersson *et al.* 2006).

2.7.4. Geri dönüş etkisi

HiPIMS deşarjında, sıçratılan atomların büyük oranı hedefin önündeki yoğun plazmadan dolayı iyonize olurlar. Bu yeni oluşan iyonlardan bazıları akımlara katkıda bulunan hedefe geri dönerler ve kendi kendine sıçratmaya neden olurlar. Sıçratılan atomlar hedefin yakınında iyonize olur ve hedefin üzerine uygulanan negatif potansiyel,

genişletilmiş bir ön kılıf olarak plazmaya uzanabilir. Bu nedenle, metal iyonlarının çoğu, katot potansiyeli ile hedef yüzeyine çekilecektir. Şekil 2.11’de plazma hedef tarafından sıçratılan metalin baskın olduğu koşullar altında HiPIMS tekniği ile biriktirilmesiyle ilgili akıları gösteren şematik resim verilmektedir. α iyonizasyon ihtimalini, β geri dönüş ihtimalini ve γ ise sıçratma verimini ifade etmektedir. α ve β hedef malzemeye, HiPIMS sistemine ve deşarj parametrelerine bağlıdır (Christie 2005; Anders 2010).



Şekil 2.11. Plazma hedef tarafından sıçratılan metalin baskın olduğu koşullar altında HiPIMS tekniği ile biriktirilmesiyle ilgili akıları gösteren şematik resim (Anders 2010)

2.7.5. Verim etkisi

dcMS ve HiPIMS ile kaplama yapıldığında, iki güç sistemide eşit ortalama çıkış gücüne sahip olmalarına rağmen kaplama oranları farklıdır. Kaplama oranının aynı olabilmesi için sıçratma verimlerinin gerilimle tam orantılı olması gerekir. Fakat sıçratma teorisine

göre, verim ile voltaj arasında lineer olmayan bir bağıntı vardır. HiPIMS pulseları dcMS deşarjlarına göre daha yüksek voltaj kullanır, bu nedenle HiPIMS kaplama oranında daha büyük bir azalma olur. Bunun nedeni, sıçratma veriminin gelen iyonların enerjisiyle doğrusal olarak orantılı olmamasıdır (Raman 2016).

2.7.6. İyon parçacıkları etkisi

Sıçratma verimi çoğunlukla hedef malzemesine bağlıdır. Argon iyon sıçratması ve kendi kendine iyon sıçratma %10-15 faktörü ile kapalıdır. HiPIMS deşarjı argon sıçratmasından kendi kendine sıçratmaya geçtiği zaman, bu etki önemli olur. Bu yüzden, kendi kendine sıçratma modunda kaplama oranı düşer. Argonun ilk iyonlaşma enerjisi 15.76 eV, bu değerler bakır ve titanyum için ise 7.73 ve 6.82 eV'dur. Metal iyonlarının şarj olması metalin çalışma fonksiyonundan yaklaşık iki kat daha düşüktür. O yüzden, elektronların kinetik veya potansiyel emisyonuyla sonuçlanamazlar. Bu nedenle, sıçratma iyonlarındaki değişim, ikincil elektronların emisyon verimleriyle değişir (Anders 2008; Anders 2010; Raman 2016).

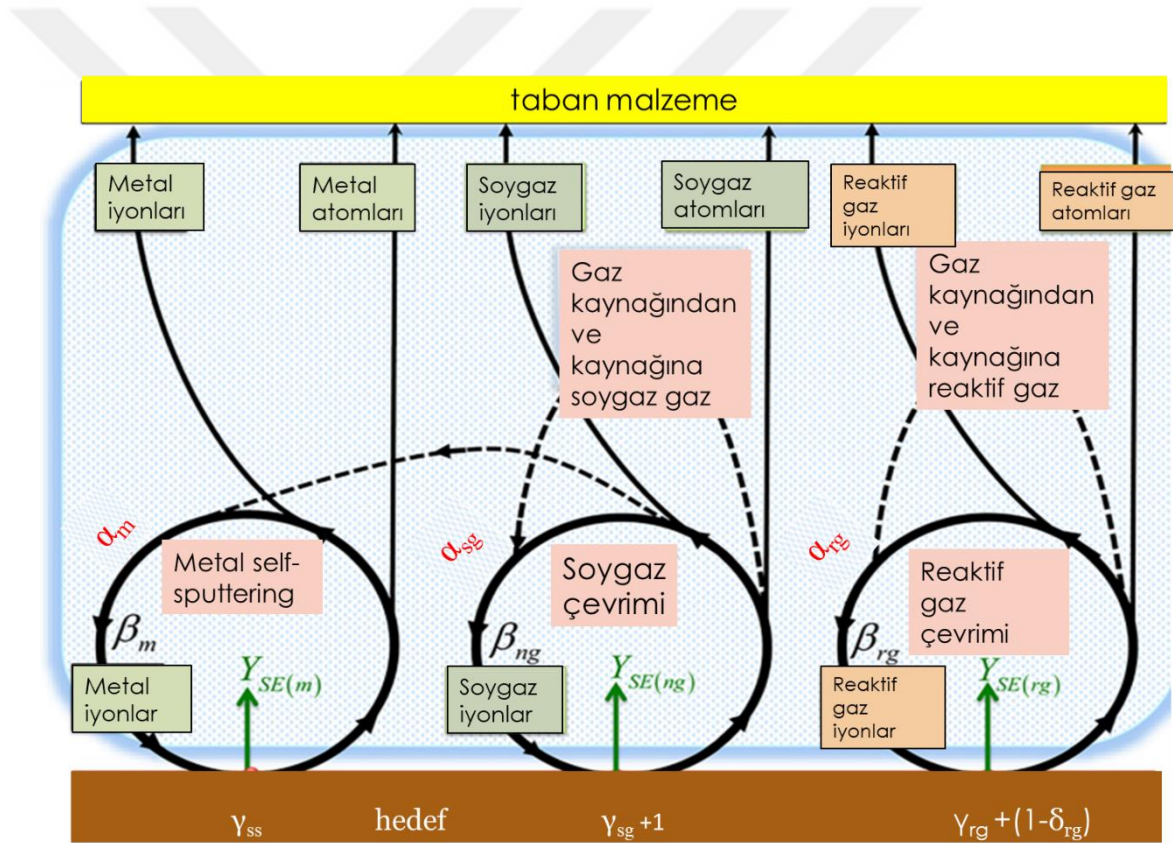
2.7.7. Manyetik dengesizlik ve güdüm etkisi

Dengesiz manyetik alan olduğu zaman, alanlar (field) hedef malzemeye kadar plazmanın gitmesine yardım eder ve film büyümesine yardımcı olur. HiPIMS deşarjı, yüksek hall ya da drift akımları ile karakterize edilirler. Genellikle bu akımlar, lokal plazma yoğunluğu, iyonizasyon olasılığı, geri dönüş olasılığı ve hedeften taban malzemeye taşınan plazma ile etkilenir. Dış manyetik alanların uygulanması plazma akışını yeniden yönlendirip gelişmiş yerel kaplama oranlarına yol açabilir (Anders 2010; Gudmundsson 2010).

2.7.8. Reaktif HiPIMS

Bu etkilerin dışında HiPIMS'de kullanılan reaktif gaz ve soygaz da kaplama oranını etkilemektedir. Şekil 2.12'de reaktif HiPIMS sisteminde akıların yoğunluğunun

basitleştirilmiş şeması verilmektedir. Her iyon türü hedefe ulaşabilir ve iyon türüne ve yüzey kimyasına bağlı olan verim; sıçratma ve ikincil elektron emisyonuna neden olabilir. Soy gaz atomları hedeften $\gamma_{sg}+1$ ve reaktif gaz atomlarından ise $\gamma_{rg}+(1-\delta_{rg})$ kadar geri dönüş yaparlar. α iyonizasyon ihtimalini, β geri dönüş ihtimalini ve γ ise sıçratma verimini ifade etmektedir. Her bir türün kendine ait bir daireye sahip olmasına rağmen, bu yollar bağımsız değildir. Mesela, soygazdaki kesikli çizgiler metal çevrimi başlatmak için soygaza ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bütün ilişkiler dinamik ve zamana bağlıdır ve yüzey durumu kısmi basınca ve iyon akılarına bağlıdır (Anders 2017).



Şekil 2.12. Reaktif HiPIMS sisteminde akıların yoğunluğunun basitleştirilmiş şeması

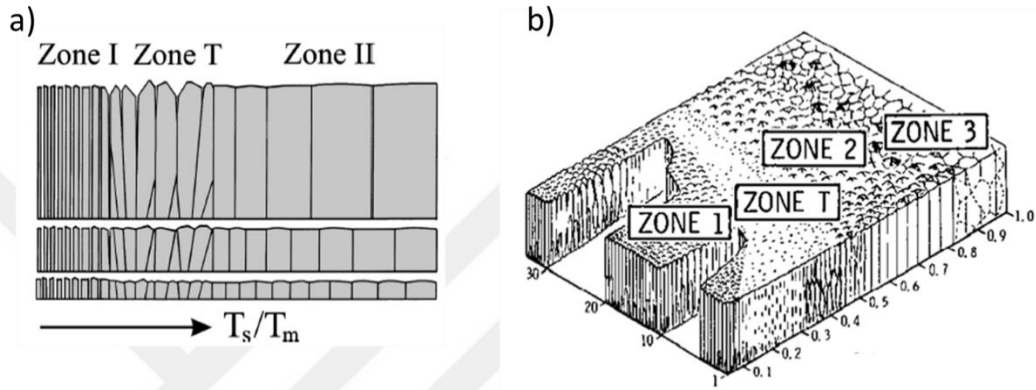
2.8. Thornton Yapı Zone Modeli

Fiziksel buhar biriktirme ile büyütülen kaplamaların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kaplama mikro-yapısından önemli bir şekilde etkilendiği bilinmektedir. Filmlerin

sertlik, aşınma direnci, elektriksel direnç, korozyon direnci, kırılma indeksi ve kaplama rengi gibi özelliklerinin kaplama mikroyapısından etkilendiği literatürde belirtilmektedir. Mikroyapı ise taban malzeme sıcaklığı, çalışma basıncı, taban malzeme gerilimi ve kaplama oranı gibi kaplama parametrelerinden etkilenmektedir. Bu parametrelerin tümü, büyüyen filme verilen enerjiyi etkiler. Bu enerji, biriken atomların hareketliliğini kontrol eder ve bu nedenle kaplamanın mikroyapısını belirlemede kritik faktördür. Filmin büyümesi anında iyon bombardımanı olmadığında, taban malzeme sıcaklığı kaplama yapısının belirlenmesinde en önemli faktör olmaktadır. Bu faktör kullanılarak, Movchan ve Demchishin (1969) tarafından klasik yapı zone modeli (MD) olarak belirtilmiştir (Şekil 2.13.a). Klasik yapı zone modelinde 0,3-2 mm kalınlığında büyütülmüş filmlerin T/T_m cinsinden tanımlanabileceğini göstermişlerdir. Bu tanımda T Kelvin cinsinden taban malzeme sıcaklığı ve T_m ise Kelvin cinsinden kaplama malzemesinin ergime noktasıdır. Klasik yapı zone modelinde üç bölge yer almaktadır. Düşük enerjilerde zone 1 yapısı oluşmaktadır. Bu yapı gözenekler veya boşluklarla ayrılmış konik sütunlu tanelerden oluşur; bu nedenle, bu tür yapıyı açıklamak için "gözenekli sütun" terimi kullanılır. Bu bölgede atomik hareketlilik düşüktür, gelen atomlar çarpıştıkları yere yapışır ve atomik gölgeleme büyüme için baskın mekanizmadır. Yüksek enerjilerde atomik hareketlilik daha yüksektir ve "yoğun kolonsal" zone 2 yapısı oluşur. Bu bölgede, yapının hala ayrı bir sütun görünümü vardır, ancak sütunlar arasında boşluk yoktur. Zone 3 ise daha yüksek enerjilerde meydana gelir. Bu yapıda yeniden kristalleşme ve tane büyümesi ortaya çıkabilir ve kaplamalar "tamamen yoğun" olarak oluşur. Metalik kaplamalar için MD modelinde, zone 1/zone 2 ve zone 2/zone 3 geçişleri, sırasıyla, 0,3 ve 0,5 homojen sıcaklıklarda gerçekleşir (Petrov *et al.* 2003; Mahieu *et al.* 2006; Mukherjee and Gall 2013).

Zone modelinde iyon bombardımanının kaplama yapısı üzerindeki etkilerini incelemek için çalışmalar yapılmıştır. Thornton (1974), argon çalışma gaz basıncının etkisini hesaba katmak için ikinci bir eksen ekleyerek sıçratma ile kaplanan metal filmlerin yapısını tanımlamak için MD modelini genişletti (Şekil 2.13.b). Zone 1 yapısının argon basıncı arttıkça daha yüksek homolog sıcaklıklarda devam ettiğini gözlemlemiştir. Bu, plazmadaki gaz fazı dağılmasından kaynaklanır, bu da hem çarpışma yapan iyonların

enerjisini azaltır hem de büyüme sırasında atomik gölgeleme etkisini vurgular. Ayrıca, zone 1 ve 2 arasında dördüncü bir yapısal bölge de gözlemlenmiştir. Buna, iki MD bölgesi arasında bir geçiş olduğu düşünüldüğü için "zone T " denildi. Zone 1 ve T arasındaki ayrım net değildir ve bu sebeple zone T, zone 1 yapısının düşük basınçta gelişmiş yapısı olarak kabul edilebilir (Thornton 1974; Thornton 1977).



Şekil 2.13. a) Klasik yapı zone model, b) Thornton yapı zone model

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, c-BN filmlerin mikroyapısal analizlerinin yapılması için taban malzeme olarak silikon ve cam malzemeler kullanıldı. Büyütülen filmlerin mekanik ve tribolojik özelliklerini araştırmak için de taban malzeme olarak; takım tezgâhlarında, krank mili, krank kolları, aks mili ve kovan gibi sünekliği yüksek olan parçalarda, otomobil ve uçak yapımında ve dişli yapımında kullanılan 4140 ıslah çeliği seçildi. 4140 ıslah çeliğinden bu çalışmada kullanılmak amacıyla 30 mm çapında 5 mm kalınlığında taban malzemeler hazırlandı.

Filmlerin kaplanması esnasında kullanılacak taban malzemeler, kalın taneli zımparadan ince taneli sırasıyla 220, 400, 600 ve 800 mesh SiC zımparalar ile parlatılmış ($Ra \approx 0,06 \mu m$ olacak şekilde), etil alkol ile ultrasonik banyo temizlemesinden sonra nital çözeltisi içerisinde dağlamaya tabi tutulmuştur. 4140 ıslah çeliğinin kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. 4140 çeliğinin (%wt) kimyasal bileşimleri

Taban Malzeme	C	Mn	Cr	Si	Mo	P	S
4140	0.4 – 0.43	0.8 - 1	0.8 – 1.1	0.2 – 0.3	0.2 – 0.3	≤ 0.035	≤ 0.04

3.2. Kaplama Sistemi ve Proses Şartları

3.2.1. c-BN filmlerin sentezlenmesi

c-BN’ün endüstriyel uygulamalar içinde talaşlı imalatla kesici takımlar üzerine kaplanması yaygınlaşırken, özellikle PVD sistemlerinde manyetik alanda sıçratmada kullanılan RF güç kaynağının düşük sıçratma oranına karşın, yeni nesil güç kaynakları

sırası ile Pulsed-dc ve HiPIMS'in elektriki yalıtkan-iletken-yarı iletken hedef malzemeler için tercih edilir olduğu yapılan Ar&Ge çalışmalarından görülmektedir. Bu güç kaynaklarının kaplama teknolojisinde kullanılması yüksek sıçratma oranı ile birlikte yüksek kinetik enerjili iyonların plazma içinde oluşması, kaplama ile taban malzeme arasındaki zayıf adezyonun iyileştirilmesi yönündeki önemli boşluğu dolduracaktır. c-BN esaslı ince film kaplamanın sentezlenmesinde yapılan çalışmalara bakıldığında, son 5 yıl içinde hedef malzeme olarak B₄C'ün seçildiği görülmektedir (Keunecke *et al.* 2006; Uhlmann *et al.* 2009; Park *et al.* 2013; Park *et al.* 2013; Salas *et al.* 2013; Caicedo *et al.* 2014; Pogrebnyak *et al.* 2018; Efeoglu *et al.* 2019). Bu yönde yapılan çalışmalar incelendiğinde; B₄C hedef malzemenin kullanılmasında aşağıdaki önemli noktalar öne çıkmaktadır.

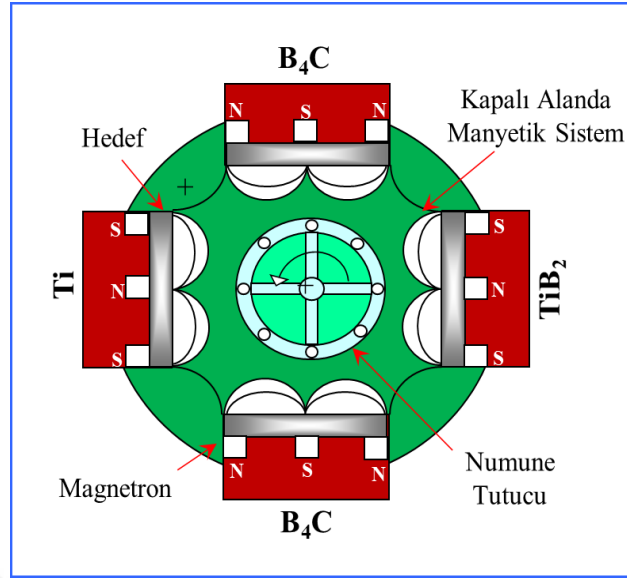
- ✓ B₄C hedef malzeme c-BN ve h-BN den oldukça ucuz,
- ✓ Elektriki direnç (0.003-0.008 $\Omega \cdot m$ @ 0°C) oldukça düşük (h-BN elektriki yalıtkan)
- ✓ Plazma ortamına %5-7 arasında reaktif gaz olarak N₂ gönderilip, Ar/N₂ oranı optimize edildiğinde, %70-80 oranında c-BN büyütülürken matris içinde, h-BN ve ayrıca BCN fazının oluşması sağlanıyor ve bi-axial bası gerilmelerin 5-9GPa aşağı çekilmesi mümkün olabilmektedir,
- ✓ Pulsed-dc ve HiPIMS güç kaynaklarının manyetik alanda sıçratma (dengesiz ve CFUBMS) yöntemi kullanılarak B₄C hedeften sıçratılması ile çok yüksek kinetik enerjili iyonların plazma ortamına alınmasına ve yüksek adezyonun oluşmasına sebep olmaktadır.

c-BN kaplamalar HiPIMS güç kaynağı kullanılarak taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. HiPIMS yöntemi ile kaplanan test parametre değerleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Kaplama işlemi Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilen, Teer Coating Ltd. tarafından üretilmiş Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma Sistemi (CFUBMS) ile gerçekleştirilmiştir. Proseste 1 adet Ti, 1 adet TiB₂ ve 2 adet B₄C hedef kullanılmıştır. Ti ve TiB₂ hedeflere darbeli-doğru akım (pulsed-dc) ve B₄C hedeflere ise HiPIMS güç kaynağı uygulanmıştır. Kaplama öncesi kontaminasyonu önlemek için 20 dakika -850V altında iyon temizleme yapılmıştır. c-BN kaplamadan

nce film ile taban malzeme arasındaki adezyonu artırmak için sırasıyla Ti, TiN, TiB₂ ve TiBN ara tabakalar kompozit-graded olacak şekilde kaplanmıştır.



şekil 3.1. Teer Coatings Ltd. şti. tarafından imal edilmiş PVD sistemi



Şekil 3.2. CFUBMS sisteminin şematik gösterimi (Teer 1991)

Çizelge 3.2. c-BN esaslı kompozit yapıda filmlerin büyütülmesi için kullanılan parametre ve seviyeler ile ilgili Taguchi deney planı(L9)

Sabit Parametreler	
Taban Malzeme Gerilimi (-V)	100
Pulsed-dc görev süresi (µs)	2
Pulsed-dc frekansı (kHz)	150
Ti	Ti Hedef akımı: 5A N ₂ miktarı[MKS/sccm]: 14/12
TiN ara tabakası	
TiB ₂	TiB ₂ Hedef akımı: 5A N ₂ miktarı[MKS/sccm]: 14/12
TiBN	
TiBCN	TiB ₂ Hedef akımı: 3A Ti Hedef akımı: 1A B ₄ C Hedef gerilimi: -500V N ₂ miktarı[MKS/sccm]: 14/12
Ara tabaka kaplama basıncı (mTorr/Pa)	2,5/0,33
c-BN kaplama basıncı (mTorr/Pa)	3/0,4
Kaplama Süresi (dk)	130

Çizelge 3.2. (devam)

	SEVİYELER		
Değişken Parametreler	1	2	3
N ₂ miktarı [MKS/sccm]	2,5/2	3,5/2,5	4,5/3
B ₄ C hedef gerilimi (-V)	650	750	850
Görev Süresi-Duty time (µs)	70	80	90
Frekans (Hz)	500		

D. No	N ₂ miktarı [MKS]	Görev Süresi-Duty time (µs)	B ₄ C hedef gerilimi (-V)	Hesaplanan Duty cycle (%)
1	2,5	70	650	3,5
2	2,5	80	750	4
3	2,5	90	850	4,5
4	3,5	70	750	3,5
5	3,5	80	850	4
6	3,5	90	650	4,5
7	4,5	70	850	3,5
8	4,5	80	650	4
9	4,5	90	750	4,5

3.3. Kaplama Özelliklerinin Analiz Edilmesi

3.3.1. Mikro-yapısal özelliklerin araştırılması

4140 çelik taban malzemelerin kaba ve ince parlatılması sırasında yüzey topografisinin tam parlatılmış taban malzeme yüzeyinin yaklaşık $R_a \sim 0,06 \mu\text{m}$ olacak şekilde topografisi kontrol edilmiştir. Bu işlem için Şekil 3.3'deki optik mikroskop kullanılmıştır.



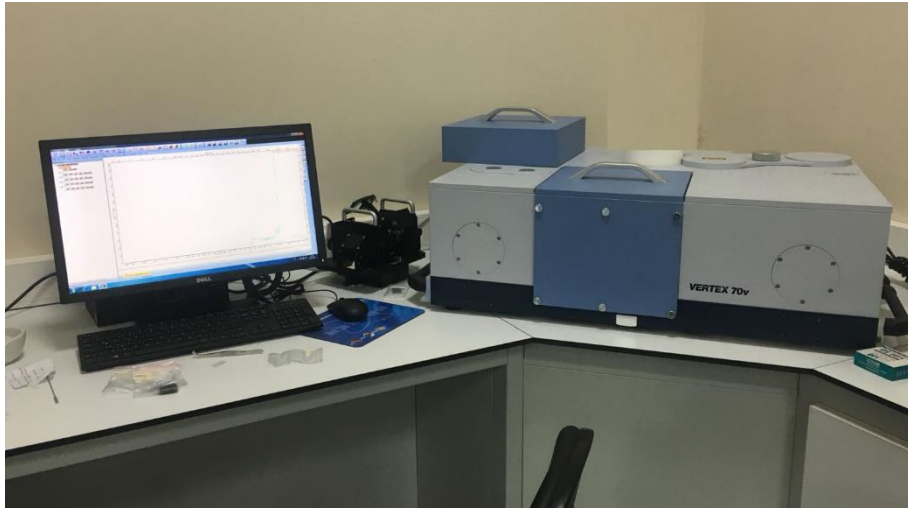
Şekil 3.3. Optik mikroskop

Silikon taban malzemeler üzerine kaplanan c-BN esaslı filmlerinin kimyasal kompozisyonunun analizi, yapı içerisinde bulunan elementlerin yüzde miktarlarının ve bağ yapısının tespiti için XPS ölçümleri (X ışını Fotoelektron Spektroskopisi, Şekil 3.4) yapılmıştır. XPS ölçümleri Specs-Flex marka, yüksek çözünürlüklü bir X-ışını monokromatörü olan spektrometre üzerinde, 600W'lık bir ışınlama gücünde bir Al K α (1476 eV) anot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen örneklerin Ti (2p_{3/2}), B (1s), N (1s), C (1s) fotoelektron tepeleri, c-BN filmlerin kimyasal etkileşimlerini tanımlamak için incelenmiştir. Verilerden oluşturulan eğrileri üzerinde Gaussian/Lorentzian fonksiyonu ile çoklu eğri uydurma programı kullanarak grafikler oluşturulmuştur.



Şekil 3.4. X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Silikon üzerine kaplanmış c-BN filminin yüzde miktarı ve filmi bası iç gerilmesinin belirlenmesi için Bruker VERTEX 70v marka FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi) Spektrokopi (Şekil 3.5) ile karakterize edilmiştir. FT-IR testi 4 cm^{-1} çözünürlükle $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yapılmıştır.



Şekil 3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrokopi

Silikon taban malzeme üzerine kaplanılan c-BN filmin mikroyapısı ve kalınlığı Taramalı Elektron Mikroskop (FeI Quanta FEG-450 SEM) ile incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan Taramalı Elektron Mikroskop Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskop (SEM)

3.3.2. Mekanik özelliklerinin araştırılması

3.3.2a. Mikrosertlik ölçümleri

4140 taban malzemeler üzerine büyütülen c-BN kaplamaların mikro sertlik değerleri Buehler Micromet 2001 mikrosertlik cihazı (Şekil 3.7) ile tepe açısı $172^\circ 30'$ olan Knoop uç kullanılarak tespit edilmiştir. Mikro sertlik ölçümleri 10gf yük ve 15s batma süresi altında gerçekleştirilmiştir. Sertlik testi sonucu elde edilen iz büyüklüğü $H_K = 14229 \times P/d^2$ (H_K : Knoop sertlik, P : yük(kg) ve d : uzun köşegen uzunluğu (mm)) formülü kullanılarak Knoop sertlik değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan Knoop sertlik değeri $H_V \approx 0,986 \times H_K$ (H_V : Vickers sertlik, H_K : Knoop sertlik) ampirik eşitliği kullanılarak Vickers sertlik değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan Vickers sertlik değeri 0,009807 katsayısı ile çarpılarak sertlik değeri GPa olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.7. Mikrosertlik cihazı

3.3.2.a. Çizik (Scratch) testi

4140 çelik taban malzemelerin üzerine kaplanmış c-BN filmlerin, kaplama ile taban malzeme ara yüzeyindeki adezyonunu belirlemek için çizik (scratch) testlerinde CSM Instruments tarafından üretilen Revetester test cihazı (Şekil 3.8) kullanılmıştır. Kaplama ile taban malzeme arasındaki adezyon kritik yük ile belirlenmektedir. Filmin taban malzemeden ayrıldığı yük değeri “kritik yük” olarak tanımlanmaktadır. Kritik yük miktarını belirlemek için, adezyon testi; Rockwell-C elmas uç kullanılarak (uç yarıçapı 200 mikron) 10 mm/dk ilerleme hızında ve 100 N/dk’ya kadar artan yükleme altında yapılmıştır.



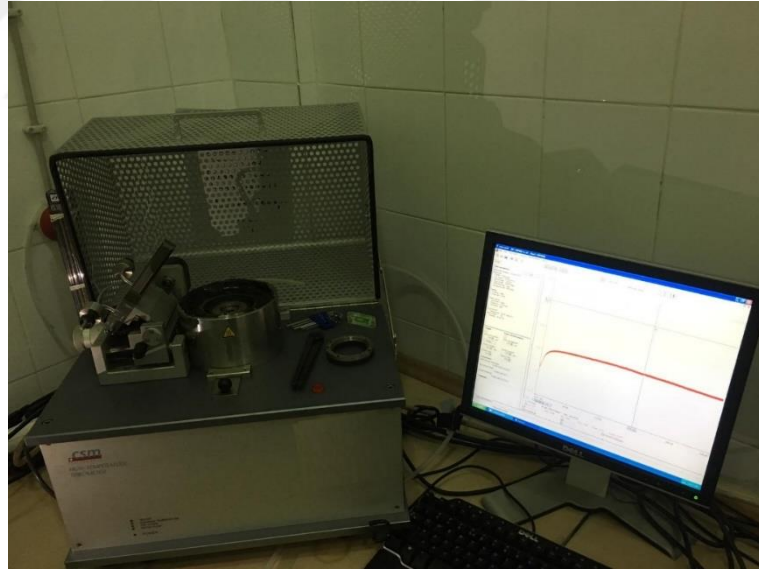
Şekil 3.8. Çizik test cihazı

3.3.3. Sürtünme-aşınma özelliklerinin araştırılması

Aşınma deneyleri oda sıcaklığında ve normal atmosfer altında CSM yüksek sıcaklık tribo-test cihazı (Şekil 3.9) kullanılarak yapılmıştır. Aşınma deneyleri kayma kontağında 6.25 mm çapındaki alümina (Al_2O_3) kürelerle, 10 cm/s hızında 1 N'luk yük altında 1400 lap yol altında yapılmıştır.

Aşınma oranı (W_a), Archard eşitliği ile hesaplanmıştır (Eşitlik 3.1). Eşitlikte F normal yük (N), L aşınma uzunluğu (mm) ve W_h ise aşınma hacmidir. Aşınma oranı mm^3/Nmm olarak rapor edilir (Archard 1980).

$$W_a = \frac{W_h}{F \times L} \quad (3.1)$$



Şekil 3.9. CSM yüksek sıcaklık tribo-test cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Mikroyapı Test Bulguları ve Tartışma

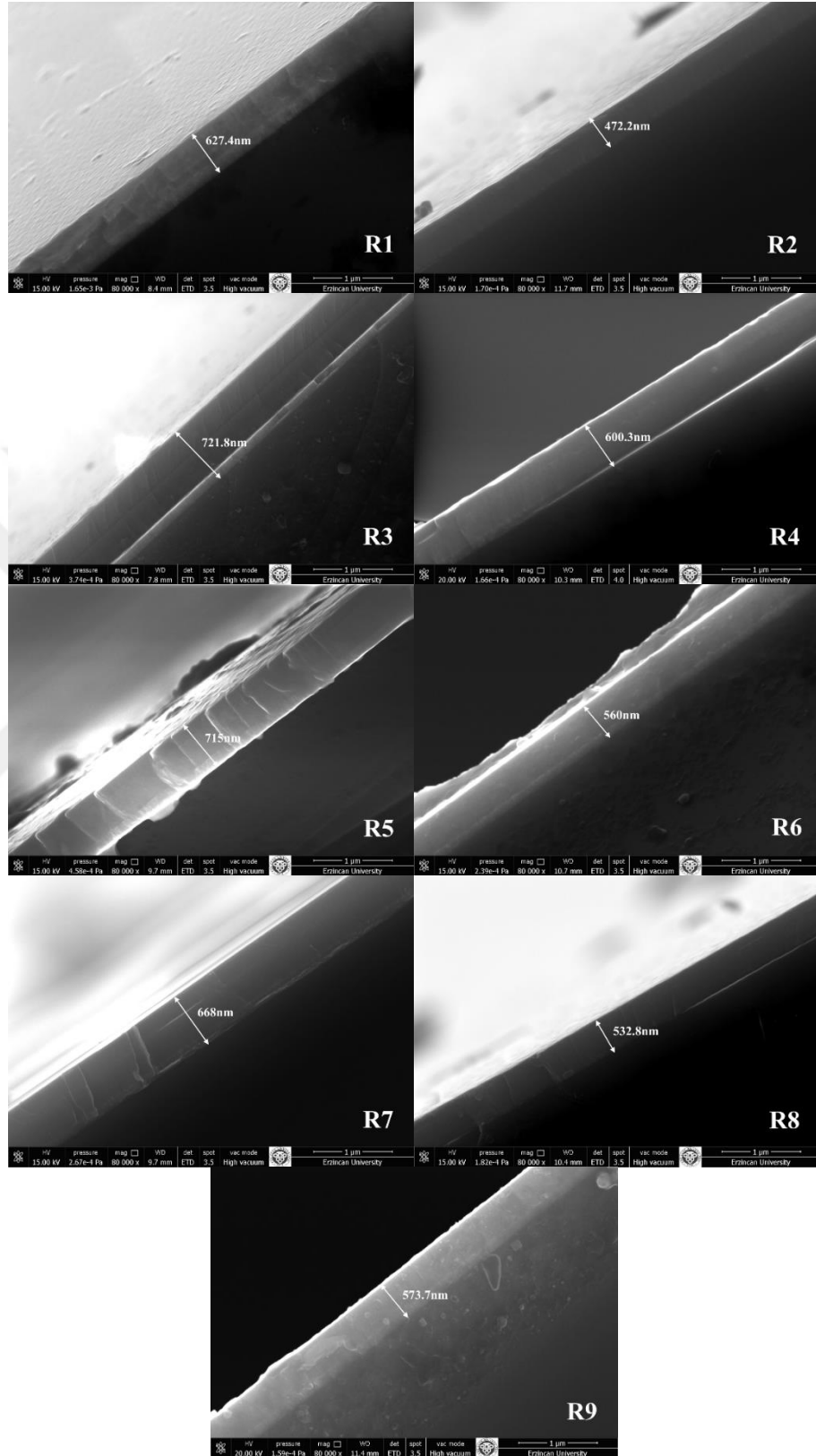
Bu çalışmada, 4140 çeliği taban malzemeler üzerine c-BN film kaplanmıştır. c-BN film kaplanmadan önce taban malzemeler üzerine aynı parametreler kullanılarak Ti-TiN-TiB₂-TiBN-TiBCN aratabakalar kompozit-graded şekilde kaplanmıştır. Taban ile film arasındaki adezyonu iyileştirmek için Ti yaygın olarak kullanılmaktadır. Ti adezyon özelliğinin dışında korozyon dayanımında artırmaktadır (Huang *et al.* 2006). Titanyum nitrürün (TiN) kübik yapısı NaCl ile aynı koordinasyon yapısına ve 20-24GPa sertliğe sahiptir. TiN güçlü kovalent bağa sahip olması sebebiyle yüksek ergime noktasına (3290°C) sahip bir bileşiktir. TiN ayrıca olağanüstü aşınma ve korozyon direnci gösterdiğinden endüstriyel kaplamalarda yaygın olarak kullanılır. Fakat bulk olarak çok kullanılmamaktadır (Kuwahara *et al.* 2001). Titanyum di borürün (TiB₂) hegzagonal yapısı, güçlü kovalent bağa sahip Ti ve B atomlarının düzlemsel olarak istiflenmesinden oluşur ve bu yüzden yüksek ergime noktasına (3215°C) sahiptir. Aynı zamanda yüksek sertliğe (≈25GPa) sahiptir. Darbeye dayanıklı zırh, ısıya dayanıklı potalar ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Munro 2000). Ti-B-N nanokompozit kaplamalar, mükemmel mekanik, kimyasal ve termal stabilite özelliklerine sahip koruyucu kaplamalar olduğu için teknolojik uygulamalarda yüksek ilgi görmektedir. TiBN kaplamalar, kesme ve şekillendirme takımlarından başka uygun tribolojik özellikler (düşük sürtünme katsayısı ve yüksek aşınma direnci) ve iyi oksidasyon ve korozyon direnci gibi özelliklerin istenildiği endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Kaplamaların bor ve azot içeriğini kontrol ederek TiBN kaplamalarının mekanik ve tribolojik özelliklerini kontrol etmek mümkün olmaktadır. TiBN sistemindeki B veya N konsantrasyonu arttığında, tane boyutu, kaplama morfolojisi, kimyasal ve fazın kompozisyonu etkilenecek, mekanik ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Bu durum, yapı içerisinde c-BN ve/veya h-BN fazlarının oluşmasından kaynaklanmaktadır (Garcia-Gonzalez *et al.* 2007). Borkarbonitrür (BCN) filmleri, karbon (grafit ve elmas) ve bor nitrür (altıgen ve kübik fazlarda BN) ile olan yapısal benzerlikten dolayı büyük ilgi görmektedir. Kübik BCN'nin (c-BCN), elmasın

süper sertliğini ve c-BN'nin yüksek oksidasyon direncini birleştirmesi beklenen bir bileşiktir. Çeşitli vakum kaplama teknikleri ile büyütülen BCN kaplamaları, filmlerin mekanik özelliklerine göre geniş çapta incelenmiş, ancak sertlikleri, süper sertlik seviyesine ulaşamamıştır (Liu *et al.* 1989; Solozhenko *et al.* 2001; Sun *et al.* 2001; Zhang *et al.* 2004). Son zamanlarda, sıçratma yöntemi ile büyütülen Titanyum bor karbonitrür (TiBCN) kaplamaları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. TiBCN gibi gelişmiş kimyasal ve aşınma direncine sahip süper sert kaplamaların geliştirilmesi, ileri kaplama malzemelerinin gelişmesinde katkı sağlayacaktır (Wolfe and Singh 2002). c-BN filmlerin özelliklerini etkileyebilecek parametreleri belirleyebilmek amacıyla Taguchi L₉ (3⁴) deney tasarım yöntemi kullanılmıştır. c-BN filmler yüksek güç darbeleri (HiPIMS) ve darbeli- güç (pulsed-dc) kaynağı kullanılarak PVD tekniğinin en gelişmiş prosesi olan kapalı alan dengesiz manyetik alanda kaplama yöntemiyle büyütülmüştür. Kaplanan c-BN filmlerin mikro yapısını tanımlayabilmek için yapı zone modellerinden yararlanılmıştır (Kelly and Arnell 2000).

Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan c-BN filmlerin yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Kaplanan c-BN filmlerin kaplama kalınlıkları ise Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. En yüksek kaplama kalınlığı R3 kaplamasında 722 nm ve en düşük kaplama kalınlığı ise R2 kaplamasından 472 nm olarak ölçülmüştür. HiPIMS teknolojisi sayesinde yüksek enerji seviyesinde kaplanan bütün filmlerde Zone 3 “tamamen yoğun” yapı elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. c-BN filmlerin kaplama kalınlıkları

Kaplama No	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Film kalınlığı(nm)	627	472	722	600	715	560	668	533	574

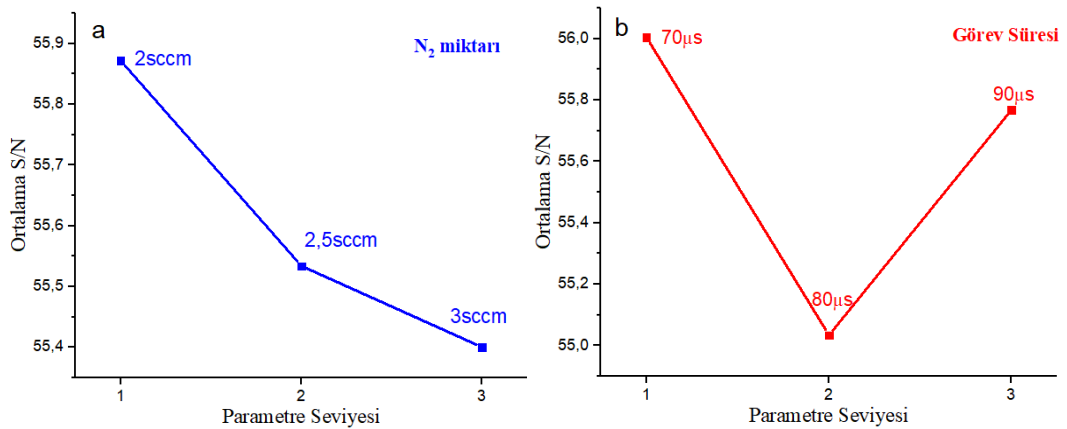


Şekil 4.1. c-BN filmlerin SEM kesit görüntüsü

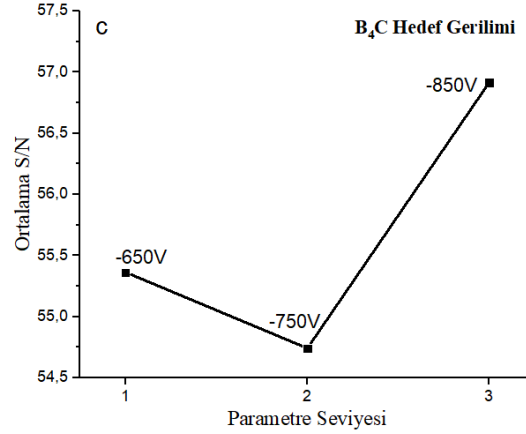
c-BN filmler için optimum parametreler Taguchi metodu kullanılarak belirlenmiştir. Optimum parametreler Taguchi kayıp fonksiyonu olarak tanımlanan gürültü oranı (S/N) kullanılarak elde edilmiştir. c-BN film kalınlıkları için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Film kalınlığı için optimum parametreler “en büyük en iyi” seçilmelidir. Bu sebeple, S/N değeri $-10\log(1/y^2)$ eşitliği ile hesaplanmıştır. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi optimum parametreler N_2 miktarı için 2 sccm; Görev süresi için 70 μs (Görev döngüsü: %3,5); B_4C gerilimi için ise -850V olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. Film kalınlıkları için hesaplanan gürültü oranları

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Film kalınlığı (nm)	627	472	722	600	715	560	668	533	574
S/N	56	53,5	57,2	55,6	57,1	55	56,5	54,5	55,2
Parametre Seviyesi	N_2 miktarı		Görev süresi		B_4C hedef gerilimi				
	Toplam S/N	Ort. S/N	Toplam S/N	Ort. S/N	Toplam S/N	Ort. S/N			
1	167,6	55,9	168,01	56	166,1	55,4			
2	166,6	55,5	165,1	55,03	164,2	54,7			
3	166,2	55,4	167,3	55,8	170,7	56,9			



Şekil 4.2. (Devam)



Şekil 4.2. c-BN film kaplama kalınlık değerleri için değişken parametrelerin parametre seviyesi ortalama S/N grafiği

Literatüre uygun olarak aynı parametreler altında N_2 miktarı arttıkça c-BN filmlerin kalınlığında azalma gözlemlenmiştir. Film kalınlığındaki azalmanın nedeni, N_2 miktarı arttıkça reaktif gazın hedef yüzeyinde nitrür fazı oluşturmastır. Yüzeyde bulunan bu nitrür tabakası hedef malzemenin sıçratma oranını azaltmaktadır (Han *et al.* 2003; Jantasom *et al.* 2017; Ding *et al.* 2018).

Film kalınlığı için optimum görev süresi $70\mu s$ (%4 görev döngüsü) olarak elde edilmiştir. Literatürde görev döngüsünün kaplama oranı için önemli parametre olduğu ifade edilmiştir. Frekans arttıkça (görev döngüsü azaldıkça) ölü zaman, zamanın giderek daha önemli bir oranına dönüşür ve kaplama oranında azalma meydana gelir. Bu etkiye katkıda bulunan diğer faktörler, nominal olarak sabit güç koşullarında çalışmasına rağmen, artan frekansla hedefe iletilen ortalama güçte bir azalma ve başlangıçtaki her döngünün hedef voltajın değişim hızında frekans ile değişmesidir. Artan frekans ve azalan görev döngüsü ile taban malzemedeki iyon-atom oranında önemli bir artış olacağı varsayılmaktadır, bu aynı zamanda, kendi kendine sıçratma ve film yoğunlaştırma etkileri nedeniyle net biriktirme oranını da düşürecektir. Bu faktörlerin her birinin göreceli etkisi henüz sayısallaştırılmamıştır (Kelly *et al.* 2007; An *et al.* 2009; Chang *et al.* 2014).

Kaplama oranı Eşitlik 4.1 deki ifade ile tanımlanmaktadır.

$$R \approx K(1 - \alpha\beta)P \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte; α sıçratılan parçacıkların iyonlaşma ihtimali, β geri dönen iyonların ihtimali, P hedef gerilimi, K ise sistemin geometrisine ve prosesteki gaz tarafından sıçratılan atomların ve iyonların saçılma katsayısına bağlı olan bir sabittir. Eşitlik 4.1’de görüldüğü gibi hedef gerilimi ile kaplama oranı doğru orantılıdır. Bu nedenle, hedef malzemeye uygulanan gerilim arttıkça kaplama oranı yani filmin kalınlığı artmaktadır (Tiron *et al.* 2015; Khan *et al.* 2018).

4.2. XPS Analiz Bulguları ve Tartışma

HiPIMS güç kaynağı kullanılarak kaplanan c-BN filmlerin kimyasal kompozisyonunu belirlemek için XPS cihazı kullanılmıştır. XPS analizinden alınan N, B, C ve Ti elementlerinin yüzde atomik miktarları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. c-BN filmlerin XPS analiz sonuçları

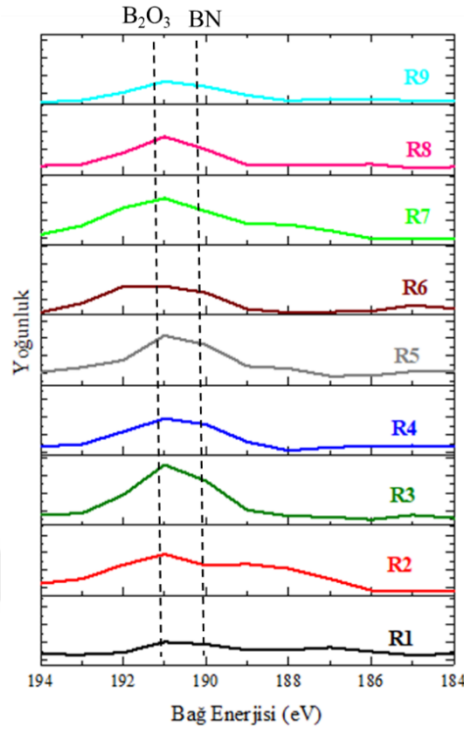
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
N K α	% atomik	42,31	33,59	23,02	37,42	29,1	38,67	27,37	37,47	39,56
B K α		43,98	46,47	56,4	46	50,05	45,7	53,73	46,04	45,02
C K α		5,1	9,82	12,77	8,5	12,5	6,23	11,61	8,06	6,03
Ti K α		8,01	9,32	5,58	6,91	7,01	8,67	6,65	8,06	8,37
O K α		0,6	0,8	5,58	1,17	1,34	0,73	0,64	0,59	1,02

c-BN filmlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özellikleri genellikle kaplamanın kimyasal kompozisyonuna bağlıdır. Film içerisindeki N ve/veya B elementlerinin miktarı c-BN filmlerin kimyasal kompozisyonunu, faz oluşumunu (c-BN ve/veya h-BN faz oluşumu) ve tane boyutunu önemli ölçüde etkilemektedir (Garcia-Gonzalez *et al.* 2007). Film içerisinde oluşan fazlar c-BN filmlerin sertliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Azot oranındaki artış c-BN filmlerin sertliklerinin azalmasına sebep olmuştur. XPS

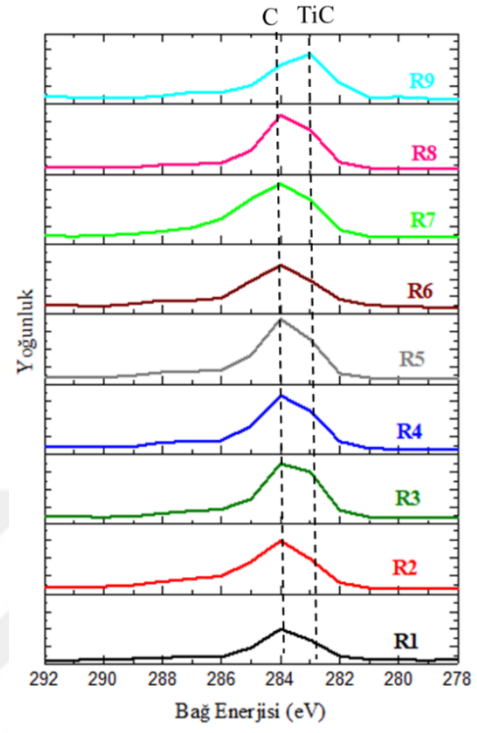
sonuçlarına göre R1 kaplamasında en yüksek at.%N (%42,31) ve en düşük at.%B (%43,98); R3 kaplamasında ise en düşük at.%N (%23,02) ve en yüksek at.%B (%56,4) olduğu görülmüştür. Bu sebeple en düşük at.%N içeren R3 kaplamasında en yüksek sertlik (56GPa) ve en yüksek at.%N içeren R1 kaplamasında ise en düşük sertlik (27GPa) elde edilmiştir.

XPS analiz sonuçları incelendiğinde at.%B miktarı kaplama sırasında azot miktarı arttıkça azalmıştır. Bu, daha yüksek N₂ akış hızlarında B₄C hedefinin sıçratma oranındaki azalmaya bağlı olabilir. Ayrıca, daha yüksek N₂ akış hızlarında oluşturulan filmlerin kimyasal bileşimi farklı olabilir (Vijayakumar *et al.* 2007). Sabit N₂ akış oranında değişen B₄C hedef gerilimi ile büyütülen filmlerde, artan hedef gerilimi ile biriktirme oranında artan bir eğilim göstermektedir. c-BN film oluşurken, B tercihen C yerine N ile bağlanır ve B₄C hedef gerilimindeki artışla, filme daha az azot eklenir. Azalan N konsantrasyonu ile C ve B konsantrasyonu artmaktadır. Bu artış, hedef yüzeyinin nitrülenmesi sonucu B₄C hedefinin sıçratma oranındaki azalmaya sebep olması şeklinde yorumlanabilir (Prakash and Sundaram 2016).

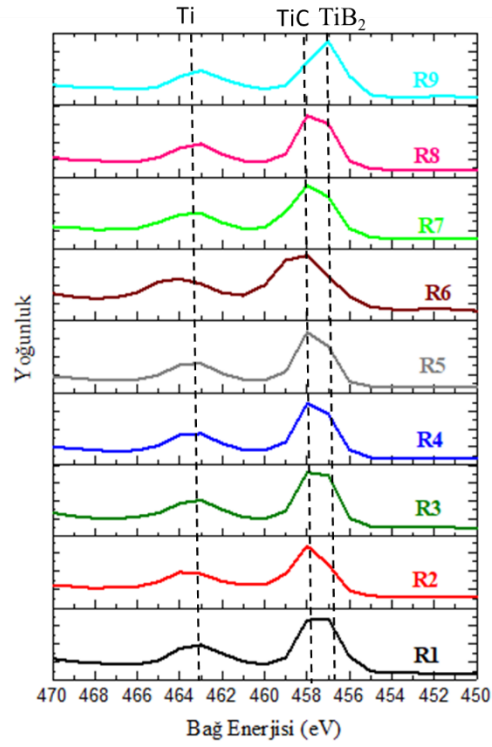
Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanmış c-BN filmlerin B 1s, C 1s ve Ti 2p_{3/2} bölgelerinin XPS grafikleri sırasıyla Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmiştir. N 1s bölgesine ait XPS grafikleri ise Şekil 4.6-14 arasında verilmiştir.

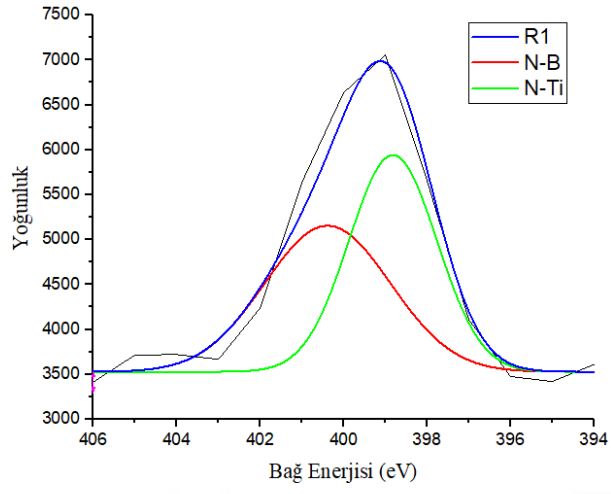


Şekil 4.3. B 1s bölgesine ait XPS grafiği

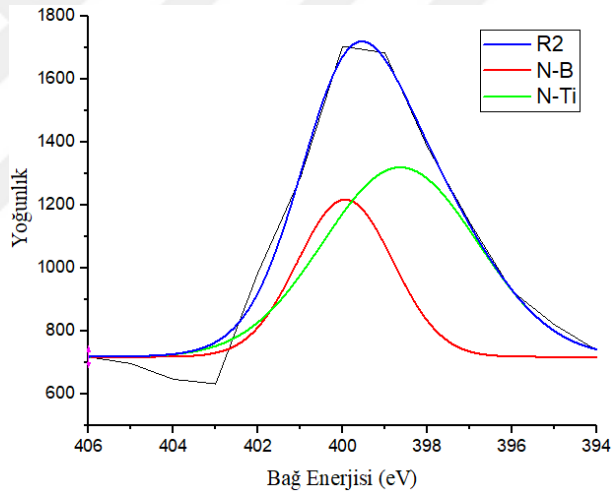


Şekil 4.4. C 1s bölgesine ait XPS grafiği

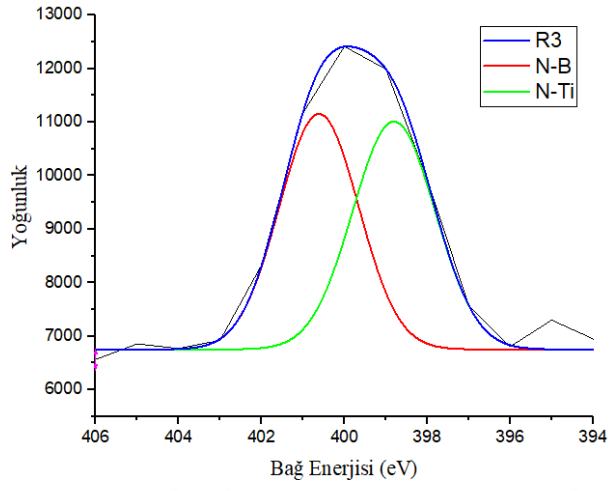
Şekil 4.5. Ti 2p_{3/2} bölgesine ait XPS grafiği



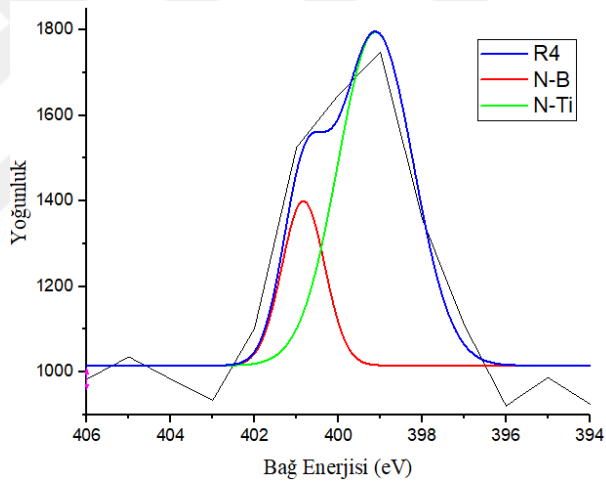
Şekil 4.6. R1 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği



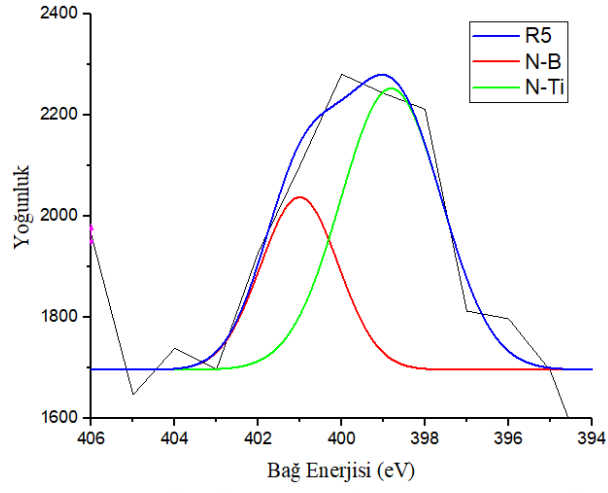
Şekil 4.7. R2 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği



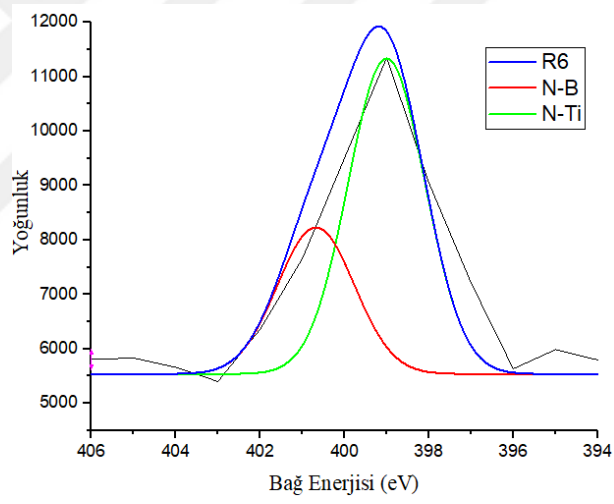
Şekil 4.8. R3 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği



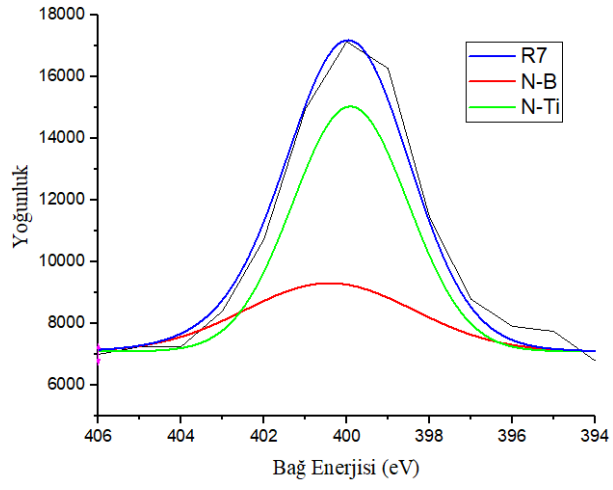
Şekil 4.9. R4 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği



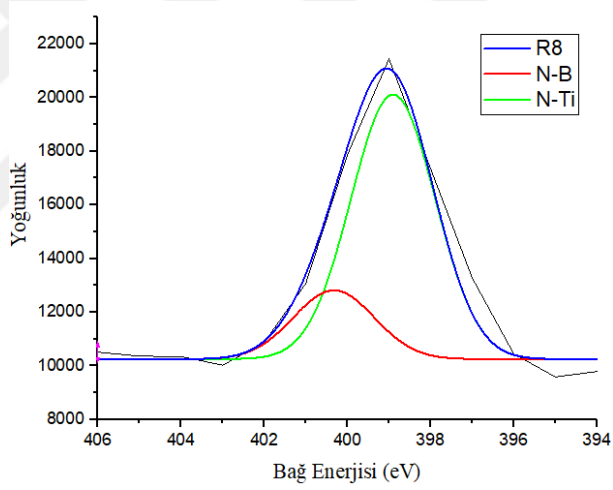
Şekil 4.10. R5 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği



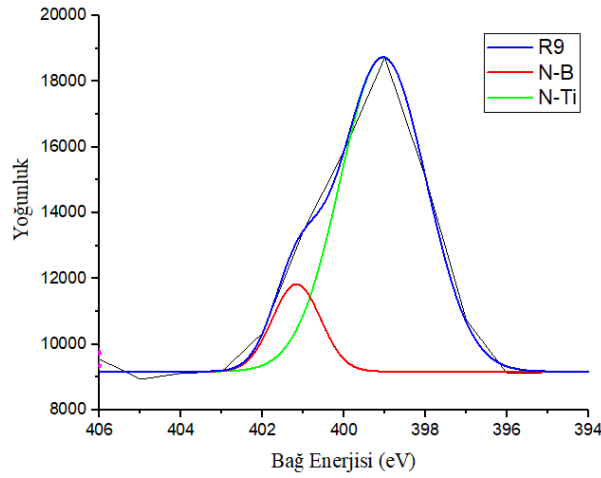
Şekil 4.11. R6 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği



Şekil 4.12. R7 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği



Şekil 4.13. R8 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği



Şekil 4.14. R9 kaplaması için N 1s bölgesine ait XPS grafiği

Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanmış c-BN esaslı filmlerin sahip oldukları kimyasal bileşiklerin fotoelektron bağ enerjileri Çizelge 4.4’de verilmiştir. B 1s bölgesine ait XPS grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.3), en yüksek c-BN miktarın en yüksek sertliğe sahip R3 filminden elde edilmiştir. Ayrıca kaplama anında kontaminasyondan dolayı bütün filmlerde B_2O_3 bileşiği meydana gelmiştir (Hou *et al.* 2012). Bası iç gerilmesinin en az olduğu (2GPa) R7 kaplamasında B_2O_3 bileşiği daha az iken, bası iç gerilmesinin en fazla olduğu (8,89GPa) R3 kaplamasında ise B_2O_3 bileşiği daha fazla elde edilmiştir (Ye *et al.* 2008). C 1s bölgesine ait XPS grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.4), bütün kaplamalarda C-C ve Ti-C bağlarının olduğu gözlemlenmiştir. Tekli bağa sahip C elementi yüksek sertliğe sahip R3 ve R5 kaplamalarında en yüksek orana sahiptir. TiC bileşiğinin miktarı bütün kaplamalarda yaklaşık aynı değerde bulunmaktadır. Ti 1s bölgesine ait XPS grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.5), bütün c-BN filmlerde Ti, TiC ve TiB_2 bileşikleri oluşmuştur. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.5 incelendiğinde Ti miktarının bütün filmlerde birbirine yakın miktarda olduğu gözlemlenmiştir. Son olarak N 1s bölgesi incelendiğinde (Şekil 4.6-14), bütün filmlerde c-BN ve TiN bileşiklerinin varlığı gözlemlenmiştir. Filmlerdeki c-BN miktarı artan N_2 miktarı ile azalmış fakat artan B_4C hedef gerilimi ile artmıştır.

Çizelge 4.4. Kaplanmış filmlerin fotoelektron bağ enerjisi (Benko *et al.* 2001)

	Ti 2p _{3/2}	N 1s	B 1s	C 1s
	eV			
Ti	453,0 / 453,6 463,7			
C				284,6
B			187,1	
TiN		396,7		
TiC				281,3 / 281,5
TiB ₂	454,3			
BN		397,9 / 398,0 398,8	189,8 / 190,2 / 190,5	
B ₂ O ₃			191,8 / 192,9 193,1 / 193,4	

4.3. FT-IR Analiz Bulguları ve Tartışma

c-BN fazının pik pozisyonu, film iç gerilmesine önemli bir şekilde bağlıdır, bu nedenle filmlerde iç gerilme hakkında bilgi edinmek için FT-IR'ı kullanabiliriz. Filmdeki daha düşük iç gerilim, daha düşük IR pik kaymasına yol açacaktır (Litvinov and Clarke 1997; Litvinov and Clarke 1999). Literatüre göre, IR pik pozisyonundaki 4,5 cm⁻¹'lik kayma film iç gerilmesinde 1GPa artışa sebep olmaktadır (Fahy 1995).

c-BN fazının miktarı doğrudan c-BN (TO) pikinin ve 1400 cm⁻¹'de h-BN pikinin nispi yoğunluklarından tahmin edilebilir. c-BN fazının miktarı 4.2'de verilen eşitlik ile hesaplanabilir (Gao *et al.* 2018).

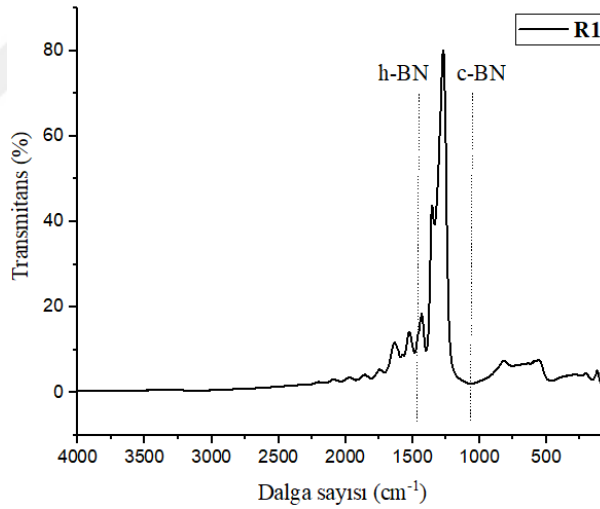
$$Q_{c-BN} = \frac{I_{c-BN}}{I_{c-BN} + I_{h-BN}} \quad (4.2)$$

HiPIMS güç kaynağı kullanılarak kaplanan c-BN filmlerin FT-IR grafikleri Şekil 4.15-23 arasında verilmiştir. FT-IR grafiklerinden hesaplanan c-BN filmlerin bası iç

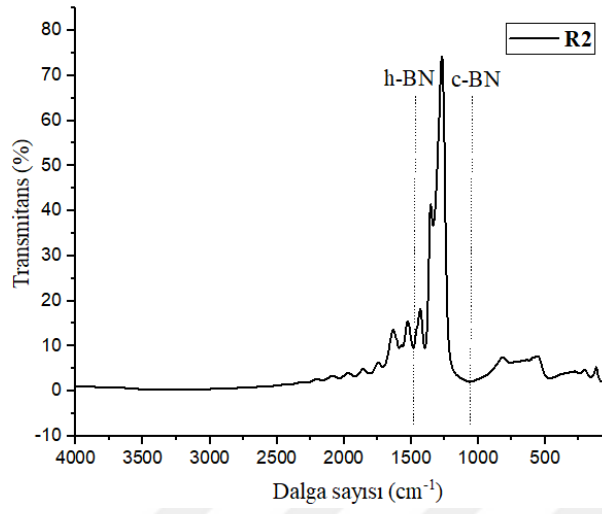
gerilmeleri ve c-BN fazının yüzde miktarları ise Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelge 4.5’de görüldüğü üzere, artan N₂ miktarı ile c-BN miktarı azalmaktadır (Gao *et al.* 2018). HiPIMS ile kaplanan c-BN filmlerin miktarlarına bakıldığında; artan c-BN miktarı ile filmlerin sertlik değerleri ve bası iç gerilmeleri artmaktadır. Artan bası iç gerilme c-BN filmlerin sertliğini artırmakta ve diğer taraftan filmlerin kritik yük değerlerinde ise düşüşe sebep olmaktadır (Tosha 2002; Li *et al.* 2008).

Çizelge 4.5. c-BN filmlerin bası iç gerilmeleri ve c-BN fazının yüzde miktarları

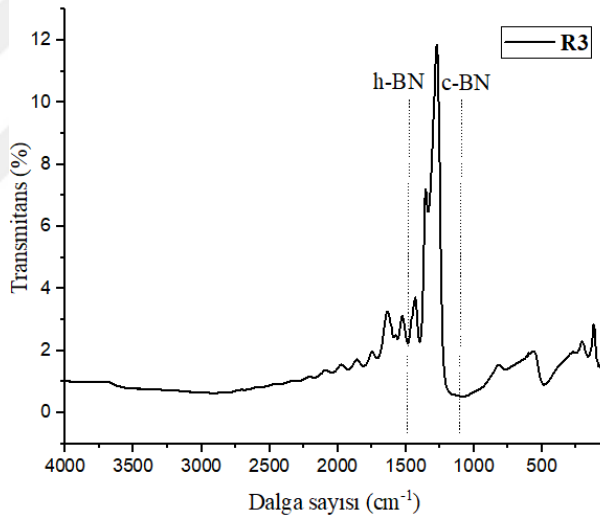
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Bası gerilmesi (GPa)	6,02	7,73	8,89	4,73	6,44	3,87	2	3,44	2,16
c-BN miktarı (%)	66	69	72	60	67	56	51	55	52



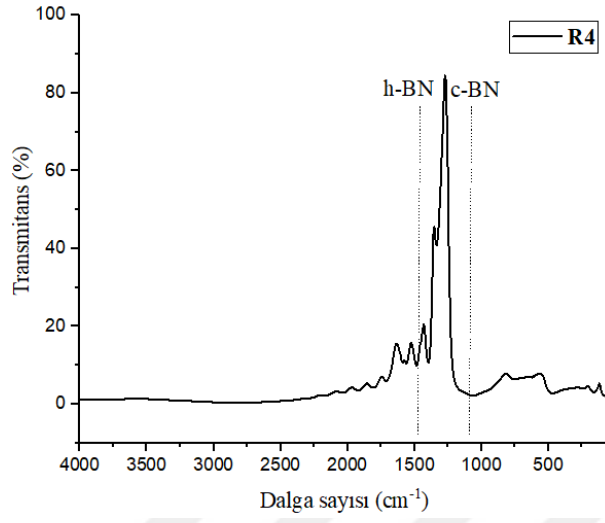
Şekil 4.15. R1 kaplaması için FT-IR grafiği



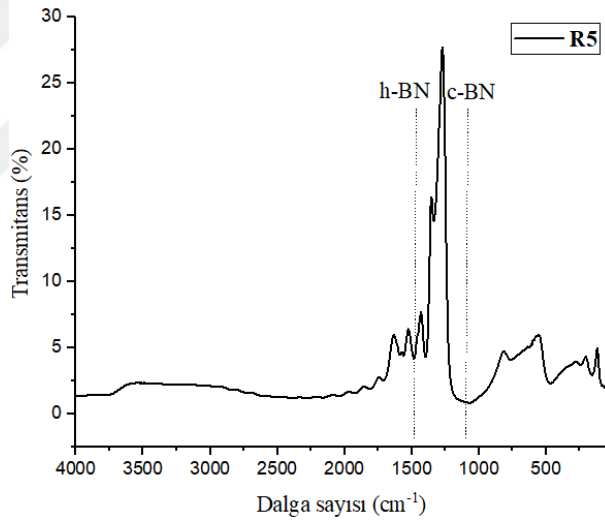
Şekil 4.16. R2 kaplaması için FT-IR grafiği



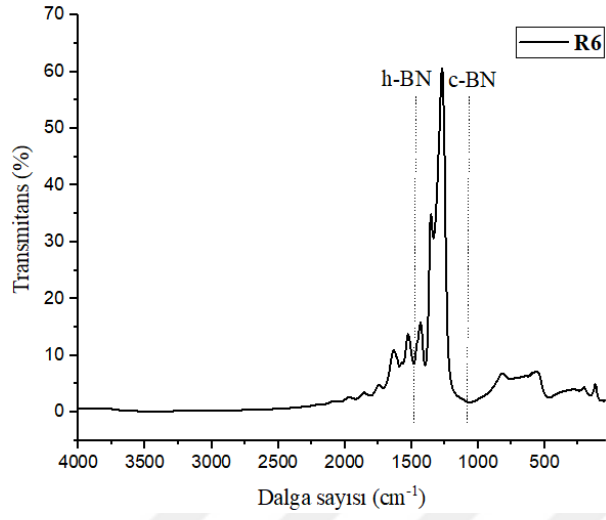
Şekil 4.17. R3 kaplaması için FT-IR grafiği



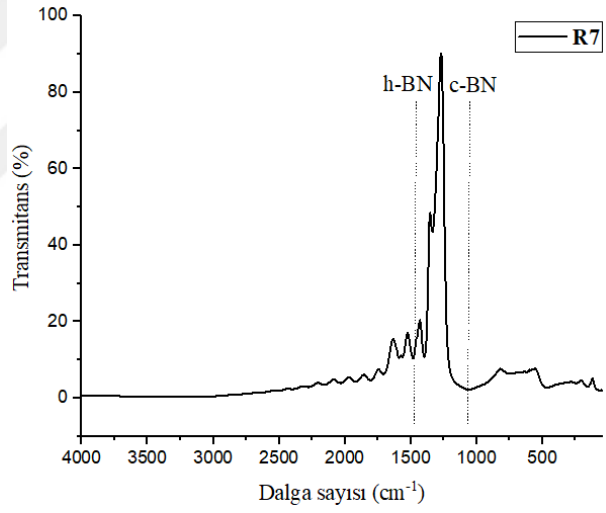
Şekil 4.18. R4 kaplaması için FT-IR grafiği



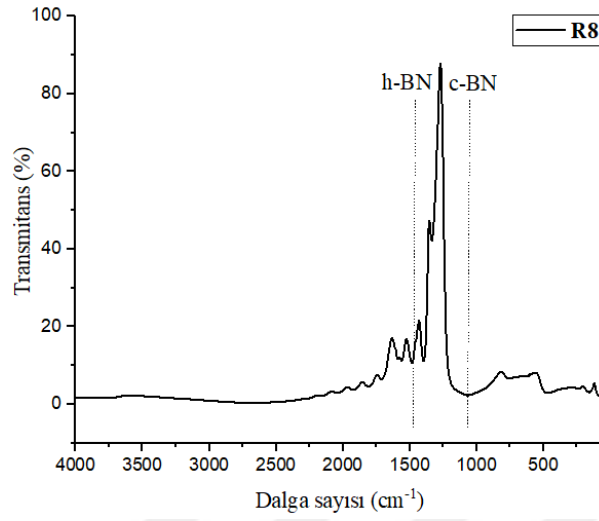
Şekil 4.19. R5 kaplaması için FT-IR grafiği



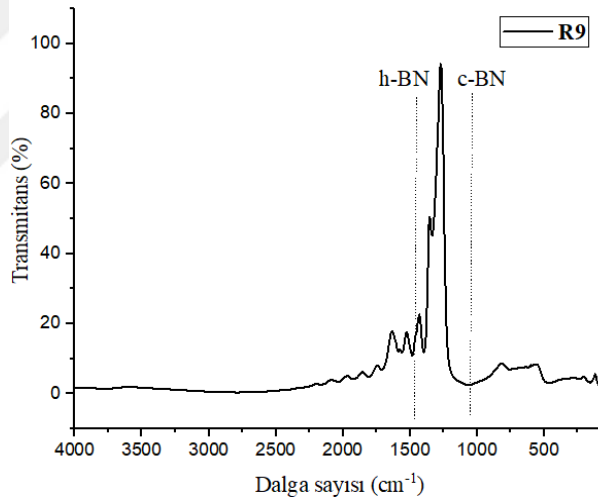
Şekil 4.20. R6 kaplaması için FT-IR grafiği



Şekil 4.21. R7 kaplaması için FT-IR grafiği



Şekil 4.22. R8 kaplaması için FT-IR grafiği



Şekil 4.23. R9 kaplaması için FT-IR grafiği

4.4. Mikrosertlik Bulguları ve Tartışma

Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan c-BN filmlerin mikrosertlik değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. 4140 üzerine kaplanan mikrosertlik test sonuçlarına göre en yüksek sertlik en yüksek film kalınlığına da sahip (721,8nm) R3 kaplamasından 56GPa olarak ölçülmüştür. En düşük sertlik ise en düşük film kalınlığına sahip (472,2nm) sahip R7 kaplamasından 21GPa olarak ölçülmüştür.

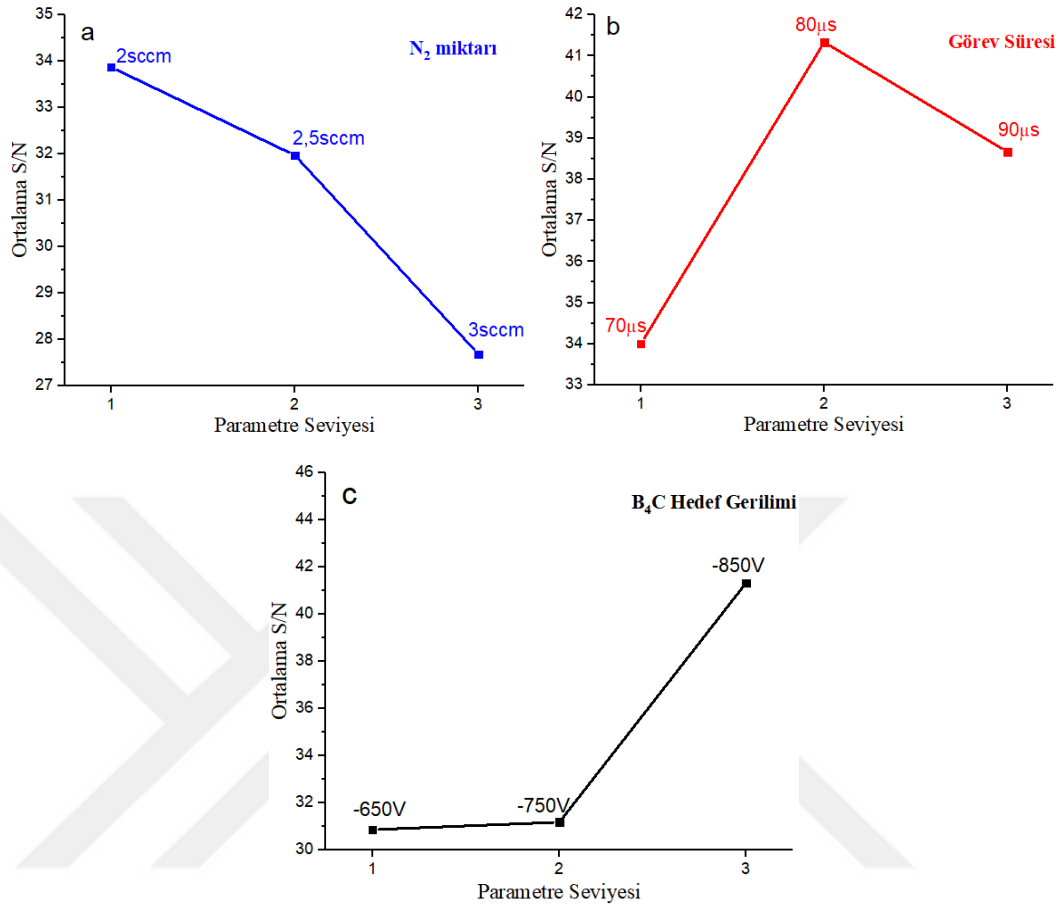
Çizelge 4.6. c-BN filmlerin mikrosertlik

Kaplama No	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Sertlik (GPa)	43	50	56	38	47	35	21	27	25

c-BN filmlerin mikrosertlik değerleri için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 4.24’de verilmiştir. Sertlik değerleri için optimum parametreler “en büyük en iyi” olarak seçilmiştir. Bu sebeple, S/N değeri $-10\log(1/y^2)$ eşitliği ile hesaplanmıştır. Şekil 4.24’de görüldüğü gibi optimum parametreler N₂ miktarı için 2sccm; Görev süresi için 80µs (Görev döngüsü: %4); B₄C gerilimi için ise -850V olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.7. Filmlerin mikrosertlik değerleri için hesaplanan gürültü oranları

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Sertlik (GPa)	43	50	56	38	47	35	21	27	25
S/N	32,67	33,98	34,96	31,60	33,44	30,88	26,44	28,63	27,96
Parametre Seviyesi	N ₂ miktarı		Görev süresi		B ₄ C gerilimi				
	Toplam S/N	Ort. S/N	Toplam S/N	Ort. S/N	Toplam S/N	Ort. S/N			
1	101,6	33,9	102	34	92,6	30,8			
2	95,9	32	124	41,3	93,5	31,2			
3	83,1	27,7	116	38,7	124	41,3			



Şekil 4.24. c-BN film sertlik değerleri için değişken parametrelerin parametre seviyesi ortalama S/N grafiği

Bir malzemenin sertliği, yüksek koheziv enerji, kısa bağ uzunluğu, yüksek derecede kovalent bağ ve mikroyapısal özellikleri ile karakterize edilir (Almond 1984; Cohen 1985; Liu and Cohen 1989; Bunshah 2001).

4140 üzerine kaplanan c-BN filmlerin mikrosertlikleri kıyaslandığında aynı parametreler altında N₂ miktarı arttıkça c-BN filmlerin kalınlığında azalma gözlemlenmiştir. Literatürde azot oranının artması BN filmlerde c-BN den h-BN faza geçişe sebep olduğu rapor edilmiştir. Katı yağlayıcı olarak kullanılan h-BN fazı filmlerin sertliğini düşürmektedir (Holmberg and Matthews 1994; Ott *et al.* 2000; Pierson *et al.* 2001; García-Luis *et al.* 2005; Cicek *et al.* 2014; Liu *et al.* 2015). Ayrıca azot miktarının artması kaplamadaki fazlarda amorflaşmaya sebep olabilmektedir (García-Luis *et al.* 2005).

Schütze ve çalışma arkadaşları; iyon akısının hedef voltajı artışıyla arttığını rapor etmişlerdir. Ayrıca artan hedef voltajı iyon-bor akı oranını da artırmaktadır. İyon-bor akı oranı düştükçe h-BN ara katmanının arttığı ve bu akı oranının cBN'nin çekirdeklenmesini ve büyümesini belirleyen parametrelerden biri olduğu sonucuna varılmıştır (Schutze *et al.* 1996).

Lutje ve çalışma arkadaşları ile Johansson ve çalışma arkadaşları elektriksel olarak iletken bir B₄C hedefine r.f. güç kaynağı kullanarak reaktif plazma ortamında sıçratma yöntemiyle c-BN filmler büyütmüşlerdir. En yüksek film sertliğini 60GPa olarak kaydetmişlerdir (Luthje *et al.* 1995; Johansson *et al.* 1996).

c-BN filminin sertlik özellikleri üzerinde farklı taban malzemelerin etkisi birçok çalışmada incelenmiştir (Kester *et al.* 1994; Mirkarimi *et al.* 1997). Genel olarak c-BN sertliğinin azalan taban malzeme sertliği ile azaldığı kabul edilmiştir. Kester ve çalışma arkadaşları; iyon destekli biriktirme yöntemini kullanarak elmas taban malzemeler üzerine kapladığı c-BN filmlerden daha yüksek sertlik değeri ve c-BN miktarı elde ederken, Ni taban malzeme üzerine kapladıkları c-BN filmlerin h-BN ve c-BN karışımında olduğunu ve Cu taban malzeme üzerinde ise sadece h-BN oluşabildiğini belirlemişlerdir (Kester *et al.* 1994).

Ma ve çalışma arkadaşları; farklı bor içerikli Cr-B-C-N kaplamaları (%24,6-27,2), CrB₂ hedef akımının ayarlanması yoluyla (0A-4A) CFUBMS tekniğini kullanarak Si (100) ve 316L paslanmaz çelikler üzerinde biriktirmişlerdir. CrB₂ hedef akımının artmasıyla film sertliğinin arttığını rapor etmişlerdir (Ma *et al.* 2016).

Tian ve çalışma arkadaşları; c-BN filmleri ALLIS (Anode Layer Linear Ion Source- Anot Katmanı Doğrusal İyon Kaynağı) kullanarak r.f destekli manyetik alanda sıçratma ile kaplamıştır. Sertlik değerlerini, ALLIS gücünün 0 W ila 200 W arasında değiştirerek gözlemlemiş ve 200 W'lık ALLIS gücünde en fazla 37GPa'ya yükseldiğini rapor etmişlerdir. Sertlik ve elastik modül, FTIR sonuç analizinde kübik faz içeriğinin varyasyonu ile uyum içinde olan aynı varyasyon eğilimine sahiptir. Bu nedenle, BN

filmlerindeki kübik içeriğin nano-sertlik ve elastik modül üzerinde büyük bir etkisi vardır ve kübik içerik ne kadar yüksekse, filmlerin sertliği ve elastik modülünde artar (Tian *et al.* 2018).

Yapılan bu çalışma neticesinde ulaşılan sonuçlar, manyetik alanda sıçratma temelli PVD prosesinden elde edilen sonuçlara uygun olarak HiPIMS ile sentezlenen c-BN filmlerden en yüksek film sertliği; en düşük N₂ miktarı ve en yüksek taban malzeme geriliminden elde edilmiştir.

4.5. Çizik (Scratch) Bulguları ve Tartışma

Çizik testi, taban malzeme üzerindeki kaplamanın adezyonunun nitel ölçümünü sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu test, Rockwell-C elmas ucun (200µm yarı çaplı) giderek artan yük altında bir kaplama yüzeyini çizmesiyle yapılır. Bu yük, bir dizi çizik sırasında aşamalı olarak artırılabilir veya tek bir çizik sırasında kademeli olarak arttırılabilir (Burnett and Rickerby 1988; Bull and Rickerby 1989). Kaplamanın kırıldığı veya alt tabakadan ayrıldığı yük kritik yük (Lc) olarak tanımlanır (Arnell and Efeoglu 1993; Keles *et al.* 2017). Bu kırılma, çizik testi sırasında akustik emisyon (Je *et al.* 1986; Sekler *et al.* 1988) veya sürtünme kuvveti ölçümleri (Vonstebut *et al.* 1989; von Stebut 2005) kullanılarak veya daha sonra optik veya taramalı elektron mikroskobu (Laugier 1984; Bull and Rickerby 1990) kullanılarak tespit edilebilir. Çizik testini içeren kırılma mekanizması henüz tam anlaşılamamış olsada, bu yöntemin kaplama-taban malzeme sistemleri için tekrarlanabilir sonuçlar sağladığı gösterilmiştir (Je *et al.* 1986; Vonstebut *et al.* 1989).

Çizik testi, bir kaplamada çeşitli hasar türlerine neden olabilir. Burnett ve Rickerby, bir çizik testinde yaygın olarak görülen hasar türlerinin mükemmel bir incelemesini yapmışlardır. Birçok faktör (kaplama kalınlığı, taban malzemesi, kaplama parametreleri, sürtünme katsayısı, yükleme hızı ve batıcı uç geometrisi) (Arnell and Efeoglu 1993), bir çizik testinin sonuçlarını etkileyebildiğinden, adezyonu değerlendirmek için yararlı, ancak büyük oranda kalitatif bir yöntem olmaya devam etmektedir. Örneğin, kritik yükü

belirlemek için evrensel bir kıstas yoktur. Kritik yük, bir akustik emisyon artışının meydana geldiği yük, yonganın (chipping) meydana geldiği yük veya kaplamanın taban malzemeden tamamen uzaklaştırıldığı (spallation) yük olarak alınmıştır (Burnett and Rickerby 1987).

Taguchi deney tasarımı ile kaplanan c-BN filmlerin kritik yük değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. 4140 üzerine kaplanan c-BN filmlere yapılan scratch (çizik) testi sonucu elde edilen kritik yük değerleri incelendiğinde; en yüksek kritik yük değeri en düşük sertliğe (21GPa) sahip R7 kaplamasından 43N olarak elde edilmiştir. En düşük kritik yük değeri ise en yüksek sertliğe (56GPa) sahip R3 kaplamasından 21N olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.8. c-BN filmlerin kritik yük değerleri

Kaplama No	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Kritik yük (N)	33	26	21	34	28	35	43	38	36

Murakawa ve çalışma arkadaşları, c-BN filmlerin adezyonunu artıran önemli parametrelerden birinin taban malzeme yüzeyi ile film arasına aratabaka (interlayer) kaplamak gerektiğini rapor ettiler (Murakawa *et al.* 1991).

Yan ve Yang kritik yüklerin şarj voltajlarına göre değiştiğini açıklamışlardır. Gerilim ne kadar yüksek olursa, kritik yükler o kadar yüksektir. Yüksek adezyon değeri esas olarak darbeli plazmanın implantasyonuna bağlıdır. Daha yüksek bir voltaj, darbeli plazma demetine daha yüksek hızlar sağlayabilir, bu da hacimde daha uzun bir projeksiyon aralığına neden olacaktır. Daha uzun yansıtılan aralık, filmler ve taban malzeme arasında daha geniş geçiş tabakasına neden olabilmektedir. Daha geniş geçiş tabası, kafes uyumsuzluğu ve termal genleşme farkından kaynaklanan filmlerin gerilimini azaltmak için pozitif bir faktördür. İç gerilmenin azalması ise, filmlerin taban malzemeye adezyonunun artmasına neden olmaktadır (Yan and Yang 1995).

Chan ve çalışma arkadaşları; amorf BN filmlerdeki C miktarının etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak, Lc miktarının, C içeriği % at. 11,8'e yükseldiğinde, belirgin bir şekilde 6,8 mN değerine düştüğünü göstermiştir. Bunun sebebini, C miktarının artması ile h-BN miktarının artması ve sertliğin azalması olarak yorumlamışlardır (Chan *et al.* 1999).

Tian ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada c-BN filmlerde azotun artması ile adezyonun arttığını rapor ettiler. Artan azot miktarı ile filmde iç gerilme miktarının azaldığını ve bu sebeple adezyonun arttığını açıklamışlardır (Tian *et al.* 2004).

Cai ve çalışma arkadaşları; RF manyetik alanda sıçratma tekniğini kullanarak yüksek hız çelikleri üzerine kapladıkları c-BN filmlerin adezyon özelliklerini araştırmışlardır. N/B oranı arttıkça c-BN filmlerin adezyonunun arttığını açıklamışlardır. Artan N/B oranının film ile taban malzeme arasında BN_x tampon bölgesi oluşturduğunu bu sayede adezyonun arttığını rapor etmişlerdir (Cai *et al.* 2007).

Lin ve çalışma arkadaşları; çeşitli Ar/N₂ miktarlarında CFUBMS tekniği ile pulsed-dc güç kaynağı kullanarak TiBCN filmler kaplamışlardır. Yaptıkları çalışmada, N₂ gazındaki artışın filmlerde amorf BN fazının oluşmasına sebep olduğunu rapor etmişlerdir. Amorf BN miktarının artması ile filmlerin sertliği ve aşınma direncinin azalmasına ve adezyon değerinin artmasına sebep olduğunu açıklamışlardır (Lin *et al.* 2010). Onoprienko ve arkadaşları; TiBCN filmleri, Ti ve B₄C hedeflerini kullanarak farklı N₂ miktarlarında dc manyetik alanda sıçratma tekniği ile Si (100) taban malzemeler üzerine biriktirmişlerdir. Artan N₂ miktarı ile adezyon miktarının arttığını not etmişlerdir. Adezyondaki artışı film ile taban malzeme arasındaki gerilim gradyanındaki azalma ile ilişkilendirmişlerdir (Onoprienko *et al.* 2015).

Drabik ve arkadaşları WC/a-C:H nanokompozit kaplamaları asetilen gaz kullanarak tungsten ve karbür hedeflerle reaktif manyetik alanda sıçratma tekniği kullanarak farklı görev süreleri ve taban malzeme gerilimlerinde büyütmüşlerdir. Yaptıkları çalışmada düşük görev döngülerinde daha iyi adezyona sahip filmler büyüttüklerini rapor

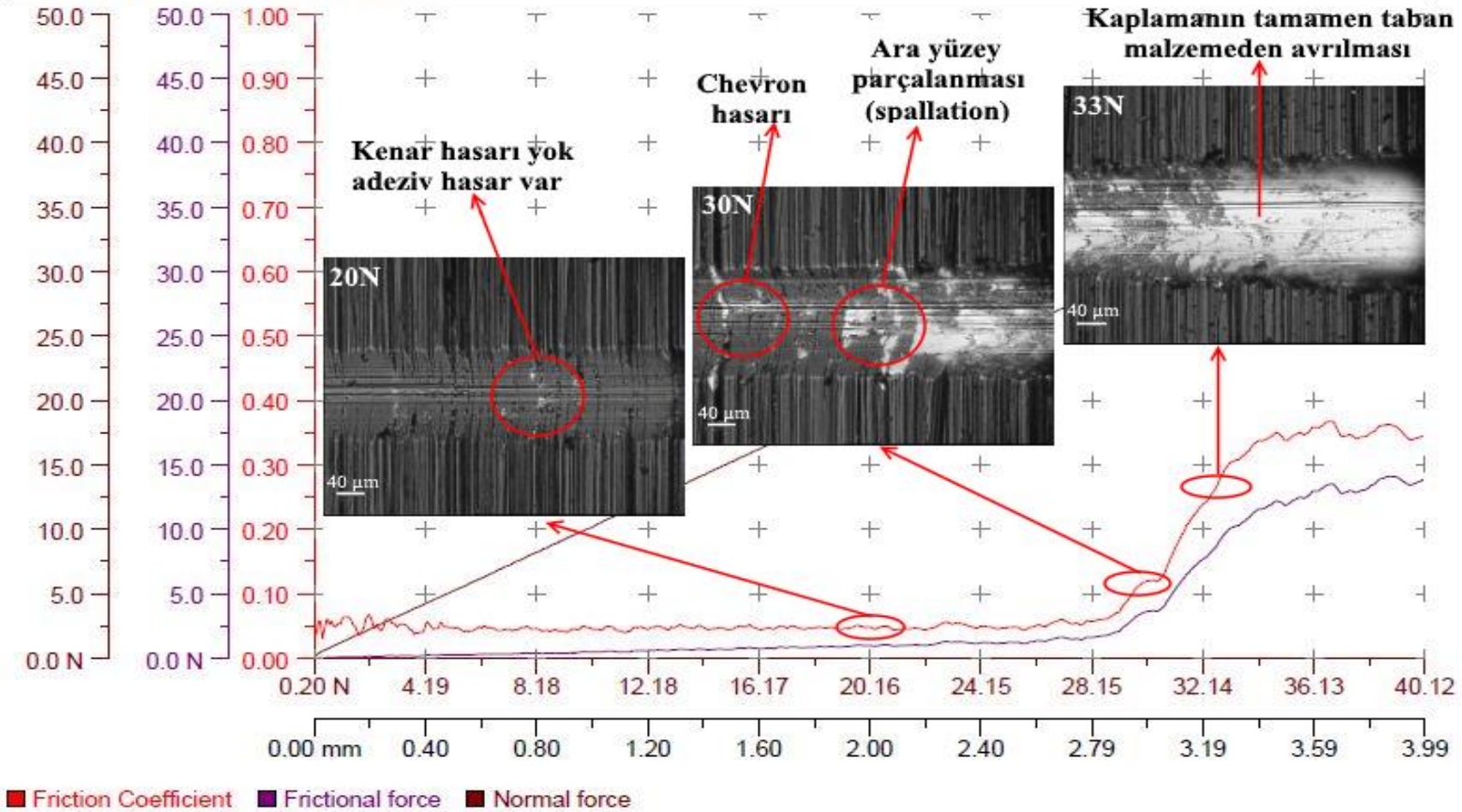
etmişlerdir (Drabik *et al.* 2018). Bu çalışmadaki c-BN filmlerde en düşük görev döngülerinde en yüksek adezyon özelliğinin elde edildiği gözlemlenmiştir.

Yapılan literatür çalışmaları sonucu adezyon üzerinde etkili olan parametrelerin bu çalışmada da benzer etkiyi gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada en yüksek kritik yük; en yüksek N₂ miktarı ve en yüksek B₄C hedef geriliminin olduğu kaplama prosesinden elde edilmiştir.

Taguchi deney tasarımı ile büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 4.25- Şekil 4.33 arasında verilmiştir. Mikroskop görüntüleri incelendiğinde R3, 4 ve 9 kaplamaları dışındaki diğer kaplamalarda 20N değerinde kadar herhangi bir kenar hasarı görülmemiştir. R3, 4 ve 9 kaplamalarında ise 10N’da kenarlarda çatlak başlangıcı ve adeziv çatlaklar meydana gelmiştir. R3 kaplaması dışında bütün kaplamalarda 20N değerinde adeziv hasar ve chevron hasarı meydana gelmiştir. Meydana gelen hasarlar artan yük miktarı ile artma göstermiştir. Adeziv hasar ve chevron hasarına ek olarak R1, 2, 4, 6, 7 kaplamalarında ara yüzey parçalanması (spallation) meydana gelmiştir. HiPIMS ile sentezlenmiş c-BN filmlerin çizik testi sonucu gözlemlenen hasar görüntüleri pulsed-dc ile kaplanan c-BN filmlerin çizik testi sonuçlarından daha iyidir. Bu sonuç HiPIMS kaplamasının pulsed-dc kaplamasından daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

Normal load and friction

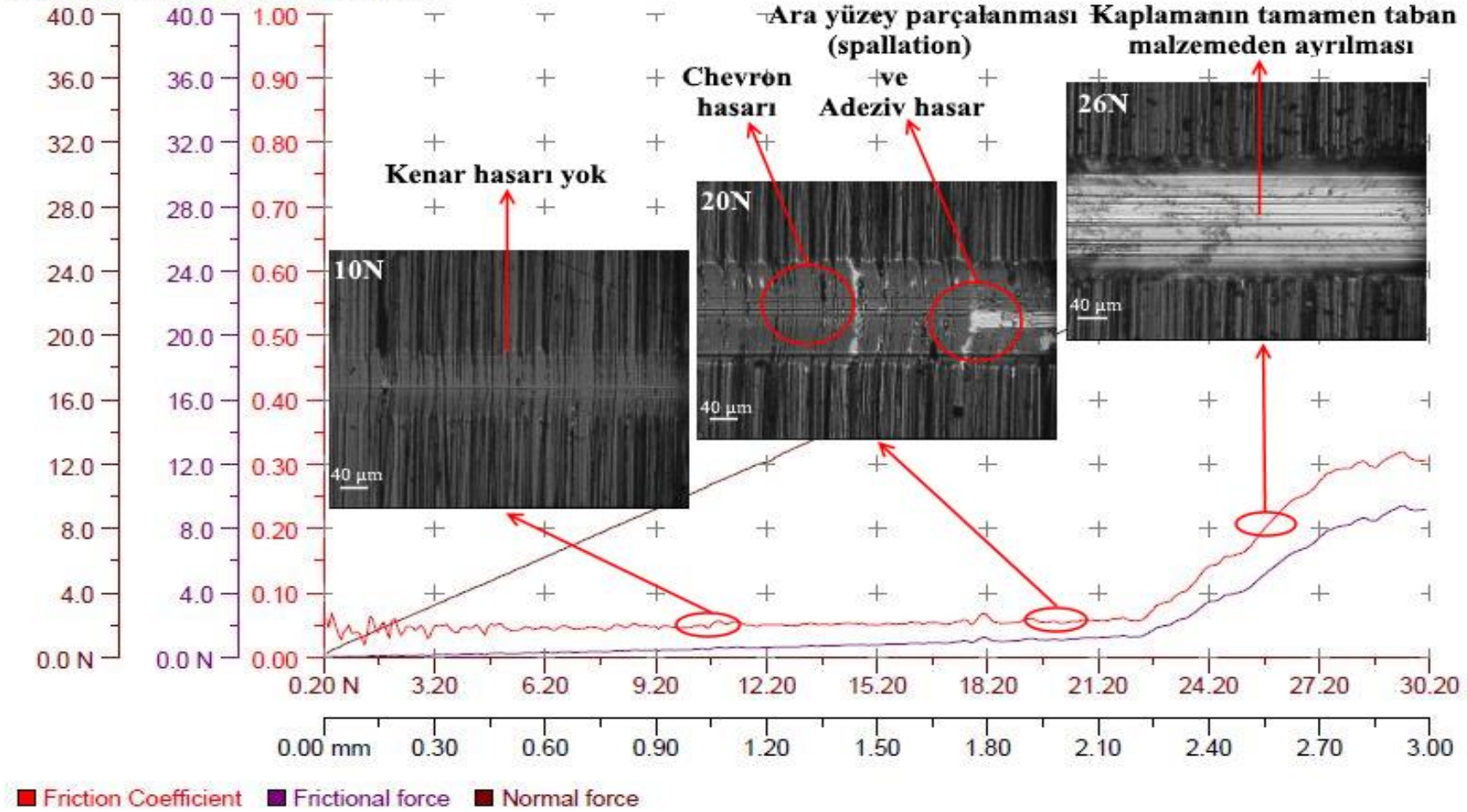
R1



Şekil 4.25. R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri

Normal load and friction

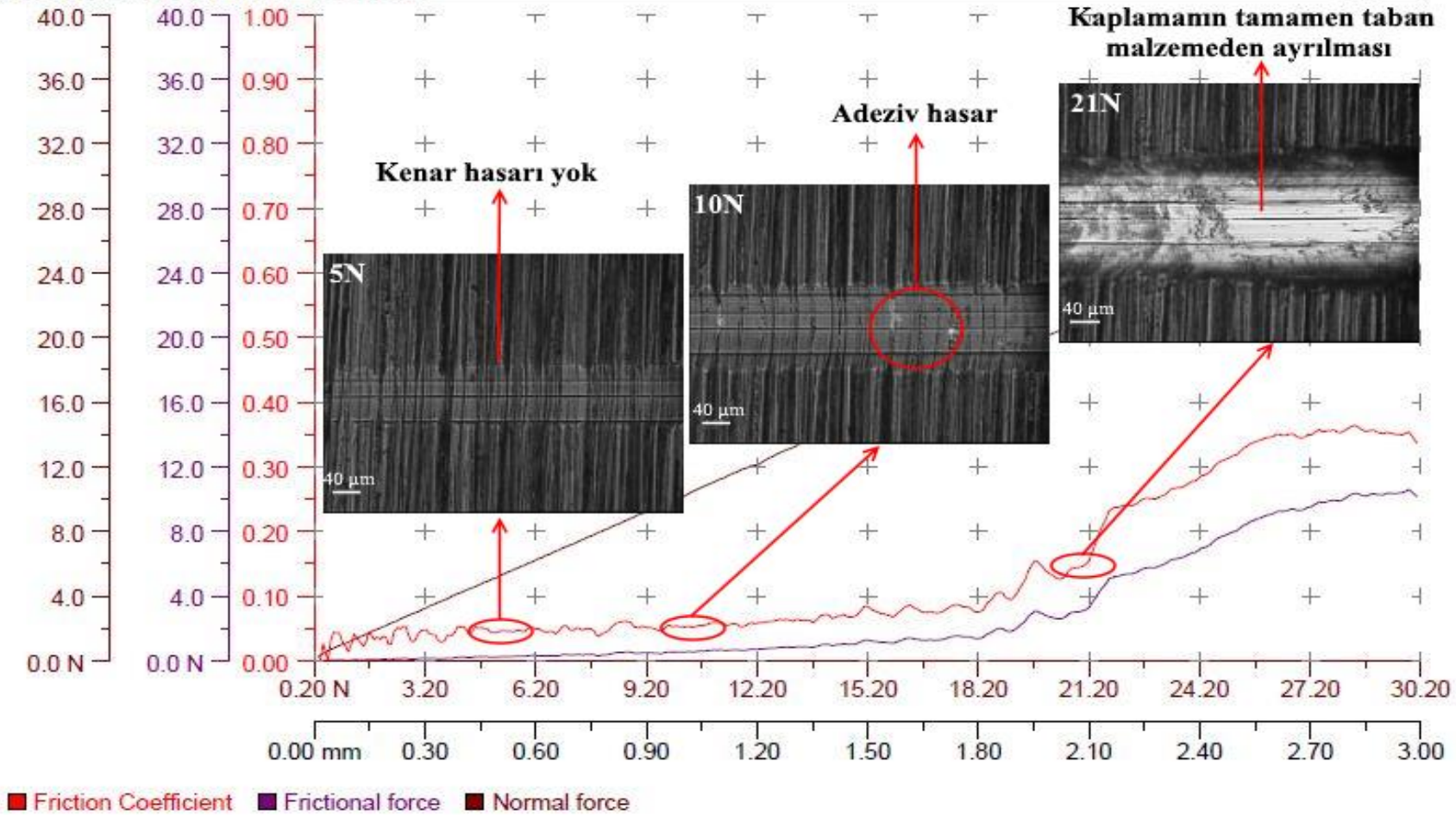
R2



Şekil 4.26. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri

Normal load and friction

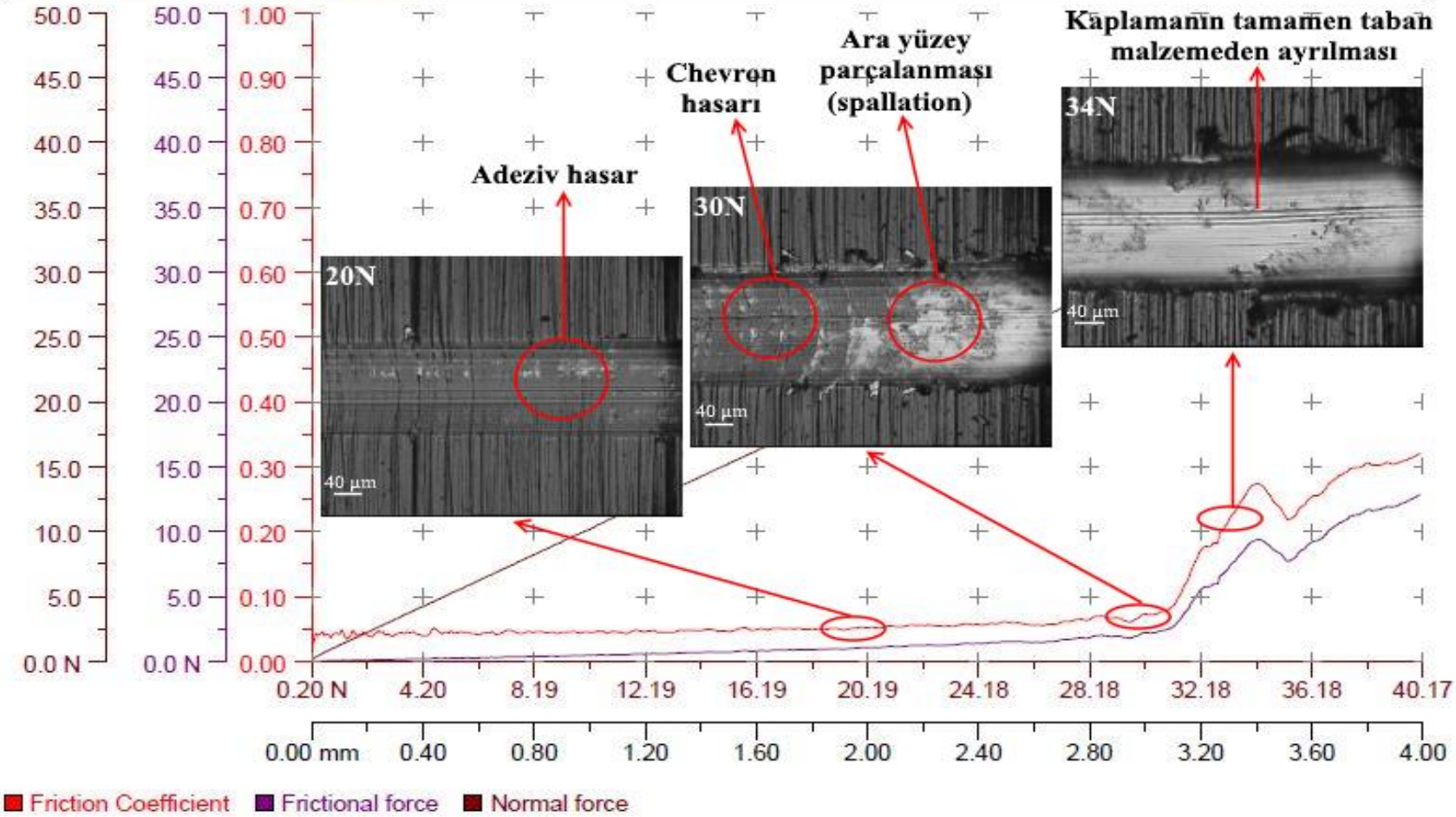
R3



Şekil 4.27. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri

Normal load and friction

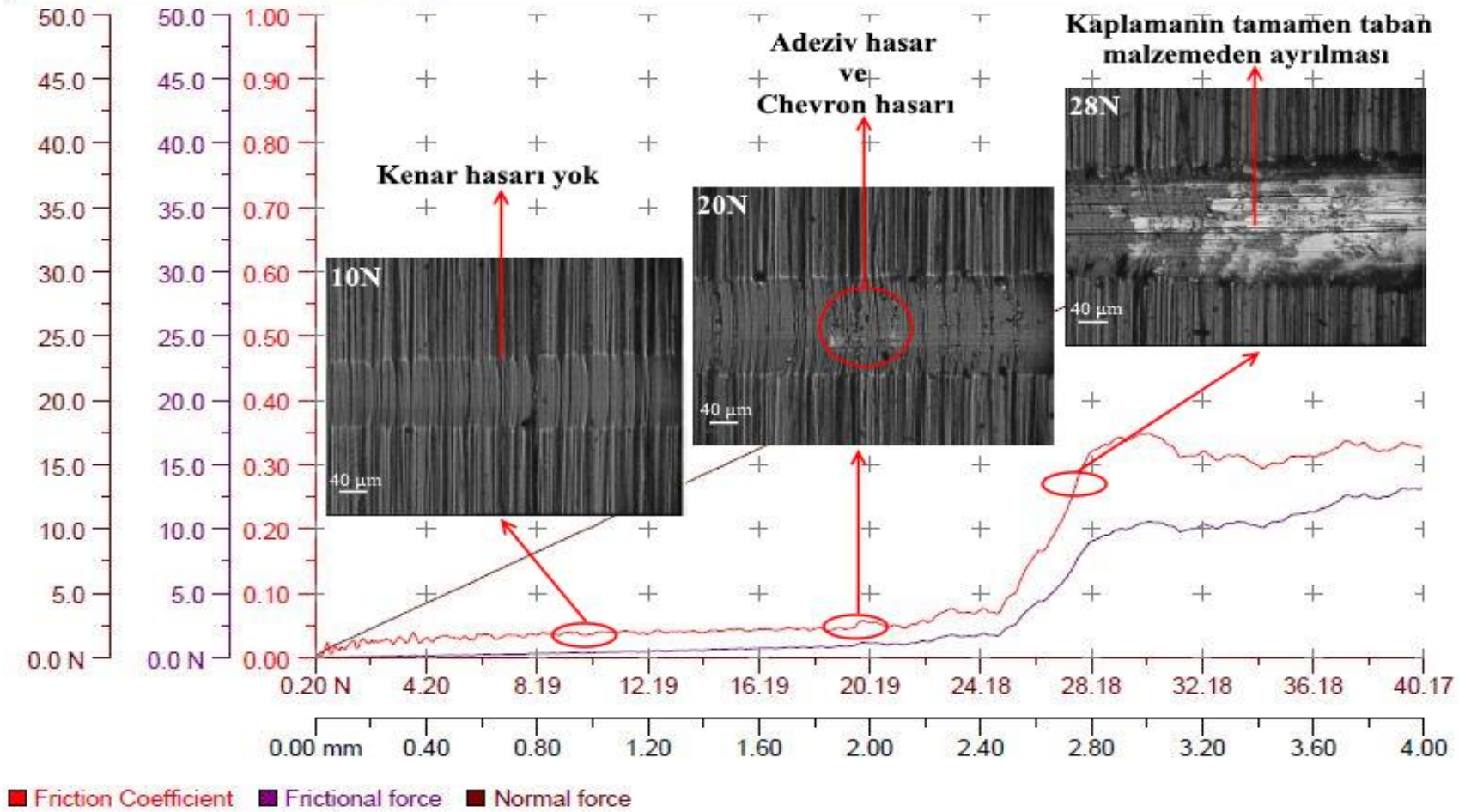
R4



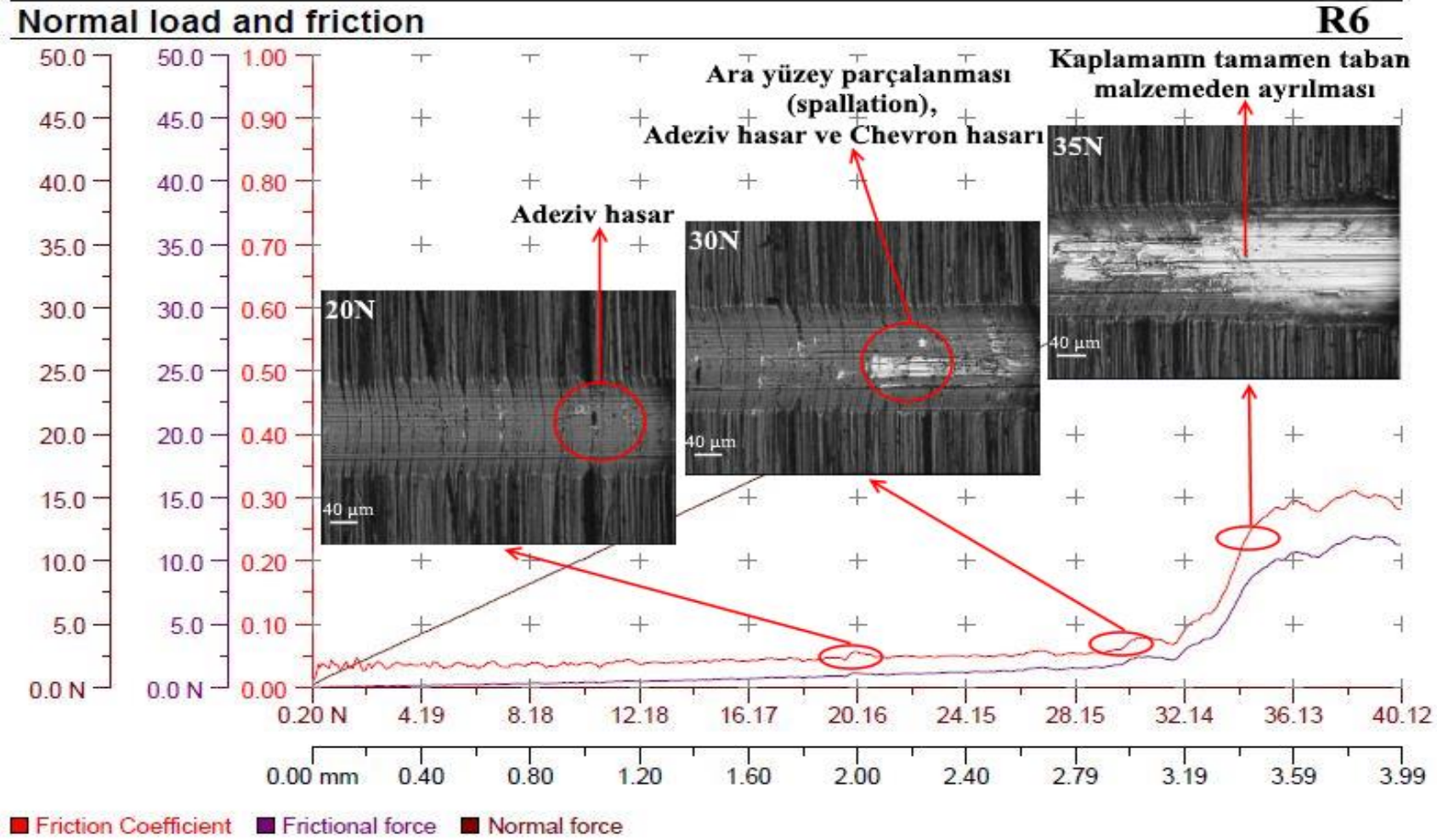
Şekil 4.28. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri

Normal load and friction

R5



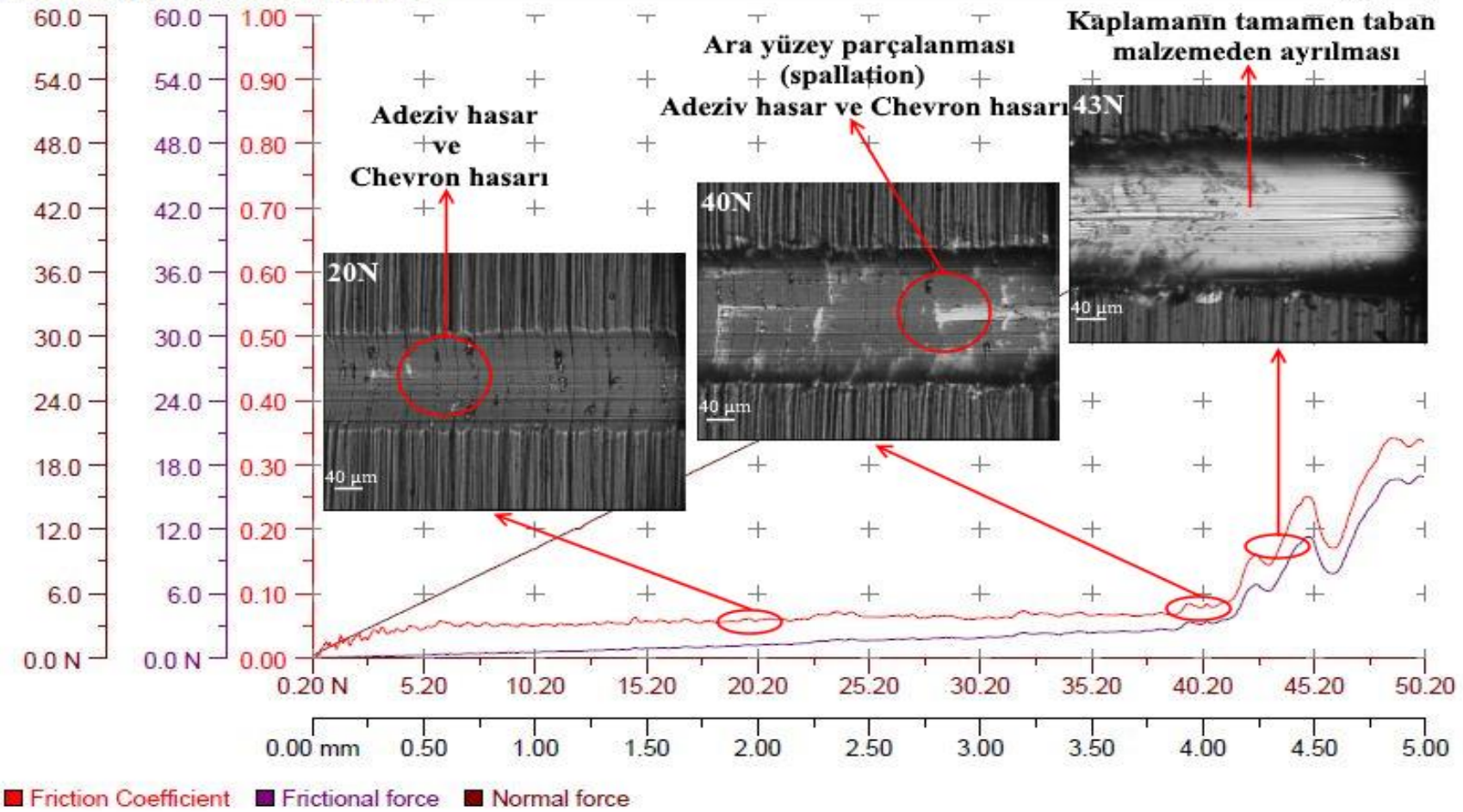
Şekil 4.29. R5 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri



Şekil 4.30. R6 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri

Normal load and friction

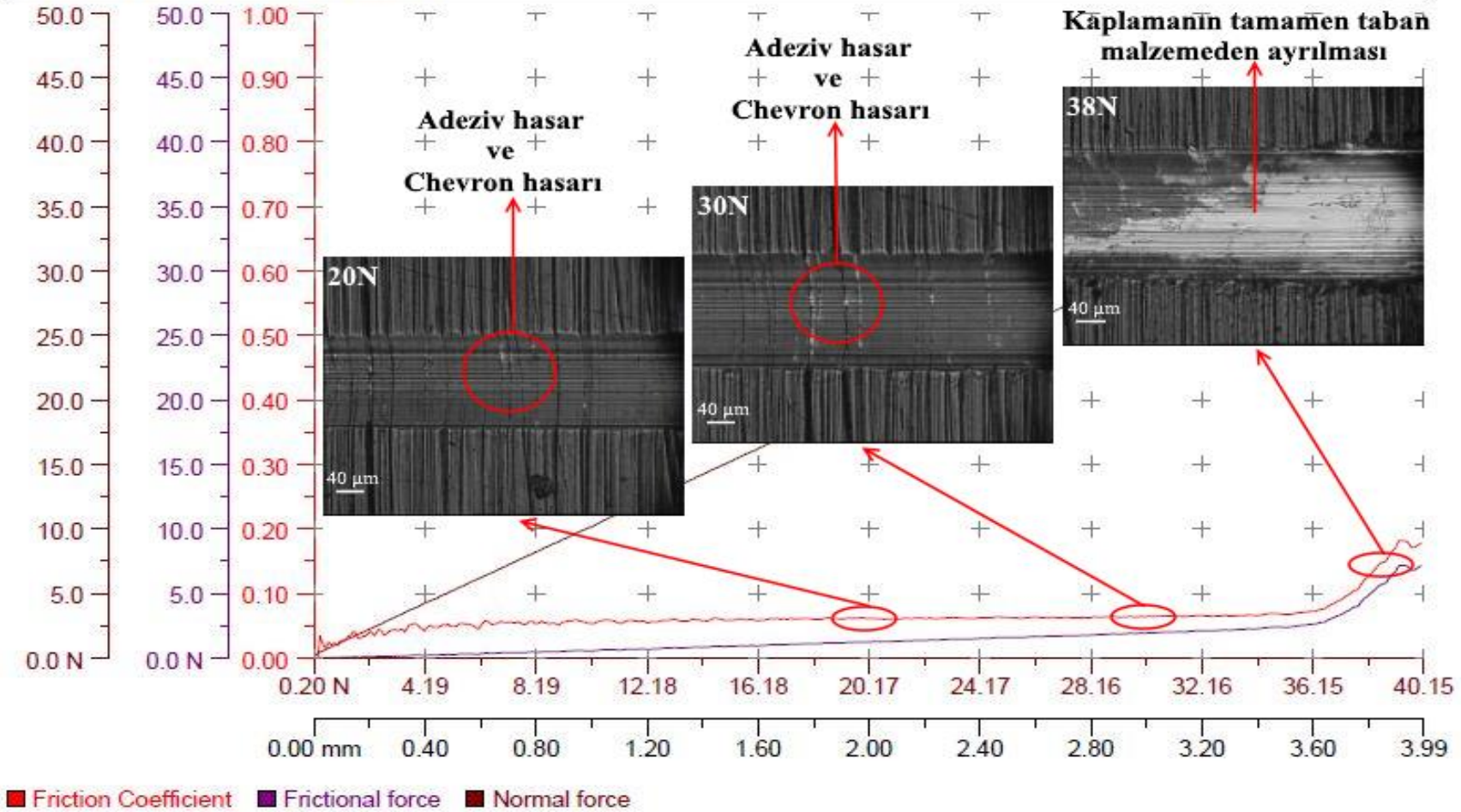
R7



Şekil 4.31. R7 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri

Normal load and friction

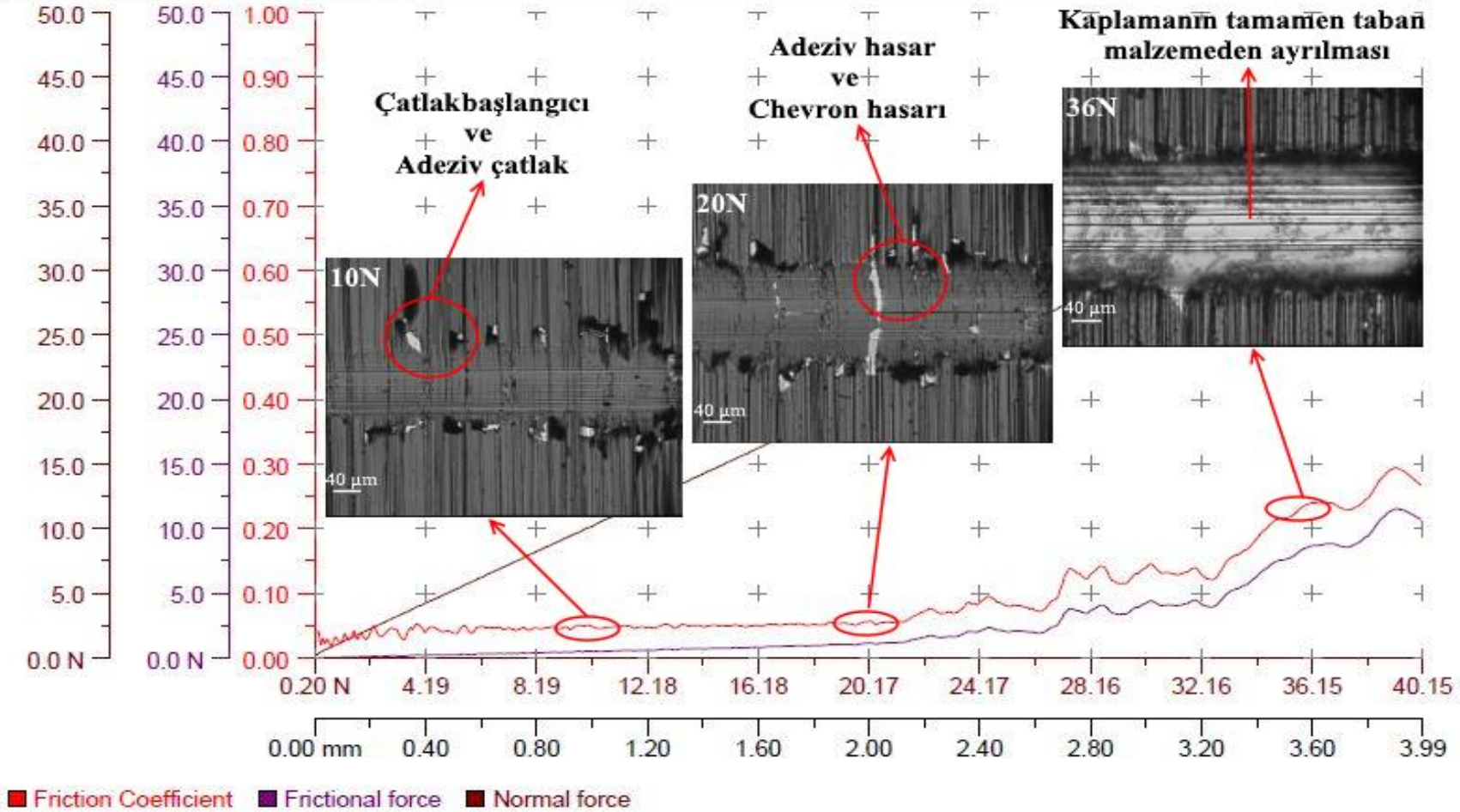
R8



Şekil 4.32. R8 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri

Normal load and friction

R9

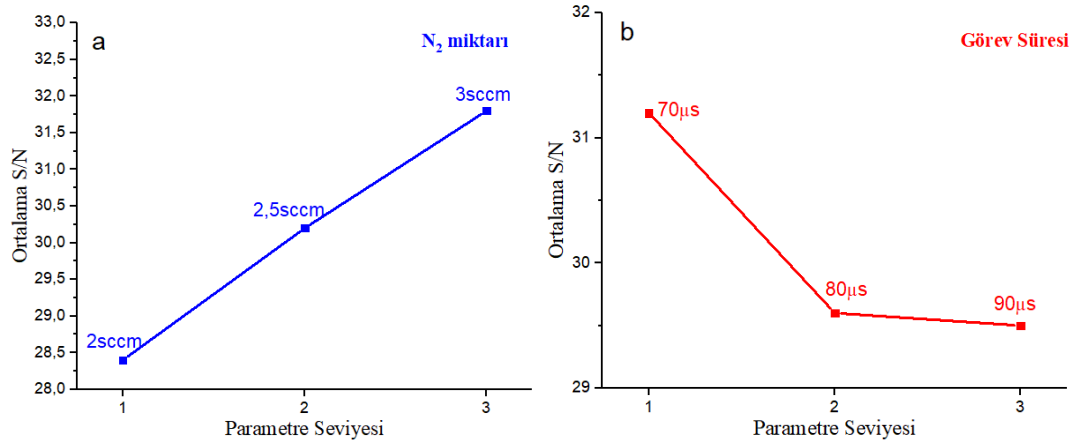


Şekil 4.33. R9 kaplama parametrelerinde büyütülmüş c-BN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik (adezyon) testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri

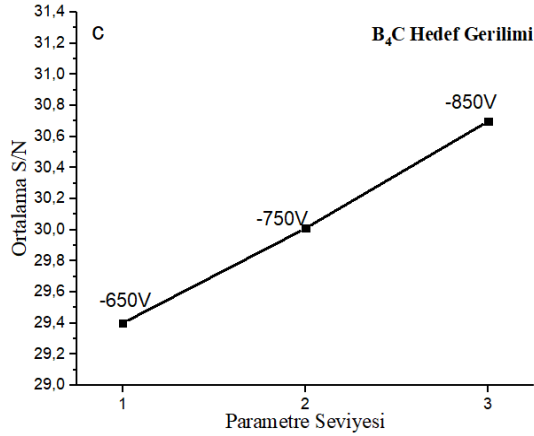
c-BN filmlerin kritik yük değerleri için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Çizelge 4.9’de verilmiştir. Parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 4.34’de verilmiştir. Kritik yük değerleri için optimum parametreler “en büyük en iyi” olarak seçilmiştir. Bu sebeple, S/N değeri $-10\log(1/y^2)$ eşitliği ile hesaplanmıştır. Şekil 4.34’de görüldüğü gibi optimum parametreler N_2 miktarı için 3sccm; Görev süresi için 70 μ s (Görev döngüsü: %3,5); B_4C gerilimi için ise -850V olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.9. Filmlerin kritik yük değerleri için hesaplanan gürültü oranları

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Kritik yük (N)	33	26	21	34	28	35	43	38	36
S/N	30,37	28,30	26,44	30,63	28,94	30,88	32,67	31,60	31,13
Parametre Seviyesi	N_2 miktarı		Görev süresi		B_4C gerilimi				
	Toplam S/N	Ort. S/N	Toplam S/N	Ort. S/N	Toplam S/N	Ort. S/N			
1	85,1	28,4	93,7	31,2	88,1	29,4			
2	90,4	30,2	88,8	29,6	90,1	30,01			
3	95,4	31,8	88,5	29,5	91,9	30,7			



Şekil 4.34. (devam)



Şekil 4.34. c-BN filmlerin kritik yük değerleri için değişken parametrelerin parametre seviyesi ortalama S/N grafiği

4.6. Tribo-Test Bulguları ve Tartışma

Çoğu makine elemanı, iki yüzey arasındaki göreceli hareketi içeren koşullar altında çalışır. Makine elemanlarının verimli çalışması ve güçlü performansı, göreceli hareket, ilgili konu ve uygulamalardaki etkileşimli yüzeylerin bilimi ve teknolojisi olarak tanımlanan tribolojik davranışlara büyük ölçüde bağlıdır. Bir sistemde uygulanan yük altında oluşan hareket; sürtünme, aşınma ve yüzeylerin yağlanması ile ilgilidir (Taylor 1998; Becker 2004).

Sürtünme, birbirleri arasında yuvarlanan veya kayan katı yüzeyler arasındaki relatif harekete karşı direnç kuvveti olarak tanımlanan triboloji biliminin bir bileşenidir. Sürtünme, makine elemanlarının hareketli temas yüzeylerindeki aşınma ve enerji kaybının temel sebebidir. İki temel sürtünme tipi vardır: i) iki kuru yüzey birbiriyle temas halinde bulunan kuru sürtünme ve ii) akışkanın göreceli hareket halinde iki yüzey arasında bulunduğu sıvı sürtünmesi. Sürtünme kuvveti bir tepkidir ve her zaman hareket yönüne zıttır, dolayısıyla bir cismin göreceli hareketini devam ettirmek için gereken kuvvet kinetik kuvvettir, statik sürtünme ise hareketi başlatmak için gereken kuvvetin aşılmasına kadar geçen süre içinde meydana gelir (Stachowiak and Batchelor 1993).

Aşınma ise triboloji biliminin başka bir bileşenidir. Birbirine göre izafi hareket eden malzemelerin temas eden yüzeylerinde meydana gelen malzeme kaybı/transferi olarak tanımlanmaktadır. Kayma, yuvarlanma veya çarpma hareketi sırasında temas meydana geldiğinde, temas eden yüzeylerin pürüzlülükleri arasındaki etkileşim, bu davranışların mekanik davranışına ve kimyasal yapısına bağlı olarak aşınmaya neden olur, aslında temas sırasında yüzeylerin özelliklerini değiştirmeye başlar. Sonra, gerçek malzeme kaybı gerçekleşene kadar parçacıklar oluşmaya başlar. Aşınma sürtünmeye karşı bağımsız bir tepkidir ve bazı durumlarda, bu iki triboloji elemanı, düşük aşınma ve yüksek sürtünme özelliklerine sahip seramikler gibi, içsel davranışa sahiptir. Aşınma işlemi, endüstride, tıraş, taşlama, işleme ve parlatma gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır, ancak rulmanlar ve dişliler gibi makine elemanlarında istenmeyen bir durumdur. Çalışma koşullarına ve malzeme özelliklerine göre farklı tipte aşınma vardır (Busby *et al.* 2010).

Sürtünme katsayısı ve aşınma oranı açısından tribolojik karakterizasyon birbiri ile temas halindeki makine elemanları için önemlidir. Taguchi deney tasarımı ile kaplanan c-BN filmlerin sürtünme katsayısı ve aşınma oranı değerleri Çizelge 4.10'de verilmiştir. Sürtünme katsayıları incelendiğinde; en yüksek sürtünme katsayısı en düşük sertliğe (21GPa) sahip R7 kaplamasından 0,334 olarak elde edilmiştir. En düşük sürtünme katsayısı değeri ise en yüksek sertliğe (56GPa) sahip R3 kaplamasından 0,128 olarak gözlemlenmiştir. Temas noktalarındaki zayıf adeziv bağlardan ve sürtünme katsayısındaki deformasyon bileşenlerindeki azalmaya bağlı olarak sertlik arttıkça, sürtünme katsayısı azalır (Mikhin and Lyapin 1970).

Sürtünme katsayısı değerleri 0,128 ile 0,334 arasında elde edilmiştir. Yüksek hedef malzeme geriliminde daha düşük sürtünme katsayısı elde edilmiştir. Aynı N₂ oranları göz önüne alındığında (R1,2,3 (2,5sccm) veya R4,5,6 (3,5sccm) veya R7,8,9 (4,5sccm)) sürtünme katsayısı, hedef malzemeye uygulanan gerilimle ters orantılıdır. Artan taban malzeme gerilim değeri ile c-BN miktarı artmaktadır. Bunun sebebi iyon bombardımanındaki artış ile plazmanın zenginleşmesi ve filmdeki c-BN miktarını artırmasıdır. Literatürde görev döngüsünün sürtünme katsayısına etkisi üzerinde kesin bir yayın bulunmamaktadır (Ma *et al.* 2016).

Aşınma oranlarında, sürtünme katsayısı gibi artan yüzey sertliği ile azalmıştır. Bu eğilim, yüzey sertliğinin artması sonucu azalan Hertzian basıncı ile temas alanını azalması ve böylece adeziv temas ve adeziv aşınma olasılığının da azalmış olması ile açıklanabilir (Yi *et al.* 2016). Aşınma oranı, artık gerilmeyle doğrudan ilişkili olan adezyon enerjisiyle ilişkilidir (Mei *et al.* 2017). FT-IR analizinden hesaplanan bası iç gerilmeleri ve aşınma oranı ilişkisi literatürle uyumaktadır. Kompozit kaplamaların artan aşınma oranı, sürtünme çifti ve kompozit kaplama arasında artan temas alanının plastik deformasyonundan kaynaklanır (Gao *et al.* 2015).

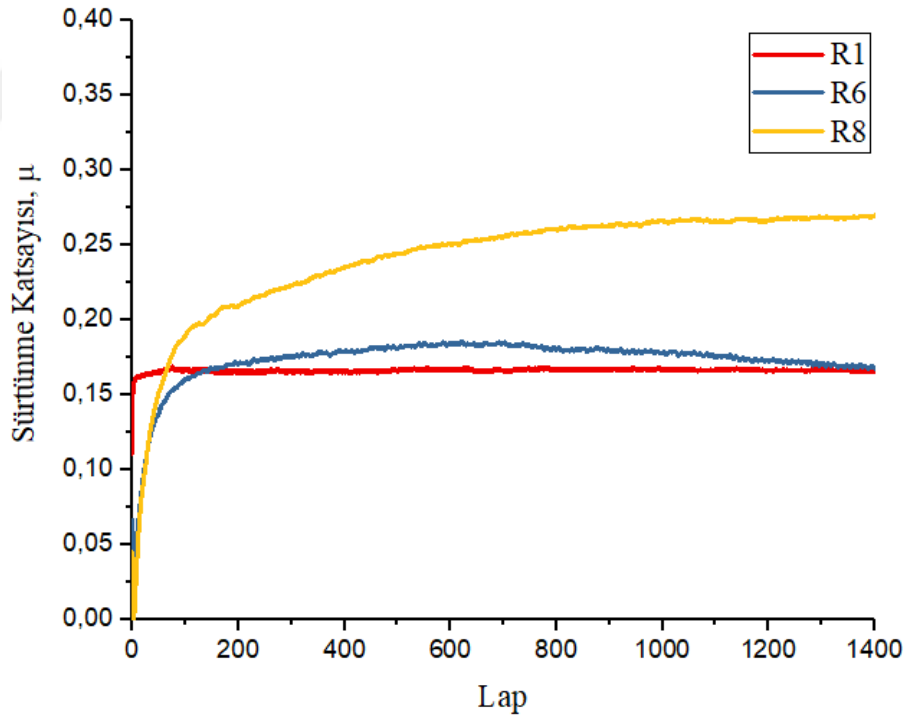
Keuncke ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, B₄C hedefi kullanarak Ar/N₂ plazma ortamında r.f manyetik alanda sıçratma tekniği ile çelik üzerine kapladığı c-BN filmlerin Al₂O₃ karşıt malzeme ile sürtünme katsayısını 0,4 olarak elde etmiştir (Keuncke *et al.* 2001). HiPIMS ile elde edilen sürtünme katsayısı değerleri r.f. manyetik alanda sıçratma tekniği ile elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinden ($\mu \approx 0,128$) daha düşük elde edilmiştir. Caicedo ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada, r.f. manyetik alanda sıçratma tekniğini kullanıp taban malzeme ile c-BN film arasına TiN[BCN/BN]_n ara tabakasını kaplamışlardır. n sayısını değiştirerek mekanik ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. En yüksek sürtünme katsayısı n=1 iken 0,55 olarak, en düşük sürtünme katsayısı ise n=25'de 0,32 olarak elde edilmiştir. Bunun sebebi, artan aratabakaların mikro çatlak hareketini engellemesidir (Caicedo *et al.* 2014).

Çizelge 4.10. c-BN filmlerin sürtünme katsayısı ve aşınma oranı değerleri

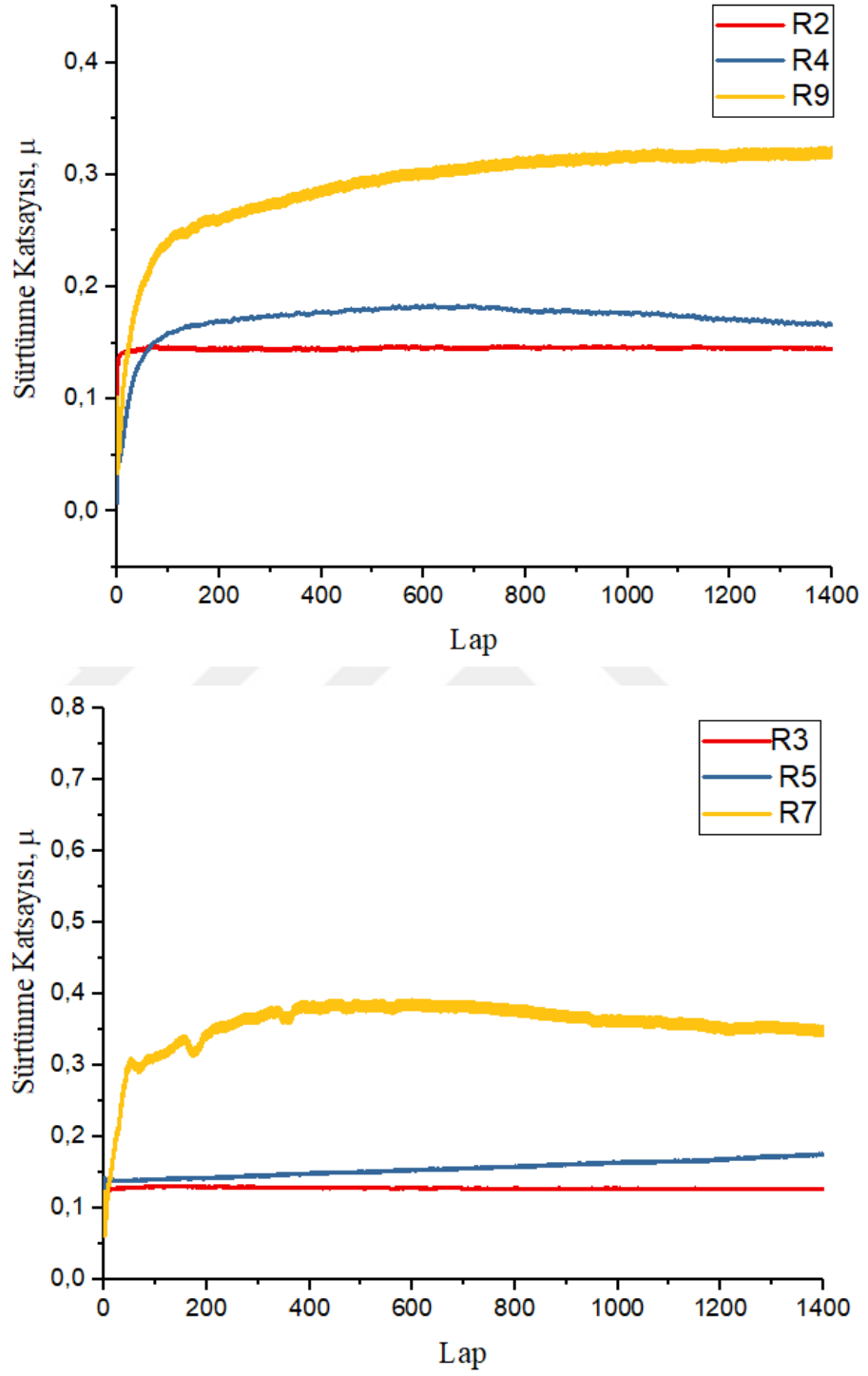
Kaplama No	Ortalama sürtünme katsayısı	Aşınma oranı ($10^{-6} \cdot \text{mm}^3/\text{Nm}$)
R1	0,166	1,783
R2	0,145	1,437
R3	0,128	1,391
R4	0,171	1,924
R5	0,157	1,735
R6	0,181	2,231
R7	0,334	5,343
R8	0,191	2,781
R9	0,295	3,459

c-BN filmlerin aynı B_4C hedef gerilimi altındaki kaplamaların (R1,6,8 ve R2,4,9 ve R3,5,7) sürtünme katsayısı-lap grafikleri Şekil 4.35’de verilmiştir. Sürtünme katsayıları incelendiğinde artan N_2 oranı ile filmlerin sürtünme katsayısında artış gösterdiği görülmektedir. Artan N_2 oranı ile c-BN filmlerde sertlik azalmakta ve bunun sonucu olarak sürtünme katsayısı değeri artmaktadır (R7,8,9). Bütün filmlerin sürtünme katsayısı değerleri yüzey pürüzlülüklerinden dolayı önce artmış sonra üniform olarak devam etmiştir.

Filmlerde aşınma sonrası iz genişliği arttıkça temas yüzeyi artmaktadır. R7-9 filmleri diğer filmlere göre daha yumuşak olduğu için aşınma partikülleri çok ve yumuşak ve dolayısıyla adeziv bağ artmaktadır. Bundan dolayı bu üç kaplamada sürtünme katsayısı diğer kaplamalardan daha yüksektir.

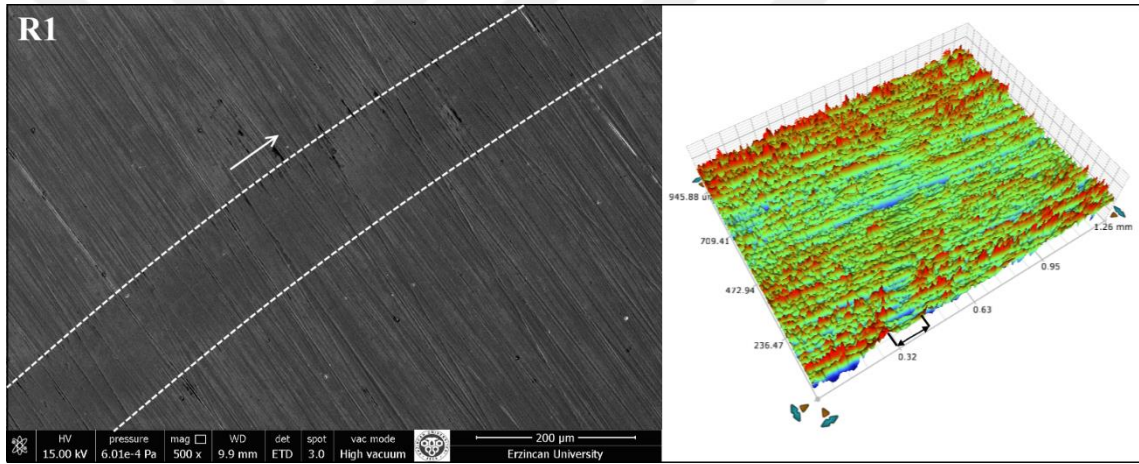


Şekil 4.35. (devam)

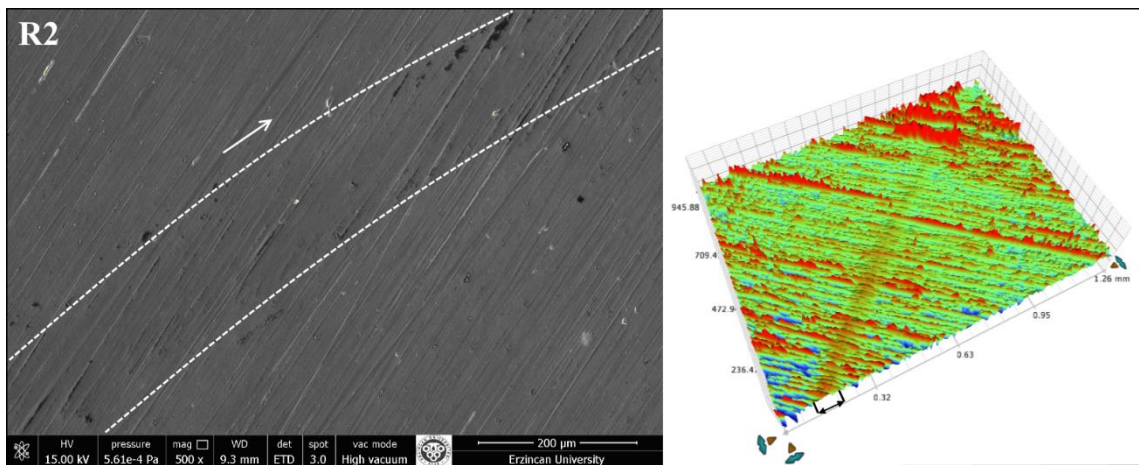


Şekil 4.35. c-BN filmlerin aynı B4C hedef gerilimi altındaki kaplamaların (R1,6,8 ve R2,4,9 ve R3,5,7) sürtünme katsayısı-lap grafikleri

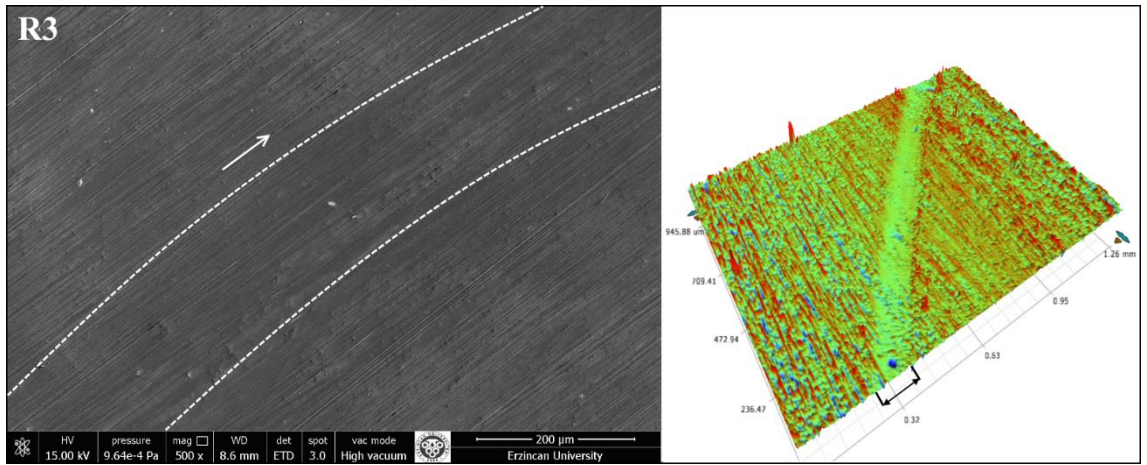
Aşınan c-BN filmlerin SEM görüntüleri ve 3D profilometre görüntüleri Şekil 4.36-44’de verilmiştir. c-BN filmlerin aşınma miktarları artan sürtünme katsayısı değeri ile artmıştır. Ayrıca c-BN filmlerde artan B miktarı ile filmlerin aşınma oranında artma gözlemlenmiştir. Lu ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada, artan B miktarıyla partikül (debri) sayısının arttığını belirtmiştir. Ayrıca artan partikülleri büyük partikül adalarında birikmeye ve aşınan yüzeylerde yeniden birleşmeye başlamıştır (Lu *et al.* 2007). Aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde bütün kaplamalarda sadece adeziv aşınma meydana geldiği görülmüştür. Aşınma yüzeylerinde delaminasyon ve yüzey çatlaması meydana gelmemiştir.



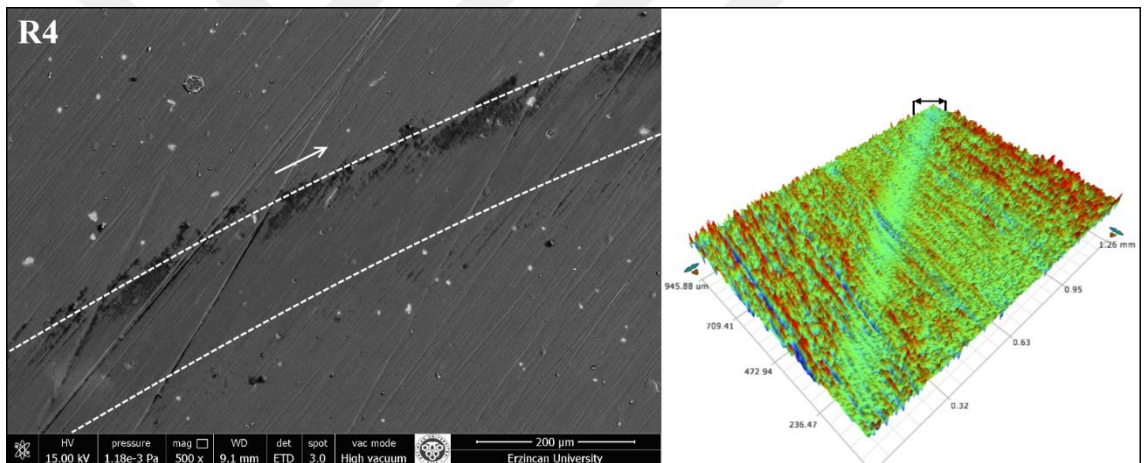
Şekil 4.36. R1 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü



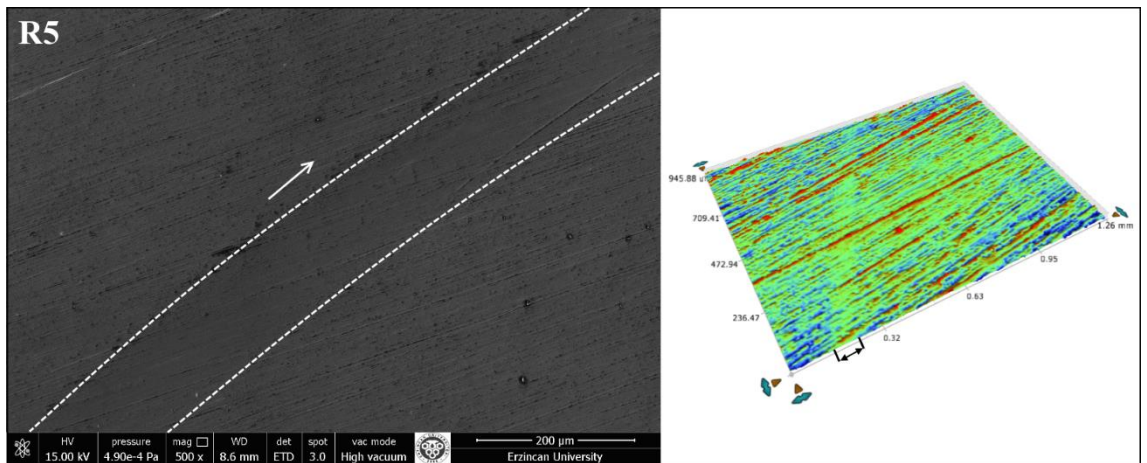
Şekil 4.37. R2 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü



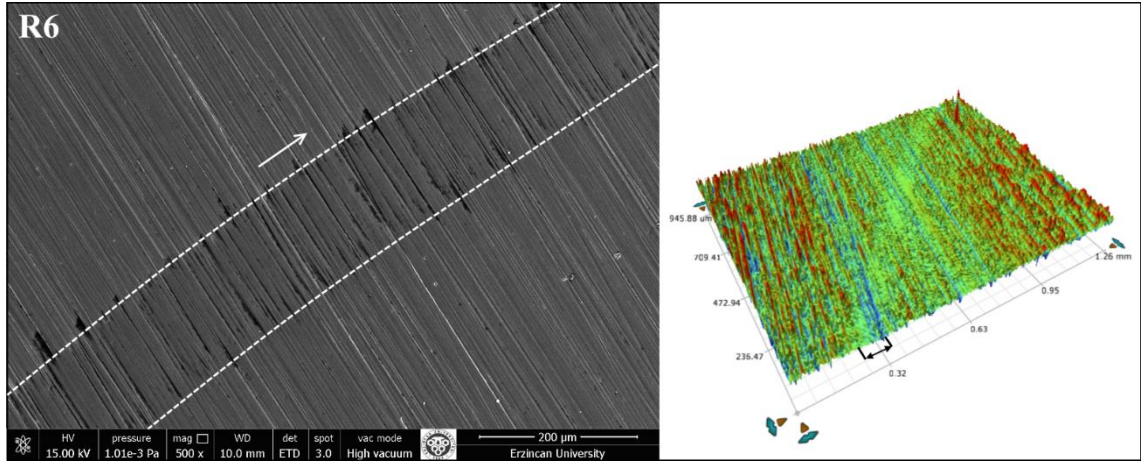
Şekil 4.38. R3 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü



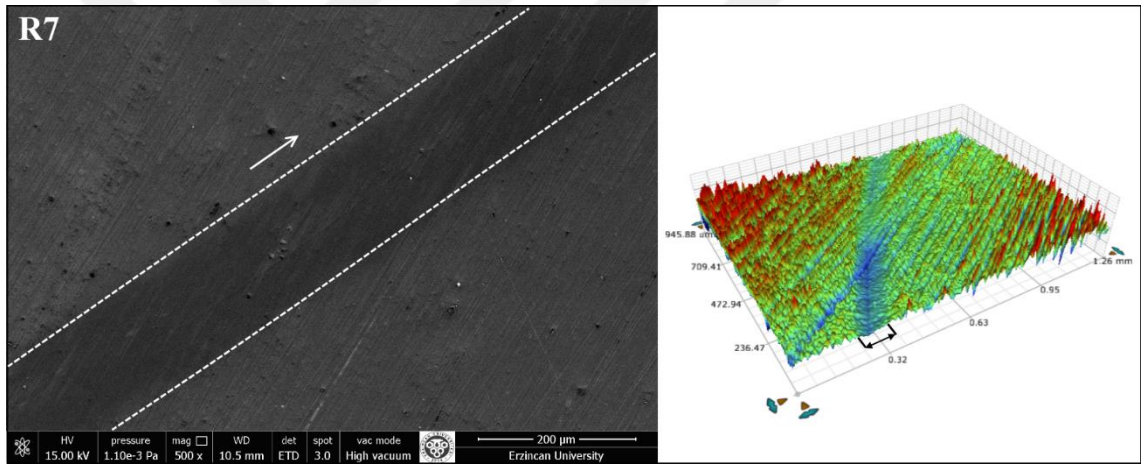
Şekil 4.39. R4 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü



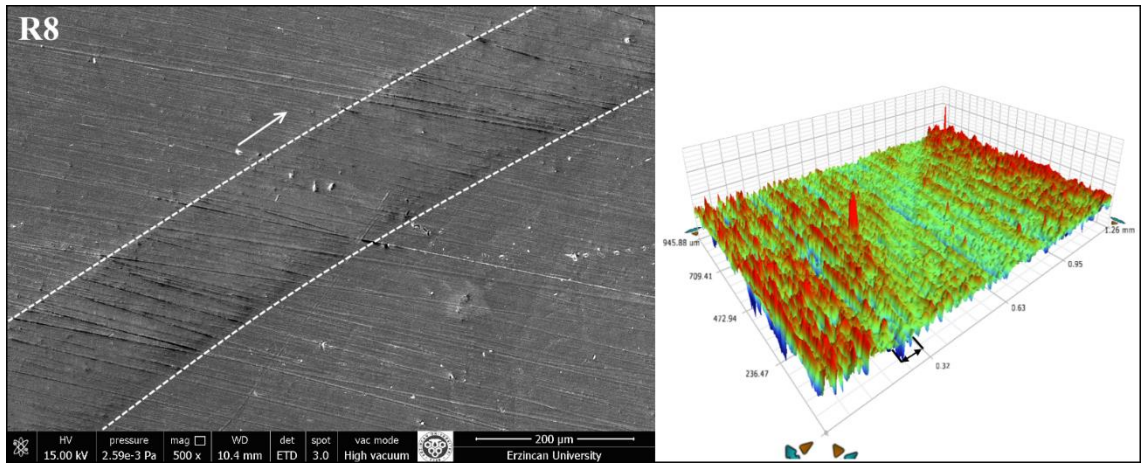
Şekil 4.40. R5 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü



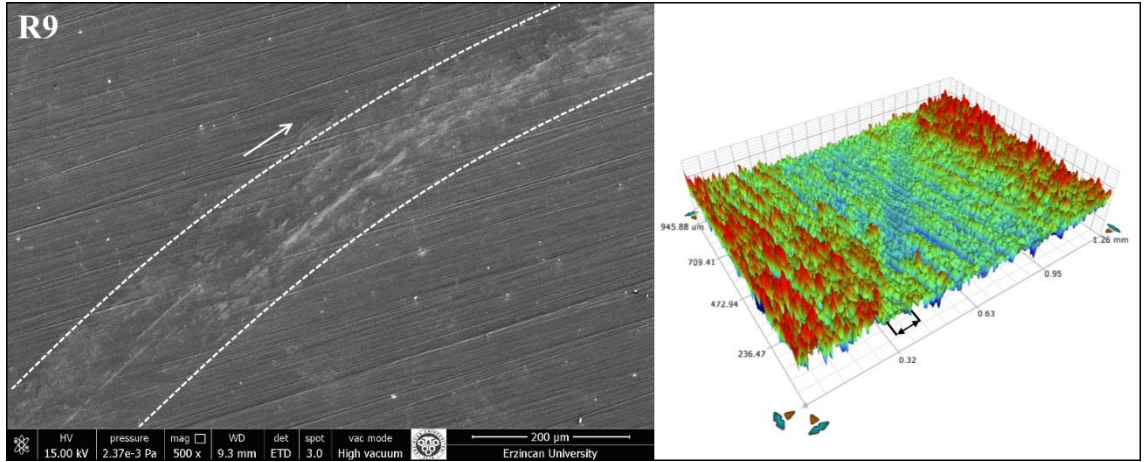
Şekil 4.41. R6 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü



Şekil 4.42. R7 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü



Şekil 4.43. R8 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü

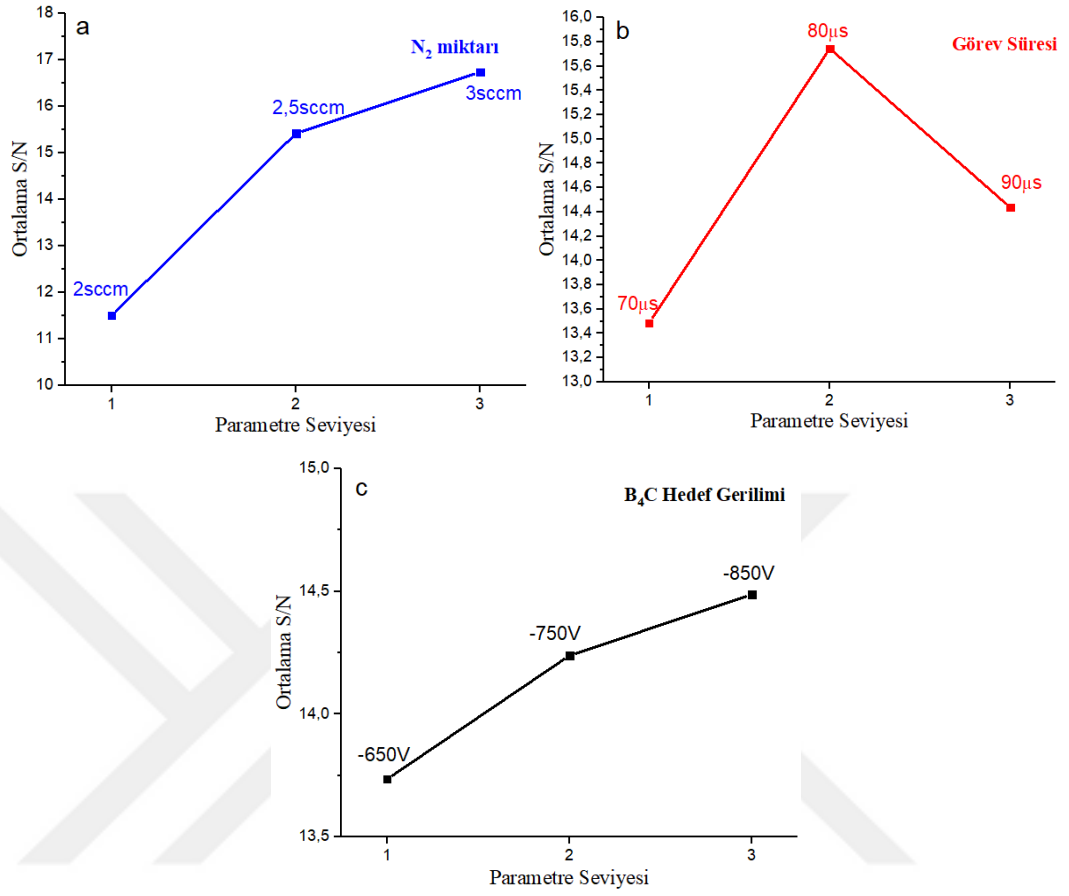


Şekil 4.44. R9 filmi için SEM ve 3D profilometre görüntüsü

c-BN filmlerin sürtünme katsayı değerleri için optimum parametreler Taguchi deney tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Optimum parametreler Taguchi kayıp fonksiyonu olarak tanımlanan gürültü oranı (S/N) kullanılarak elde edilmiştir. c-BN filmlerin sürtünme katsayı değerleri için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir. Parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 4.45’da verilmiştir. Sürtünme katsayısı değerleri için optimum parametreler “en küçük en iyi” seçilmelidir. Bu sebeple, S/N değeri $-10\log(y^2)$ eşitliği ile hesaplanmıştır. Şekil 4.45’da görüldüğü gibi optimum parametreler N_2 miktarı için 2sccm; Görev süresi için 80µs (Görev döngüsü: %4); B_4C gerilimi için ise -850V olarak elde edilmiştir. Elde edilen parametreler literatür ile uyuşmaktadır (Lu *et al.* 2007; Caicedo *et al.* 2014).

Çizelge 4.11. Sürtünme katsayısı değerleri için hesaplanan gürültü oranları

Kaplama No	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
CoF	0,166	0,145	0,128	0,171	0,157	0,181	0,334	0,191	0,295
S/N	15,60	16,77	17,86	15,34	16,08	14,85	9,52	14,38	10,60
Parametre Seviyesi		N_2 miktarı		Görev süresi		B_4C gerilimi			
		Toplam S/N	Ort. S/N	Toplam S/N	Ort. S/N	Toplam S/N	Ort. S/N		
1		50,2	16,7	40,5	13,5	41,2	13,7		
2		46,3	15,4	47,2	15,7	42,7	14,2		
3		34,5	11,5	43,3	14,4	43,5	14,5		

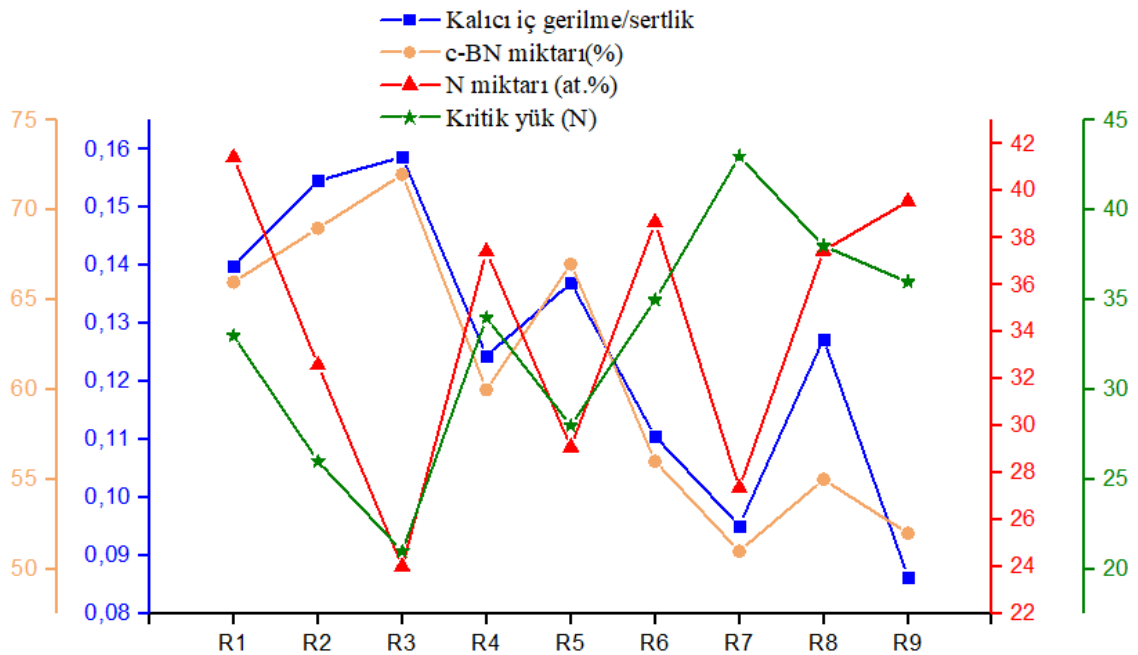


Şekil 4.45. c-BN filmlerin sürtünme katsayısı değerleri için değişken parametrelerin parametre seviyesi ortalama S/N grafiği

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

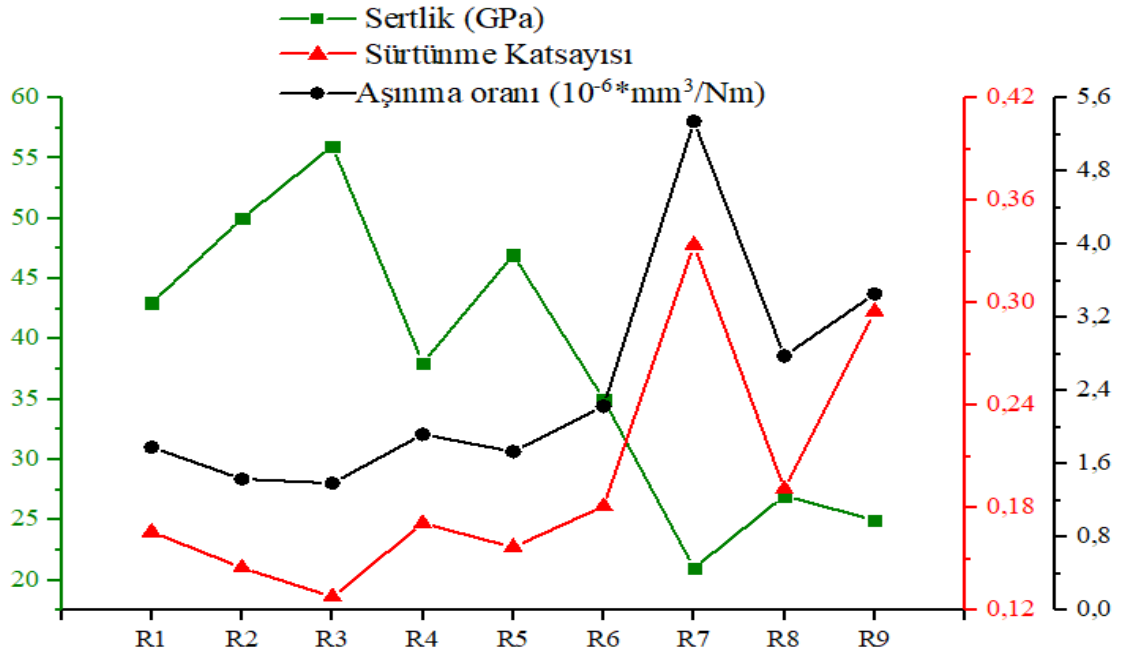
Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan c-BN filmlere yapılan test sonuçlarının karşılaştırıldığı grafik Şekil 5.1’de verilmiştir. HiPIMS ile kaplanan c-BN filmlerdeki “kalıcı iç gerilme/sertlik” değerleri incelendiğinde; kaplama film yapısında N miktarı azaldıkça kalıcı iç gerilme/sertlik oranının arttığı görülmüştür. Azalan N miktarı ile c-BN filmlerin kalıcı iç gerilme değerleri artmaktadır ve bunun sonucu olarak c-BN filmlerin sertliği artmaktadır. N miktarı artan hedef malzeme gerilimiyle azalmaktadır. N miktarı azaldıkça c-BN miktarı artmakta, artan c-BN miktarı ile kalıcı iç gerilme/sertlik değeri artmakta ve bunun sonucu olarak kritik yük değeri düşmektedir.



Şekil 5.1. Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan c-BN filmlere yapılan test sonuçlarının karşılaştırılması

Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan c-BN filmlerin sertlik, sürtünme katsayısı ve aşınma oranının karşılaştırılması Şekil 5.2’de verilmiştir. Şekil 5.2’de görüldüğü gibi

sertlik değeri arttıkça sürtünme katsayısı azalmaktadır. Ek olarak azalan sürtünme katsayısı ile aşınma oranı azalmaktadır. Sonuç olarak artan c-BN miktarı ile sertlik değeri ve kalıcı iç gerilme artmakta, sürtünme katsayısı azalmakta ve bu sayede aşınmaya karşı direnç artmaktadır.



Şekil 5.2. Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan c-BN filmlerin sertlik, sürtünme katsayısı ve aşınma oranının karşılaştırılması

Taguchi Deney Tasarımına göre ulaşılan sonuçların karşılaştırıldığı Şekil 5.1 ve 5.2’den alınan nicel değerler aşağıda özetlenmiştir:

- En yüksek film kalınlığı R3 kaplamasında 721,8 nm ve en düşük film kalınlığı ise R2 kaplamasından 472,2 nm olarak elde edilmiştir.
- En yüksek film sertliği en yüksek c-BN miktarına (%72) sahip olan R3 kaplamasında 56GPa olarak elde edilmiştir. En düşük film sertliği (21GPa) ise en düşük c-BN miktarına (%51) sahip R4 kaplamasından elde edilmiştir.
- En yüksek kritik yük değeri en düşük sertliğe (21GPa) sahip R7 kaplamasından 43N olarak elde edilmiştir. En düşük kritik yük değeri ise en yüksek sertliğe (56GPa) sahip R3 kaplamasından 21N olarak elde edilmiştir. Ayrıca bası iç gerilmeleri filmlerin

kritik yük miktarı ile ters orantılıdır. Bası iç gerilmeleri R3 ve R7 filmleri için sırasıyla 8,89GPa ve 2GPa olarak hesaplanmıştır.

- Sürtünme katsayıları incelendiğinde; en yüksek sürtünme katsayısı en düşük sertliğe (21GPa) sahip R7 kaplamasından 0,334 olarak elde edilmiştir. En düşük sürtünme katsayısı değeri ise en yüksek sertliğe (56GPa) sahip R3 kaplamasından 0,128 olarak gözlemlenmiştir.
- Filmlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özellikleri Taguchi deney tasarımı dikkate alındığında optimum parametreler; N_2 miktarı için 2sccm, Görev Döngüsü için 70 μ s ve Hedef Gerilimi için -650V olarak belirlenmiştir. Bu parametrelerle kaplanan c-BN filmin; sertlik değeri 43GPa, kritik yük değeri 33N ve sürtünme katsayısı ise 0,166 olarak elde edilmiştir.

5.2. Öneriler

Taguchi L_9 (3^4) deney tasarımı kullanılarak, HiPIMS yöntemiyle kaplanan c-BN filmler ultra sertlikleri, düşük sürtünme katsayıları ve yüksek aşınma dirençleri sayesinde stratejik uygulamalarda pek çok alanda kullanılabilir. Fakat kalıcı bası iç gerilmelerden dolayı yüksek sertliğe sahip olan c-BN filmlerin adezyon özelliğinin iyileştirilmesi gereklidir. Bu sebeple, HiPIMS yöntemi diğer manyetik alanda sıçratma teknikleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek adezyonlu ince filmler sentezleme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Fakat HiPIMS yöntemi yeni bir yöntem olduğu için literatürde yeterli çalışma yoktur. Bu sebeple, bu çalışmaya ek olarak, Taguchi yöntemi kullanılarak hesaplanan optimum parametrelerle yeniden deney tasarımı yapıp adezyon, sertlik, sürtünme katsayısı gibi özellikler iyileştirilebilir. Çalışma sonucu, c-BN filmlerin sertlik değerleri üzerinde oksijenin etkisi gözlemlenmiştir. Kaplama anında gazlardaki safsızlık yüzünden filmlerde B_2O_3 yapısı meydana gelmiştir. Bu sebeple gelecekteki çalışmada sistemde ultra saf gazlar kullanarak kaplama yapıp, filmlerin özellikleri incelenmelidir. Literatür incelemesi sonucu Cr ara tabaka kaplanan filmlerin Ti ara tabaka kaplanan filmlere göre daha iyi adezyon özelliğine sahip olduğu vurgulanmaktadır. Bunun sebebi, Cr ara tabakasının, 2.5 GPa kadar düşük bir sertliğe sahip olan Ti ara tabakası ile karşılaştırıldığında 4,5 GPa'lık bir sertliğe sahiptir. Ayrıca

Cr ara tabakası Ti ara tabakasına göre taban malzeme ile yapısal olarak daha iyi uyum sağlamaktadır. Bu sebeple, gelecekteki çalışmada Ti ara tabaka yerine Cr ara tabaka kullanılabilir.



KAYNAKLAR

- Alami, J., Sarakinos, K., Mark, G., Wuttig, M., 2006. On the deposition rate in a high power pulsed magnetron sputtering discharge. *Applied Physics Letters*, 89, (15), 3.
- Almaguer-Flores, A., Olivares-Navarrete, R., Lechuga-Bernal, A., Ximénez-Fyvie, L.A., Rodil, S.E., 2009. Oral bacterial adhesion on amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials*, 18, (9), 1179-1185.
- Almond, E.A., 1984. Aspects of various processes for coating and surface hardening. *Vacuum*, 34, (10-1), 835-842.
- An, S., In, J., Chang, H., 2009. Characteristics of the Deposition Rate per Unit Power on Pulsed-DC Magnetron Sputtering Source. *Plasma Processes and Polymers*, 6, (12), 855-859.
- Anders, A., 2008. Self-sputtering runaway in high power impulse magnetron sputtering: The role of secondary electrons and multiply charged metal ions. *Applied Physics Letters*, 92, (20), 3.
- Anders, A., 2010. Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 28, (4), 783-790.
- Anders, A., 2017. Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS). *Journal of Applied Physics*, 121, (17), 34.
- Archard, J.F., 1980. *Wear Theory and Mechanisms*. New York, NY, ASME. New York, NY.
- Arnell, R.D., Efeoglu, I., 1993. The effect of the condition of the scratch diamond on measured critical loads. *Vacuum*, 44, 805-807.
- Arnell, R.D., Efeoglu, I., 1993. The effect of the condition of the scratch diamond on measured critical loads. *Vacuum*, 44, (8), 805-807.
- Arnell, R.D., Kelly, P.J., 1999. Recent advances in magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 112, (1-3), 170-176.
- Audronis, M., Valiulis, A.V., Silickas, P., 2004. Recent Developments in the Deposition of c-BN Coatings. *ISSN 1392–1320 Materials Science (Medžiagotyra)*, 10, (2), 152-156.
- Baran, O., Efeoglu, I., Hardell, J., Prakash, B., 2015. Adhesion and tribological properties of TiTaBN coatings with a graded interlayer deposited by pulsed DC biased and continuous dc biased magnetron sputtering. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29, (18), 2006-2019.
- Baran, Ö., Keleş, A., Çiçek, H., Totik, Y., Efeoglu, İ., 2017. The mechanical and tribological properties of Ti [Nb, V] N films on the Al-2024 alloy. *Surface & Coatings Technology*, 332, 312-318.
- Becker, E.P., 2004. Trends in tribological materials and engine technology. *Tribology International*, 37, (7), 569-575.
- Bhushan, B., Gupta, B.K., 1991. *Handbook of Tribology: materials, coatings, and surface treatments*. New York, McGraw-Hill New York.
- Brauer, G., Szyszka, B., Vergohl, M., Bandorf, R., 2010. Magnetron sputtering - Milestones of 30 years. *Vacuum*, 84, (12), 1354-1359.

- Britun, N., Minea, T., Konstantinidis, S., Snyders, R., 2014. Plasma diagnostics for understanding the plasma–surface interaction in HiPIMS discharges: A review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47, (22), 224001-224046.
- Bülbül, F., Efeoglu, İ., Arslan, E., 2007. The effect of bias voltage and working pressure on S/Mo ratio at MoS₂–Ti composite films. *Applied Surface Science*, 253, (9), 4415-4419.
- Bull, S.J., Rickerby, D.S., 1989. Multi-pass scratch testing as a model for abrasive wear. *Thin Solid Films*, 181, 545-553.
- Bull, S.J., Rickerby, D.S., 1990. New developments in the modeling of the hardness and scratch adhesion of thin-films. *Surface & Coatings Technology*, 42, (2), 149-164.
- Bunshah, R.F., 2001. *Handbook of Hard Coatings: Deposition Technologies, Properties and Applications*. USA, Elsevier. USA.
- Bunshah, R.F., Schramm, R.J., Nimmagadda, R., Movchan, B.A., Borodin, V.P., 1977. Structure and properties of refractory compounds deposited by direct evaporation. *Thin Solid Films*, 40, (JAN), 169-182.
- Burnett, P.J., Rickerby, D.S., 1987. The relationship between hardness and scratch adhesion. *Thin Solid Films*, 154, (1-2), 403-416.
- Burnett, P.J., Rickerby, D.S., 1988. The scratch adhesion test - an elastic-plastic indentation analysis. *Thin Solid Films*, 157, (2), 233-254.
- Busby, H., Collins, J., Staab, G., 2010. *Mechanical Design of Machine Elements and Machines: A Failure Prevention Perspective*. USA, 883, Pohenix: Wiley. USA.
- Cai, Z., Zhang, P., Tan, J., 2007. The influence of boron implantation into silicon substrate on the internal stress and adhesion strength of c-BN films. *Surface & Coatings Technology*, 201, (9-11), 5039-5042.
- Caicedo, J.C., Caicedo, H.H., Aperador, W., 2014. TiN[BCN/BN] n /c-BN system improves the surface properties of machining tools used in industrial applications. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 77, (5-8), 819-830.
- Chan, K.F., Ong, C.W., Choy, C.L., 1999. Nanoscratch characterization of dual-ion-beam deposited C-doped boron nitride films. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 17, (6), 3351-3357.
- Chang, C.L., Shih, S.G., Chen, P.H., Chen, W.C., Ho, C.T., Wu, W.Y., 2014. Effect of duty cycles on the deposition and characteristics of high power impulse magnetron sputtering deposited TiN thin films. *Surface & Coatings Technology*, 259, 232-237.
- Christie, D.J., 2005. Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 23, (2), 330-335.
- Cicek, H., Baran, O., Demirci, E.E., Tahmasebian, M., Totik, Y., Efeoglu, I., 2014. The effect of nitrogen flow rate on TiBN coatings deposited on cold work tool steel. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28, (12), 1140-1148.
- Cicek, H., Baran, O., Keles, A., Totik, Y., Efeoglu, I., 2017. A comparative study of fatigue properties of TiVN and TiNbN thin films deposited on different substrates. *Surface & Coatings Technology*, 332, 296-303.
- Cicek, H., Keles, A., Totik, Y., Efeoglu, I., 2018. Adhesion and multipass scratch characterization of Ti:Ta-DLC composite coatings. *Diamond and Related Materials*, 83, 80-86.

- Clarke, G., Mishra, A., Kelly, P.J., Bradley, J.W., 2009. Cathode Current Density Distributions in High Power Impulse and Direct Current Magnetron Sputtering Modes. *Plasma Processes and Polymers*, 6, S548-S553.
- Cohen, M.L., 1985. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. *Physical Review B*, 32, (12), 7988-7991.
- de Fourcroy, A.-F., 1804. *A General System of Chemical Knowledge, Its Application to the Phenomena of Nature and Art*, London, 540, W. Flint. London.
- DeKoven, B.M., Ward, P.R., Weiss, R.E., Christie, D.J., Scholl, R.A., Sproul, W.D., Tomasel, W., Anders, A., 2003. Carbon thin film deposition using high power pulsed magnetron sputtering. 46th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, San Francisco, CA, USA.
- Ding, J.C., Zhang, T.F., Mei, H., Yun, J.M., Jeong, S.H., Wang, Q., Kim, K.H., 2018. Effects of Negative Bias Voltage and Ratio of Nitrogen and Argon on the Structure and Properties of NbN Coatings Deposited by HiPIMS Deposition System. *Coatings*, 8, (1), 12.
- Dobkin, D.M., Zuraw, M.K., 2010. *Principles of Chemical Vapor Deposition*. The Netherlands, 268, Kluwer Academic Publishers. The Netherlands.
- Drabik, M., Truchly, M., Ballo, V., Roch, T., Kvetkova, L., Kus, P., 2018. Influence of substrate material and its plasma pretreatment on adhesion and properties of WC/a-C:H nanocomposite coatings deposited at low temperature. *Surface & Coatings Technology*, 333, 138-147.
- Efeoglu, İ., Keleş, A., Totik, Y., Çiçek, H., Süküroğlu, E.E., 2018. Tribological Behaviour of Ti:Ta-DLC Films Under Different Tribo-Test Conditions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 295, 012005.
- Efeoglu, I., Totik, Y., Keleş, A., Ersoy, K., Durkaya, G., 2017. Synthesis and investigation of structural-mechanical-tribological properties of c-BN based BN thin films. *Journal of Boron*, 2, (1), 11-17.
- Efeoglu, İ., Totik, Y., Keleş, A., Gülten, G., Ersoy, K., Durkaya, G., 2019. The adhesion and tribological properties of c-BN films deposited by high power impulse magnetron sputtering. *Ceramics International*, 45, (3), 3000-3006.
- Elders, J., Quist, P.A., Rooswijk, B., Vanvoorst, J.D.W., Vannieuwkoop, J., 1991. CO₂-laser-induced chemical vapor-deposition of TiB₂. *Surface & Coatings Technology*, 45, (1-3), 105-113.
- Fahy, S., 1995. Calculation of the strain-induced shifts in the infrared-absorption peaks of cubic boron-nitride. *Physical Review B*, 51, (18), 12873-12875.
- Faraday, M., 1857. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions*, 147, 145-181.
- Ferrec, A., Keraudy, J., Jacq, S., Schuster, F., Jouan, P.Y., Djouadi, M.A., 2014. Correlation between mass-spectrometer measurements and thin film characteristics using dcMS and HiPIMS discharges. *Surface & Coatings Technology*, 250, 52-56.
- Gao, W., Li, Y.J., Zhang, Y.Y., Yin, H., 2018. Exploration of Growth Window for Phase-Pure Cubic Boron Nitride Films Prepared in a Pure N₂ Plasma. *Coatings*, 8, (2), 10.
- Gao, X., Liu, Y., Zhao, X.C., Dai, C.Y., 2015. Friction and wear behavior of electro-deposition Ni-cBN composite coatings. *Proceedings of the 2015 International*

- Conference on Advanced Engineering Materials and Technology, Kim, Y.H. Paris, Atlantis Press, 38, 439-445.
- Garcia-Gonzalez, L., Hernandez-Torres, J., Garcia-Ramirez, P.J., Martinez-Castillo, J., Saucedo, A., Herrera-May, A.L., Espinoza-Beltran, F.J., 2007. Structure and mechanical properties of TiBN coatings fabricated by dc reactive sputtering technique. *Journal of Materials Processing Technology*, 186, (1-3), 362-366.
- García-Luis, A., Brizuela, M., Oñate, J.I., Sánchez-López, J.C., Martínez-Martínez, D., López-Cartes, C., Fernández, A., 2005. Mechanical properties of nanocrystalline Ti-B-(N) coatings produced by DC magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 200, (1-4), 734-738.
- Greczynski, G., Lu, J., Bolz, S., Kölker, W., Schiffrers, C., Lemmer, O., Petrov, I., Greene, J.E., Hultman, L., 2014. Novel strategy for low-temperature, high-rate growth of dense, hard, and stress-free refractory ceramic thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 32, (4), 041515.
- Greene, J.E., 2017. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 35, (5), 60.
- Gudmundsson, J.T., 2010. The high power impulse magnetron sputtering discharge as an ionized physical vapor deposition tool. *Vacuum*, 84, (12), 1360-1364.
- Gunda, R.K., Narala, S.K.R., 2017. Evaluation of friction and wear characteristics of electrostatic solid lubricant at different sliding conditions. *Surface & Coatings Technology*, 332, 341-350.
- Han, Z., Tian, J., Lai, Q., Yu, X., Li, G., 2003. Effect of N₂ partial pressure on the microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered CrN_x films. *Surface & Coatings Technology*, 162, 189-193.
- Helmersson, U., Lättemann, M., Bohlmark, J., Ehiasarian, A.P., Gudmundsson, J.T., 2006. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Films*, 513, (1-2), 1-24.
- Hoffman, D.M., Singh, B., John H. Thomas, I., 1997. *Handbook of Vacuum Science And Technology*. San Diego, USA, 861, Academic Press San Diego, USA.
- Holmberg, K., Matthews, A., 1994. *Coatings tribology*, Elsevier Science.
- Hou, L.X., Chen, Z.G., Liu, X.H., Gao, Y.J., Jia, G., 2012. X-Ray photoelectron spectroscopy study of cubic boron nitride single crystals grown under high pressure and high temperature. *Applied Surface Science*, 258, (8), 3800-3804.
- Huang, J.H., Ma, C.H., Chen, H., 2006. Effect of Ti interlayer on the residual stress and texture development of TiN thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 201, (6), 3199-3204.
- Jantasom, K., Horprathum, M., Eiamchai, P., Limwichean, S., Nuntawong, N., Patthanasettakul, V., Chindaudom, P., Thanachayanont, C., Songsirirththigul, P., 2017. Influence of nitrogen flow rates on iron nitride thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Materials Today-Proceedings*, 4, (5), 6173-6177.
- Je, J.H., Gyarmati, E., Naoumidis, A., 1986. Scratch adhesion test of reactively sputtered tin coatings on a soft substrate. *Thin Solid Films*, 136, (1), 57-67.
- Jiménez, I., Torres, R., Caretti, I., Gago, R., Albella, J.M., 2012. A review of monolithic and multilayer coatings within the boron-carbon-nitrogen system by ion-beam-assisted deposition. *Journal of Materials Research*, 27, (05), 743-764.

- Johansson, M.P., Hultman, L., Daaud, S., Bewilogua, K., Luthje, H., Schutze, A., Kouptsidis, S., Theunissen, G., 1996. Microstructure of BN:C films deposited on Si substrates by reactive sputtering from a B₄C target. *Thin Solid Films*, 287, (1-2), 193-201.
- Joska, L., Fojt, J., Mestek, O., Cvrcek, L., Brezina, V., 2012. The effect of a DLC coating adhesion layer on the corrosion behavior of titanium and the Ti6Al4V alloy for dental implants. *Surface & Coatings Technology*, 206, (23), 4899-4906.
- Keleş, A., Çiçek, H., Baran, Ö., Totik, Y., Efeoğlu, İ., 2017. Determining the critical loads of V and Nb doped ternary TiN-based coatings deposited using CFUBMS on steels. *Surface & Coatings Technology*, 332, 168-173.
- Kelly, P.J., Arnell, R.D., 2000. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56, (3), 159-172.
- Kelly, P.J., Onifade, A.A., Zhou, Y.W., Clarke, G.C.B., Audronis, M., Bradley, J.W., 2007. The influence of pulse frequency and duty on the deposition rate in pulsed magnetron sputtering. *Plasma Processes and Polymers*, 4, (3), 246-252.
- Kester, D.J., Ailey, K.S., Lichtenwalner, D.J., Davis, R.F., 1994. Growth and characterization of cubic boron-nitride thin-films. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 12, (6), 3074-3081.
- Keunecke, M., Wiemann, E., Weigel, K., Park, S.T., Bewilogua, K., 2006. Thick c-BN coatings – Preparation, properties and application tests. *Thin Solid Films*, 515, (3), 967-972.
- Keunecke, M., Yamamoto, K., Bewilogua, K., 2001. Mechanical and tribological properties of cBN films on silicon and tungsten carbide substrates. *Thin Solid Films*, 398, 142-149.
- Khan, W., Wang, Q., Jin, X., 2018. Effect of Target Composition and Sputtering Deposition Parameters on the Functional Properties of Nitrogenized Ag-Permalloy Flexible Thin Films Deposited on Polymer Substrates. *Materials*, 11, (3), 20.
- Klett, A., Freudenstein, R., Kulisch, W., 2001. Dependence of the stress of c-BN films on the major deposition parameters: theoretical and experimental studies. *Thin Solid Films*, 398, 130-136.
- Kouznetsov, V., Macak, K., Schneider, J.M., Helmersson, U., Petrov, I., 1999. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. *Surface & Coatings Technology*, 122, (2-3), 290-293.
- Kunc, F., Musil, J., Mayrhofer, P.H., Mitterer, C., 2003. Low-stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 174, 744-753.
- Kuwahara, H., Mazaki, N., Takahashi, M., Watanabe, T., Yang, X., Aizawa, T., 2001. Mechanical properties of bulk sintered titanium nitride ceramics. *Materials Science and Engineering A:Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 319, 687-691.
- Lattemann, M., Helmersson, U., Greene, J.E., 2010. Fully dense, non-faceted 111-textured high power impulse magnetron sputtering TiN films grown in the absence of substrate heating and bias. *Thin Solid Films*, 518, (21), 5978-5980.
- Lattemann, M., Sell, K., Ye, J., Persson, P.Å.O., Ulrich, S., 2006. Stress reduction in nanocomposite coatings consisting of hexagonal and cubic boron nitride. *Surface & Coatings Technology*, 200, (22-23), 6459-6464.

- Laugier, M.T., 1984. An energy approach to the adhesion of coatings using the scratch test. *Thin Solid Films*, 117, (4), 243-249.
- Leroy, W.P., Konstantinidis, S., Mahieu, S., Snyders, R., Depla, D., 2011. Angular-resolved energy flux measurements of a dc- and HIPIMS-powered rotating cylindrical magnetron in reactive and non-reactive atmosphere. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 44, (11), 7.
- Li, Y.J., Li, S.C., Lv, R., Qin, J.Q., Zhang, J., Wang, J.H., Wang, F.L., Kou, Z.L., He, D.W., 2008. Study of high-pressure sintering behavior of cBN composites starting with cBN-Al mixtures. *Journal of Materials Research*, 23, (9), 2366-2372.
- Lin, J.L., Moore, J.J., Mishra, B., Pinkas, M., Sproul, W.D., 2010. The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings. *Acta Materialia*, 58, (5), 1554-1564.
- Litvinov, D., Clarke, R., 1997. Reduced bias growth of pure-phase cubic boron nitride. *Applied Physics Letters*, 71, (14), 1969-1971.
- Litvinov, D., Clarke, R., 1999. In situ texture monitoring for growth of oriented cubic boron nitride films. *Applied Physics Letters*, 74, (7), 955-957.
- Liu, A.Y., Cohen, M.L., 1989. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 245, (4920), 841-842.
- Liu, A.Y., Wentzcovitch, R.M., Cohen, M.L., 1989. Atomic arrangement and electronic-structure of BC_2N . *Physical Review B*, 39, (3), 1760-1765.
- Liu, Y.M., Deng, D.Y., Lei, H., Pei, Z.L., Jiang, C.L., Sun, C., Gong, J., 2015. Effect of Nitrogen Content on Microstructures and Mechanical Properties of $\text{WB}_2(\text{N})$ Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Journal of Materials Science & Technology*, 31, (12), 1217-1225.
- Lu, Y.H., Shen, Y.G., Zhou, Z.F., Li, K.Y., 2007. Effects of B content and wear parameters on dry sliding wear behaviors of nanocomposite Ti-B-N thin films. *Wear*, 262, (11-12), 1372-1379.
- Lundin, D., Sarakinos, K., 2012. An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering. *Journal of Materials Research*, 27, (5), 780-792.
- Lundin, D., Stahl, M., Kersten, H., Helmersson, U., 2009. Energy flux measurements in high power impulse magnetron sputtering. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 42, (18), 7.
- Luthje, H., Bewilogua, K., Daaud, S., Johansson, M., Hultman, L., 1995. Preparation of cubic boron-nitride films by use of electrically conductive boron-carbide targets. *Thin Solid Films*, 257, (1), 40-45.
- Ma, Q., Zhou, F., Wang, Q., Wu, Z., Chen, K., Zhou, Z., Kwok-Yan Li, L., 2016. Influence of CrB_2 target current on the microstructure, mechanical and tribological properties of Cr-B-C-N coatings in water. *RSC Advances*, 6, (53), 47698-47711.
- Ma, X.Y., Yue, J.S., He, D.Y., Chen, G.G., 1998. Characterization of cubic boron nitride thin films grown on different substrates. *Materials Letters*, 36, (1-4), 206-209.
- Machaka, R., 2007. Ion Beam Modifications of Boron Nitride By Ion Implantation. Master Material Science Physics, Faculty of Science, University of the Witwatersrand.

- Mahieu, S., Ghekiere, P., Depla, D., De Gryse, R., 2006. Biaxial alignment in sputter deposited thin films. *Thin Solid Films*, 515, (4), 1229-1249.
- Mattox, D.M., 2003. *The Foundations of Vacuum Coating Technology*, William Andrew Publishing.
- Mei, H., Zhao, S., Wu, Z., Dai, W., Wang, Q., 2017. Effect of nitrogen partial pressure on microstructure and mechanical properties of Mo-Cu-V-N composite coatings deposited by HIPIMS. *Surface & Coatings Technology*, 329, 68-76.
- Michel, P.F., 1935. Coating by cathode disintegration. *Journal*, US2146025A, (Issue).
- Mikhin, N.M., Lyapin, K.S., 1970. Hardness dependence of the coefficient of friction. *Fizika*, Moscow Technological Institute Translated from *Izvestiya VUZ*., No. 3, 50-56.
- Mirkarimi, P.B., McCarty, K.F., Medlin, D.L., 1997. Review of advances in cubic boron nitride film synthesis. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 21, (2), 47-100.
- Monaghan, D., Arnell, R.D., 1992. Novel PVD films by unbalanced magnetron sputtering. *Vacuum*, 43, (1-2), 77-81.
- Moto, K., Abubakar, Z., Setiartni, L., 2005. The influence of amorphous phase to plastic hardness of super- and ultrahard nanocomposites. Singapore, 509-515, World Scientific Publ Co Pte Ltd. Singapore.
- Mukherjee, S., Gall, D., 2013. Structure zone model for extreme shadowing conditions. *Thin Solid Films*, 527, 158-163.
- Munro, R.G., 2000. Material properties of titanium diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105, (5), 709-720.
- Murakawa, M., Watanabe, S., Miyake, S., 1991. Manufacture of c-BN films with improved adhesion. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 140, 753-758.
- Onoprienko, A.A., Ivashchenko, V.I., Timofeeva, II, Sinelnitchenko, A.K., Butenko, O.A., 2015. Characterization of Ti-B-C-N films deposited by dc magnetron sputtering of bicomponent Ti/B₄C target. *Journal of Superhard Materials*, 37, (1), 14-20.
- Ortner, H.M., Ettmayer, P., Kolaska, H., Smid, I., 2015. The history of the technological progress of hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 49, 3-8.
- Ott, R.D., Ruby, C., Huang, F., Weaver, M.L., Barnard, J.A., 2000. Nanotribology and surface chemistry of reactively sputtered Ti-B-N hard coatings. *Thin Solid Films*, 377, 602-606.
- Panchal, J.N., 2014. Fabrication and applications of indium tin oxide ITO thin film vapour sensors. Ph.D thesis. Department of Electronics, Sardar Patel University.
- Park, J.-K., Ko, J.-S., Baik, Y.-J., 2013. Effect of hydrogen addition on the residual stress of B-C-N films with cubic boron nitride phase prepared by r.f. magnetron sputtering of a B₄C target. *Surface & Coatings Technology*, 215, 104-109.
- Park, J.-K., Lee, J.-H., Lee, W.-S., Baik, Y.-J., 2013. Effect of substrate bias and hydrogen addition on the residual stress of BCN film with hexagonal structure prepared by sputtering of a B₄C target with Ar/N₂ reactive gas. *Thin Solid Films*, 549, 276-280.
- Paunovic, M., Schlesinger, M., Snyder, D.D., 2011. *Fundamental Considerations* New York, USA., 729, John Wiley and Sons Inc. New York, USA.

- Petrov, I., Barna, P.B., Hultman, L., Greene, J.E., 2003. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 21, (5), S117-S128.
- Pierson, H.O., Mullendore, A.W., 1981. The chemical vapor-deposition of boron at low-temperatures. *Thin Solid Films*, 83, (1), 87-91.
- Pierson, J.F., Bertran, F., Bauer, J.P., Jolly, J., 2001. Structural and electrical properties of sputtered titanium boronitride films. *Surface & Coatings Technology*, 142, 906-910.
- Pogrebnyak, A.D., Ivashchenko, V.I., Erdybaeva, N.K., Kupchishin, A.I., Lisovenko, M.A., 2018. Microstructure and Mechanical Properties of Multilayer α -AlN/ α -BCN Coating as Functions of the Current Density during Sputtering of a B₄C Target. *Physics of the Solid State*, 60, (10), 2030-2033.
- Prakash, A., Sundaram, K.B., 2016. Deposition and XPS studies of dual sputtered BCN thin films. *Diamond and Related Materials*, 64, 80-88.
- Prakash, A., Todi, V., Sundaram, K.B., Ross, L., Xu, G., French, M., Henry, P., King, S.W., 2014. Investigation of the Dielectric and Mechanical Properties for Magnetron Sputtered BCN Thin Films. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4, (1), N3122-N3126.
- Pranevicius, L., 2007. Vapor deposition coating technologies. *Coatings Technology Fundamentals, Testing, and Processing Techniques*, Tracton, A.A. New York, CRC Press, 32.31-32.30.
- Raman, P., 2016. Magnetic field optimization for high power impulse magnetron sputtering. Ph.D. Nuclear, Plasma, and Radiological Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign.
- Raveh, A., Zukerman, I., Shneck, R., Avni, R., Fried, I., 2007. Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review. *Surface & Coatings Technology*, 201, (13), 6136-6142.
- Riviere, J.P., Miguet, S., Cahoreau, M., Chaumont, J., Delafond, J., 1996. Formation of TiB₂ coatings at room temperature by dynamic ion mixing. *Surface & Coatings Technology*, 84, (1-3), 398-403.
- Rohde, S.L., Münz, W.D., 1991. Sputter Deposition. *Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering*, Rickerby, D.S. and Matthews, A. New York,, Chapman and Hall, 92-126.
- Rolsten, R.F., 1966. The role of halides as preparative intermediates. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 137, (1), 162-186.
- Rossnagel, S., Sproul, W., Legg, K., 1995. Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering. Switzerland, Technomic Publishing Co. Switzerland.
- Salas, E., Jiménez Riobóo, R.J., Sánchez-Marcos, J., Jiménez-Villacorta, F., Muñoz-Martín, A., Prieto, J.E., Joco, V., Prieto, C., 2013. Elastic properties of B-C-N films grown by N₂-reactive sputtering from boron carbide targets. *Journal of Applied Physics*, 114, (21), 213508.
- Samuelsson, M., 2012. Fundamental aspects of HiPIMS under industrial conditions. Ph.D thesis. Plasma & Coatings Physics, Department of Physics, Chemistry, and Biology (IFM), Linköping University.
- Sarakinos, K., Alami, J., Konstantinidis, S., 2010. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface & Coatings Technology*, 204, (11), 1661-1684.

- Scharf, T.W., Prasad, S.V., 2012. Solid lubricants: A review. *Journal of Materials Science*, 48, (2), 511-531.
- Schutze, A., Bewilogua, K., Luthje, H., Kouptsidis, S., 1996. Preparation of cubic boron nitride films by reactive sputtering from a boron carbide target. *Diamond and Related Materials*, 5, (10), 1130-1135.
- Sekler, J., Steinmann, P.A., Hintermann, H.E., 1988. The scratch test - different critical load determination techniques. *Surface & Coatings Technology*, 36, (1-2), 519-529.
- Shikama, T., Sakai, Y., Fukutomi, M., Okada, M., 1988. Deposition of TiB₂ films by a co-sputtering method. *Thin Solid Films*, 156, (2), 287-293.
- Smith, D.L., 1995. *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. USA., 616, McGraw-Hill. USA.
- Solozhenko, V.L., Andrault, D., Fiquet, G., Mezouar, M., Rubie, D.C., 2001. Synthesis of superhard cubic BC₂N. *Applied Physics Letters*, 78, (10), 1385-1387.
- Soltani, A., Talbi, A., Mortet, V., BenMoussa, A., Zhang, W.J., Gerbedoen, J.C., De Jaeger, J.C., Gokarna, A., Haenen, K., Wagner, P., Ferro, G., Siffert, P., 2010. *Diamond and Cubic Boron Nitride: Properties, Growth and Applications*. 191-196.
- Sprengel, H., 1865. III-Researches on the vacuum. *Journal of the Chemical Society*, 18, 9.
- Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W., 1993. *Engineering Tribology*. The Netherlands Elsevier Science. The Netherlands
- Sun, H., Jhi, S.H., Roundy, D., Cohen, M.L., Louie, S.G., 2001. Structural forms of cubic BC₂N. *Physical Review B*, 64, (9), 6.
- Taylor, C.M., 1998. Automobile engine tribology - design considerations for efficiency and durability. *Wear*, 221, (1), 1-8.
- Thornton, J.A., 1974. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 11, (4), 666-670.
- Thornton, J.A., 1977. High-rate thick-film growth. *Annual Review of Materials Science*, 7, 239-260.
- Tian, J., Zhang, Q., Xia, L., Yoon, S.F., Ahn, J., Byon, E.S., Zhou, Q., Wang, S.G., Li, J.Q., Yang, D.J., 2004. A study of interface and adhesion of c-BN film on Si(100) modified by nitrogen plasma based ion implantation technique. *Materials Research Bulletin*, 39, (7-8), 917-922.
- Tian, S., Xu, F., Ye, P., Wu, J., Zou, Y., Zuo, D., 2018. Deposition of cubic boron nitride films by anode layer linear ion source assisted radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 653, 13-18.
- Tillmann, W., Vogli, E., 2006. *Selecting Surface-treatment Technologies*, Weinheim, Wiley- WCH. Weinheim.
- Tiron, V., Velicu, I.L., Vasilovici, O., Popa, G., 2015. Optimization of deposition rate in HiPIMS by controlling the peak target current. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 48, (49), 8.
- Tosha, K., 2002 Influence of Residual Stresses on the Hardness Number in the Affected Layer Produced by Shot Peening. 2nd Asia-Pacific Forum on Precision Surface Finishing and Deburring Technology, Seoul, Korea, 48-54.

- Treglio, J.R., Trujillo, S., Perry, A.J., 1993. Deposition of TiB₂ at low-temperature with low residual-stress by a vacuum-arc plasma source. *Surface & Coatings Technology*, 61, (1-3), 315-319.
- Uhlmann, E., Fuentes, J.A.O., Keunecke, M., 2009. Machining of high performance workpiece materials with CBN coated cutting tools. *Thin Solid Films*, 518, (5), 1451-1454.
- Ulrich, S., Ye, J., Stüber, M., 2010. Influence of Ar-N₂ gas composition on the magnetron-sputter deposition of cubic boron nitride films. *Surface & Coatings Technology*, 205, S96-S98.
- Ulrich, S., Ye, J., Stüber, M., Ziebert, C., 2009. Cubic boron nitride based metastable coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*, 518, (5), 1443-1450.
- Valladares, L.D.L.S., 2011. Study of thin metal films and oxide materials for nanoelectronics applications. Ph.D thesis, University of Cambridge.
- Vasina, P., 2005. Plasma diagnostics focused on new magnetron sputtering devices for thin film deposition Ph.D thesis. Université Paris-Sud XI Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Orsay, France & Masaryk University in Brno Department of Physical Electronics Brno, Czech Republic, Université Paris-Sud.
- Velioglu, N., Akova, T., Ozkomur, A., 2016. Effects of Hard Thin-Film Coatings on Adhesion of Early Colonizer Bacteria Over Titanium Surfaces. *Implant Dent*, 25, (1), 114-121.
- Veprek, S., 2013. Recent search for new superhard materials: Go nano! *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31, (5), 050822.
- Vijayakumar, A., Todi, R.M., Sundaram, K.B., 2007. Effect of N₂/Ar gas mixture composition on the chemistry of SiCBN thin films prepared by RF reactive sputtering. *Journal of the Electrochemical Society*, 154, (4), H271-H274.
- Voevodin, A.A., Muratore, C., Aouadi, S.M., 2014. Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and contact thermal management: Review. *Surface & Coatings Technology*, 257, 247-265.
- von Stebut, J., 2005. Multi-mode scratch testing - a European standards, measurements and testing study. *Surface & Coatings Technology*, 200, (1-4), 346-350.
- Vonstebut, J., Rezakhanlou, R., Anoun, K., Michel, H., Gantois, M., 1989. Major damage mechanisms during scratch and wear testing of hard coatings on hard substrates. *Thin Solid Films*, 181, 555-564.
- Vozniy, O.V., Duday, D., Lejars, A., Wirtz, T., 2011. Double magnetron self-sputtering in HiPIMS discharges. *Plasma Sources Science & Technology*, 20, (6), 9.
- Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H., 2004. *Thin film materials technology: Sputtering of compound materials*. Norwich, NY, USA, Springer-Verlag GmbH. Norwich, NY, USA.
- Weidner, S., Ye, J., Geburt, S., Ronning, C., Ulrich, S., 2012. Significant stress reduction of cBN layers upon ion irradiation at elevated temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 280, 18-21.
- West, G., Kelly, P., Barker, P., Mishra, A., Bradley, J., 2009. Measurements of Deposition Rate and Substrate Heating in a HiPIMS Discharge. *Plasma Processes and Polymers*, 6, S543-S547.

- Window, B., Savvides, N., 1986. Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 4, (3), 453-456.
- Wolfe, D.E., Singh, J., 2002. Synthesis and characterization of TiBCN coatings deposited by ion beam assisted, co-evaporation electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). *Journal of Materials Science*, 37, (17), 3777-3787.
- Yan, P.X., Yang, S.Z., 1995. Pulse plasma beam deposition of cubic boron-nitride films on GCR15 steel bearing substrate at room-temperature. *Applied Surface Science*, 90, (2), 149-153.
- Ye, J., Ulrich, S., Ziebert, C., Stüber, M., 2008. Stress reduction of cubic boron nitride films by oxygen addition. *Thin Solid Films*, 517, (3), 1151-1155.
- Yi, P., Peng, L., Huang, J., 2016. Multilayered TiAlN films on Ti6Al4V alloy for biomedical applications by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating process. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 59, 669-676.
- Zergioti, I., Fotakis, C., Haidemenopoulos, G.N., 1997. Growth of TiB₂ and TiC coatings using pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 303, (1-2), 39-46.
- Zhang, W.J., Chong, Y.M., Bello, I., Lee, S.T., 2007. Nucleation, growth and characterization of cubic boron nitride (cBN) films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, (20), 6159-6174.
- Zhang, Y., Sun, H., Chen, C.F., 2004. Superhard cubic BC₂N compared to diamond. *Phys Rev Lett*, 93, (19), 4.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2008 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü’nden 2013 yılında bölüm ikincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı’nda doğrudan doktora eğitimine başladı. 2014 yılından beri Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.