



**KARA- DENİZ SİLAH SİSTEMLERİ İÇİN  
FONKSİYONEL KAPLAMALARIN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**Nuriye AKSAKALLI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU**

**Dr. Berkay GÜMÜŞ**

**2021**

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**KARA- DENİZ SİLAH SİSTEMLERİ İÇİN FONKSİYONEL KAPLAMALARIN  
GELİŞTİRİLMESİ**

(Development of Functional Coatings for Land-Marine Weapons Systems)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nuriye AKSAKALLI

Danışman: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
Sanayici Tez Danışmanı: Dr. Berkay GÜMÜŞ

Erzurum  
Temmuz, 2021

## KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Nuriye AKSAKALLI tarafından hazırlanan “Kara- Deniz Silah Sistemleri İçin Fonksiyonel Kaplamaların Geliştirilmesi” başlıklı çalışması .. / .. / 20.. tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Makine mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

|                      |                                                                |                      |
|----------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------|
| Jüri Başkanı:        | Prof. Dr. Yaşar TOTİK<br><i>Atatürk Üniversitesi</i>           | Aslı Islak İmzalıdır |
| Danışman:            | Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU<br><i>Atatürk Üniversitesi</i>         | Aslı Islak İmzalıdır |
| Jüri Üyesi:          | Prof. Dr. Recep SADELER<br><i>Atatürk Üniversitesi</i>         | Aslı Islak İmzalıdır |
| Jüri Üyesi:          | Doç. Dr. Ebru Emine ŞÜKÜROĞLU<br><i>Gümüşhane Üniversitesi</i> | Aslı Islak İmzalıdır |
| İkinci Tez Danışmanı | Dr. Berkay GÜMÜŞ<br><i>ASELSAN A.Ş.</i>                        | Aslı Islak İmzalıdır |

Enstitü Yönetim Kurulunun  
.../.../.... tarih ve ..... sayılı  
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

**Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN**

**Enstitü Müdürü**

Aslı Islak İmzalıdır

Bu çalışma Savunma Sanayii İçin Araştırmacı Yetiştirme Programı (SAYP, Proje no:6687) ve Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP, Proje no: 8615) kapsamında desteklenmiştir.

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

## ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU danışmanlığında sunulan “Kara-Deniz Silah Sistemleri İçin Fonksiyonel Kaplamaların Geliştirilmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

| Tez Bölümleri      | Tezin Benzerlik Oranı (%) | Maksimum Oran (%) |
|--------------------|---------------------------|-------------------|
| Giriş              | 1                         | 30                |
| Kuramsal Temeller  | 2                         | 30                |
| Materyal ve Yöntem | 3                         | 35                |
| Bulgular           | 5                         | 20                |
| Tartışma           | 5                         | 20                |
| Tezin Geneli       | 17                        | 25                |

**Not:** Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

|                             |                            |
|-----------------------------|----------------------------|
| <b>Tez Yazarı (Öğrenci)</b> | <b>Tez Danışmanı</b>       |
| Nuriye AKSAKALLI            | Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU    |
| <b>28.7.2021</b>            | <b>28.7.2021</b>           |
| İmza: Aslı Islak İmzalıdır  | İmza: Aslı Islak İmzalıdır |

\* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☒ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun ....../.../.... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun ....../.../.... tarih ve ..... sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma süreci boyunca her türlü bilgi ve tecrübelerinden çokça yararlandığım değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen sanayici tez danışmanım Sayın Dr. Berkay GÜMÜŞ'e, Sayın Prof. Dr. Yaşar TOTİK'e, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ayşenur KELEŞ'e ve ismini saymadığım bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Tezi hazırlamamda yardımlarından dolayı değerli arkadaşlarım Sayın Dr. Hossein Ahmad AGHDAM'a, Arş. Gör. Gökhan GÜLTEN'e ve ismini saymadığım tüm dostlarıma teşekkür ederim.

Savunma Sanayi Araştırmacı Yetiştirme Programı (SAYP) kapsamında çalışmamdaki deneyleri yapabilmem için finansal olarak desteklerinden dolayı ASELSAN A.Ş.'e teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca daima beni desteleyen ve yanımda olan babam Yakup AKSAKALLI'ya, annem Hacer AKSAKALLI'ya ve sevgili kardeşlerime en içten teşekkürlerimi sunarım.

Nuriye AKSAKALLI

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### KARA-DENİZ SİLAH SİSTEMLERİ İÇİN FONKSİYONEL KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

Nuriye AKSAKALLI

Danışman: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
Sanayici Tez Danışmanı: Dr. Berkay GÜMÜŞ

**Amaç:** Genel olarak takım çeliğinden imal edilen makine elemanlarında performans ve ömür artışı amacı ile yüzey özellikleri (mekanik, tribolojik, kimyasal) geliştirilerek fonksiyonel hale getirilebilir. Amorf matrise sahip geçiş metallerinin karbonitrürlerine dayanan üçlü ve dörtlü yapıdaki sert kaplamaların birçok avantajı vardır; bunlar yüksek sertlik, adezyon, aşınma, oksidasyon ve korozyon direncidir. Karbonitrür esaslı kaplamalara belirli miktarlarda farklı geçiş elementlerinin eklenmesiyle fonksiyonel özellikler kazandırılır. Bu çalışma kapsamında amaç, özellikle savunma sistemlerinin alt sistemleri için, çalışma ve çevre koşullarına uygun kaplamalar geliştirmektir.

**Yöntem:** Bu ince film kaplamaları geliştirmek için hibrit PVD teknolojisi olarak CFUBMS-HiPIMS kullanılarak Zr ve Nb geçiş elementi katkılı TiBCN esaslı kaplamalar ve TiBN:La-hBN kaplamalar 4140 takım çeliği üzerine sentezlendi. TiBCN:Nb/Zr kaplamalar Taguchi L<sub>9</sub> deney tasarımı kullanılarak toplamda 18 kaplama, TiBN:La-hBN kaplamalar ise toplamda 9 kaplama 4140 takım çeliği ve silikon taban üzerine biriktirildi. Deneyler sonucu belirlenen optimum parametreler ile ilaveten alt sistem elemanı olarak seçilen dişlilere 9 kaplama daha yapıldı. Cr, Ti, TiB<sub>2</sub>, Nb, Zr, LaB<sub>6</sub> hedefleri ve Ar, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gazları kullanılarak CFUBMS-HiPIMS ile TiBCN esaslı kaplamalar sentezlendi. Kaplamaların mikroyapısal özellikleri silikon taban üzerindeki kaplamalardan SEM, XRD, XPS kullanılarak elde edildi. Mekanik özellikler ise 4140 çelik taban üzerindeki kaplamalardan Mikrosertlik ve Scratch testleri ile araştırıldı. Tribolojik özellikler oda sıcaklığında atmosfer koşullarında pin-on-disk tribotest cihazı ile 4140 çelik taban üzerindeki kaplamalardan karakteriz edildi. Kaplamaların korozyon özelliklerini belirlemek için tuz sisi korozyon dayanım testi kullanılmıştır.

**Bulgular:** Geçiş tabakası olarak Cr: CrN graded (t~200nm) yapıdaki kaplama üzerine sırası ile Nb ve Zr eklenerek büyütülen TiBCN esaslı kaplamaların ve TiBN: La-hBN kaplamaların kalınlık, sertlik, adezyon ve sürtünme değerleri proses parametrelerine bağlı olarak optimize edildi. TiBN: La-hBN kaplamalarda adezyon değeri 112N ulaştı. TiBCN:Nb kaplamalarında en yüksek adezyon değeri 58N iken TiBCN:Zr kaplamalarında ise 125N olarak elde edildi. TiBCN kaplamasına Nb eklemek yerine Zr ilave edilmesinin, kaplama filmlerinin adezyon değerlerini önemli ölçüde arttırdığı tesbit edildi. Korozyon özelliklerinin ise TiBN: La-hBN kaplamalarında diğerlerine göre daha yüksek olduğu belirlendi.

**Sonuç:** Çalışma sonucunda TiBCN kaplamalarına Zr ilavesi kaplama adezyon değerlerini daha çok artırmıştır. TiBN: La-hBN kaplamalarında iyi adezyon ve korozyon değerleri elde edildiğinden endüstriyel ve savunma sanayii amaçlı mühendislik uygulamaları için umut vericidir.

**Anahtar Kelimeler:** HiPIMS, manyetik alanda sıçratma, SEM, XRD, XPS, Aşınma testi

Temmuz 2021, 135 sayfa

## ABSTRACT

### MASTER THESIS

#### DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL COATINGS FOR LVE-MARINE WEAPONS SYSTEMS

Nuriye AKSAKALLI

Supervisor: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
Industrialist Supervisor: Dr. Berkay GÜMÜŞ

**Purpose:** In general, machine elements made of tool steel can be made functional by improving their surface properties (mechanical, tribological, chemical) in order to increase their performance and life. Ternary ve quaternary hard coatings based on carbonitrides of transition metals with amorphous matrix have many advantages; These are high hardness, adhesion, wear, oxidation and corrosion resistance. The aim of this study is to develop coatings suitable for operating and environmental conditions, especially for subsystems of defense systems.

**Method:** In order to develop these thin film coatings, Zr and Nb transition element doped TiBCN-based coatings and TiBN:La-hBN coatings were synthesized on 4140 tool steel using CFUBMS-HiPIMS as hybrid PVD technology. TiBCN:Nb/Zr coatings were deposited on a total of 18 samples, and TiBN:La-hBN coatings were deposited on 4140 tool steel and silicon bases using the Taguchi L<sub>9</sub> experimental design. In addition to the optimum parameters determined as a result of the experiments, 9 more coatings were applied to the gears selected as subsystem elements. TiBCN based coatings were synthesized by CFUBMS-HiPIMS using Cr, Ti, TiB<sub>2</sub>, Nb, Zr, LaB<sub>6</sub> targets and Ar, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gases. The microstructural properties of the coatings were obtained from the coatings on the silicon base using SEM, XRD, XPS. Mechanical properties were investigated with Microhardness and Scratch tests of coatings on 4140 steel base. Tribological properties were characterized by pin-on-disc tribotest device from coatings on 4140 steel base under atmospheric conditions at room temperature. Salt fog corrosion resistance test was used to determine the corrosion properties of the coatings.

**Findings:** The thickness, hardness, adhesion and friction values of TiBCN-based coatings and TiBN: La-hBN coatings grown by adding Nb and Zr respectively on the Cr: CrN graded (~200nm) coating as the transition layer were optimized depending on the process parameters. TiBN: Adhesion value reached 112N in La-hBN coatings. While the highest adhesion value was 58N in TiBCN:Nb coatings, it was obtained as 125N in TiBCN:Zr coatings It was determined that the addition of Zr to the TiBCN coating, instead of adding Nb, significantly increased the adhesion values of the coating films. Corrosion properties were found to be higher in TiBN: La-hBN coatings compared to the others.

**Results:** As a result of the study, the addition of Zr to TiBCN coatings increased the coating adhesion values more. TiBN: Since good adhesion and corrosion values are obtained in La-hBN coatings, it is promising for industrial and defense industry engineering applications.

**Keywords:** HiPIMS, magnetic field sputtering, SEM, XRD, XPS, scratch

July 2021, 136 sayfa

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....                                                                             | i   |
| ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU .....                                                              | ii  |
| TEŞEKKÜR .....                                                                                          | iii |
| ÖZET .....                                                                                              | iv  |
| ABSTRACT .....                                                                                          | v   |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                                        | ii  |
| TABLolar DİZİNİ.....                                                                                    | iv  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                                    | vi  |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                                                                    | x   |
| GİRİŞ.....                                                                                              | 1   |
| KURAMSAL TEMELLER.....                                                                                  | 5   |
| Plazma Vakum Kaplama Teknolojileri.....                                                                 | 5   |
| Bu Çalışmanın Amaç ve Hedefleri .....                                                                   | 8   |
| Nb/ Zr Katkılı TiBCN Esaslı Fonksiyonel Kaplamalar ve Uygulama Alanları.....                            | 9   |
| Manyetik Alanda Sıçratma Teknolojisi .....                                                              | 18  |
| Pulsed- DC+ HiPIMS Hibrit Sisteminin Manyetik Alanda Sıçratma Tekniğinde<br>Kullanımı .....             | 25  |
| MATERYAL ve YÖNTEM .....                                                                                | 31  |
| Materyal .....                                                                                          | 31  |
| Kaplama Sistemi ve Proses Şartları .....                                                                | 32  |
| TiBCN esaslı Zr ve Nb ilaveli ince film kaplamaların ve TiBN:La-hBN kaplamaların<br>sentezlenmesi ..... | 32  |
| Kaplama Özelliklerinin Analiz Edilmesi .....                                                            | 36  |
| Mikro-yapısal özelliklerin araştırılması .....                                                          | 36  |
| Mekanik özelliklerin araştırılması.....                                                                 | 39  |
| Sürtünme-aşınma özelliklerinin araştırılması .....                                                      | 40  |
| Tuz sisi korozyon dayanım testi.....                                                                    | 40  |
| ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....                                                                   | 42  |
| Mikroyapı Test Bulguları ve Tartışma.....                                                               | 42  |
| XRD Analiz Bulguları ve Tartışma.....                                                                   | 51  |
| XPS Analiz Bulguları ve Tartışma.....                                                                   | 55  |
| Mikrosertlik Bulguları ve Tartışma.....                                                                 | 64  |
| Çizik (Scratch) Bulguları ve Tartışma .....                                                             | 70  |

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| Tribo-Test Bulguları ve Tartışma.....                      | 89  |
| Tuz Sisi Korozyon Dayanım Testi Bulguları ve Tartışma..... | 99  |
| SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....                                 | 105 |
| Sonuçlar.....                                              | 105 |
| Öneriler .....                                             | 109 |
| KAYNAKLAR.....                                             | 109 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                              | 119 |



## TABLÖLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 1.</b> Yüzey modifikasyon teknikleri .....                                                                                                                       | 1  |
| <b>Tablo 2.</b> 4140 çeliğinin (%wt) kimyasal bileşimleri.....                                                                                                            | 31 |
| <b>Tablo 3.</b> TiBCN esaslı Nb ve Zr katkılı ince filmlerin sentezlenmesinde kullanılan parametre ve seviyeler ile ilgili Taguchi deney tasarımı (L <sub>9</sub> ). .... | 35 |
| <b>Tablo 4.</b> TiBN:La-hBN ince film kaplamaların sentezlenmesinde kullanılan parametre ve seviyeler ile ilgili Taguchi deney tasarımı (L <sub>9</sub> ). ....           | 36 |
| <b>Tablo 5.</b> TiBCN:Nb kaplamaların kalınlıkları .....                                                                                                                  | 43 |
| <b>Tablo 6.</b> TiBCN:Nb Kaplamaların kaplama kalınlıkları için hesaplanan gürültü oranları.....                                                                          | 45 |
| <b>Tablo 7.</b> TiBCN:Zr Kaplamaların kaplama kalınlıkları için hesaplanan gürültü oranları .....                                                                         | 47 |
| <b>Tablo 8.</b> TiBN:La-hBN Kaplamaların kaplama kalınlıkları için hesaplanan gürültü oranları                                                                            | 50 |
| <b>Tablo 9.</b> TiBCN:Nb Kaplamaların Elementlerin % Atomik miktarı.....                                                                                                  | 55 |
| <b>Tablo 10.</b> Kaplamalarda oluşan bağ yapıları .....                                                                                                                   | 56 |
| <b>Tablo 11.</b> TiBCN:Zr Kaplamaların Elementlerin % Atomik miktarı .....                                                                                                | 59 |
| <b>Tablo 12.</b> TiBCN:Nb kaplamaların mikro sertlik değerleri, mikro sertlik için gürültü oranları ve parametre seviyeleri .....                                         | 65 |
| <b>Tablo 13.</b> TiBCN:Zr kaplamaların mikro sertlik değerleri, mikro sertlik için parametre seviyeleri ve gürültü oranları.....                                          | 67 |
| <b>Tablo 14.</b> Mikro sertlik değerleri ve mikro sertlik için gürültü oranları.....                                                                                      | 69 |
| <b>Tablo 15.</b> TiBCN:Nb kaplamaların kritik yük değerleri.....                                                                                                          | 70 |
| <b>Tablo 16.</b> TiBCN:Nb Kaplamaların kritik yük değerleri ve kritik yük için gürültü oranları ..                                                                        | 71 |
| <b>Tablo 17.</b> (TiBC N)-Zr kaplamaların kritik yük değerleri .....                                                                                                      | 77 |
| <b>Tablo 18.</b> TiBCN:ZrKaplamaların kritik yük değerleri ve kritik yük için gürültü oranları ....                                                                       | 77 |
| <b>Tablo 19.</b> TiBN:La-hBN kaplamaların kritik yük değerleri .....                                                                                                      | 83 |
| <b>Tablo 20.</b> Kritik yük değerleri ve kritik yük için gürültü oranları .....                                                                                           | 83 |
| <b>Tablo 21.</b> TiBCN:Nb kaplamaların ortalama sürtünme katsayıları .....                                                                                                | 89 |
| <b>Tablo 22.</b> TiBCN:Nb Kaplamaların Sürtünme katsayısı ve sürtünme katsayısı değerleri için hesaplanan gürültü oranları .....                                          | 91 |
| <b>Tablo 23.</b> TiBCN:Zr kaplamaların ortalama sürtünme katsayıları .....                                                                                                | 92 |
| <b>Tablo 24.</b> TiBCN:Zr Kaplamaların Sürtünme katsayısı ve sürtünme katsayısı değerleri için hesaplanan gürültü oranları .....                                          | 93 |
| <b>Tablo 25.</b> TiBN:La-hBN kaplamaların ortalama sürtünme katsayıları .....                                                                                             | 94 |
| <b>Tablo 26.</b> TiBN:La-hBN Kaplamaların Sürtünme katsayısı ve sürtünme katsayısı değerleri için hesaplanan gürültü oranları .....                                       | 96 |

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 27.</b> Ürünler (Dişli takımları) üzerine uygulanacak proses parametreleri ..... | 98 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1. İnce film kaplama yöntemleri .....                                                                                                   | 6  |
| Şekil 2. Thornton zone modeli .....                                                                                                           | 8  |
| Şekil 3. Sıçratma işleminin şematik gösterimi .....                                                                                           | 19 |
| Şekil 4. Basit bir manyetik alan sıçratma kaynağının şeması .....                                                                             | 20 |
| Şekil 5. Geleneksel ve dengesiz manyetik alanda sıçratmada gözlemlenen plazmaların şematik gösterimi.....                                     | 23 |
| Şekil 6. Kapalı alan manyetik alan sıçratma sisteminin manyetik alan tasarımı .....                                                           | 25 |
| Şekil 7. a) sürekli DC, b) tek kutuplu darbeli DC, c) için DC voltaj dalga formları bipolar darbeli DC, d) asimetrik bipolar darbeli DC. .... | 26 |
| Şekil 8. HiPIMS puls üreticiyi temsil eden bir elektrik devre şeması.....                                                                     | 28 |
| Şekil 9. Farklı hedef malzemelerine göre dsMS ve HiPIMS için biriktirme oranlarının değişimi .....                                            | 29 |
| Şekil 10. 4140 Islah Çeliği Disk malzeme .....                                                                                                | 31 |
| Şekil 11. Metalografik olarak hazırlanmış taban malzeme (4140) yüzey pürüzlülük grafiği..                                                     | 32 |
| Şekil 12. TiBCN:Nb/ Zr Kaplamalarının öngörülen mimari yapısı b. TiBN:La-hBN Kaplamalarının öngörülen mimari yapısı .....                     | 32 |
| Şekil 13. CFUMS sisteminin şematik gösterimi (mıknatısların/ hedeflerin yerleşim düzeni şematik gösterimi) .....                              | 33 |
| Şekil 14. CFUBM sistemi ve entegre edilen HiPIMS güç kaynaklarının tüm sistem elemanları ile görünüşü .....                                   | 34 |
| Şekil 15. Optik mikroskop .....                                                                                                               | 37 |
| Şekil 16. X ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) .....                                                                                     | 37 |
| Şekil 17. X ışını kırınım ölçer (XRD) .....                                                                                                   | 38 |
| Şekil 18. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) .....                                                                                             | 38 |
| Şekil 19. Mikrosertlik cihazı .....                                                                                                           | 39 |
| Şekil 20. Çizik test cihaz .....                                                                                                              | 40 |
| Şekil 21. CSM yüksek sıcaklık tribo-test cihazı.....                                                                                          | 40 |
| Şekil 22. Tuz Sisi Korozyon test cihazı .....                                                                                                 | 41 |
| Şekil 23. TiBCN:Nb Kaplamaların SEM görüntüleri .....                                                                                         | 44 |
| Şekil 24. TiBCN:Nb kaplamaların kaplama kalınlıkları için parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği .....                                      | 45 |
| Şekil 25. TiBCN:Zr Kaplamaların SEM görüntüleri .....                                                                                         | 47 |

|                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 26.</b> TiBCN:Zr kaplamaların kalınlık değerlerine bağlı olarak değişken parametrelerin parametre seviyesi- ortalama S/N grafiği .....   | 48 |
| <b>Şekil 27.</b> TiBN:La-hBN Kaplamaların SEM görüntüleri.....                                                                                    | 49 |
| <b>Şekil 28.</b> TiBN:La-hBN kaplamaların kalınlık değerlerine bağlı olarak değişken parametrelerin parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği..... | 50 |
| <b>Şekil 29.</b> TiBCN:Nb Kaplama filmlerin taban malzeme ile karşılaştırmalı XRD grafikleri ...                                                  | 52 |
| <b>Şekil 30.</b> TiBCN:Zr Kaplama filmlerin taban malzeme ile karşılaştırmalı XRD grafikleri ....                                                 | 53 |
| <b>Şekil 31.</b> TiBN:La-hBN Kaplama filmlerin taban malzeme ile karşılaştırmalı XRD grafikleri .....                                             | 54 |
| <b>Şekil 32.</b> TiBCN:Nb kaplamaların XPS grafikleri.....                                                                                        | 56 |
| <b>Şekil 33.</b> TiBCN:Nb kaplamaların Nb3d5/2 ve Ti 2p 3/2 için XPS grafikleri .....                                                             | 57 |
| <b>Şekil 34.</b> TiBCN:Nb kaplamaların C 1s ve B 1s için XPS grafikleri.....                                                                      | 57 |
| <b>Şekil 35.</b> R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R7, R8, R9 TiBCN:Zr kaplamaların N 1s için XPS grafiği .....                                         | 58 |
| <b>Şekil 36.</b> TiBCN:Zr kaplamaların XPS grafikleri .....                                                                                       | 59 |
| <b>Şekil 37.</b> TiBCN:Zr kaplamaların Zr 3p3/2 ve Ti 2p 3/2 için XPS grafikleri.....                                                             | 60 |
| <b>Şekil 38.</b> TiBCN:Zr kaplamaların C 1s ve B 1s için XPS grafikleri.....                                                                      | 60 |
| <b>Şekil 39.</b> R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R7, R8, R9 TiBCN:Zr kaplamaların N 1s için XPS grafiği .....                                         | 61 |
| <b>Şekil 40.</b> R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R7, R8, R9 TiBN:La-hBN kaplamaların B 1s için XPS grafiği .....                                      | 62 |
| <b>Şekil 41.</b> R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R7, R8, R9 TiBN:La-hBN kaplamaların N 1s için XPS grafiği .....                                      | 63 |
| <b>Şekil 42.</b> TiBCN:Nb kaplamaların mikro sertlik değerleri .....                                                                              | 64 |
| <b>Şekil 43.</b> TiBCN:Nb filmlerin sertlik değerleri için parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği .....                                         | 65 |
| <b>Şekil 44.</b> TiBCN:Zr kaplamaların mikro sertlik değerleri .....                                                                              | 67 |
| <b>Şekil 45.</b> TiBCN:Zr filmlerin sertlik değerleri için parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği .....                                         | 68 |
| <b>Şekil 46.</b> TiBN:La-hBNkaplamaların mikro sertlik değerleri.....                                                                             | 68 |
| <b>Şekil 47.</b> TiBN:La-hBN filmlerin sertlik değerleri için parametre seviyesi-ortalama S/N grafiği .....                                       | 69 |
| <b>Şekil 48.</b> R1 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                                                      | 72 |
| <b>Şekil 49.</b> R2 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                                                      | 72 |
| <b>Şekil 50.</b> R3 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                                                      | 73 |
| <b>Şekil 51.</b> R4 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                                                      | 73 |

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 52.</b> R5 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 74 |
| <b>Şekil 53.</b> R6 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 74 |
| <b>Şekil 54.</b> R7 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 75 |
| <b>Şekil 55.</b> R8 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 75 |
| <b>Şekil 56.</b> R9 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 76 |
| <b>Şekil 57.</b> TiBCN:Nb filmlerin kritik yük değerleri için parametre seviyesi ortalama S/N grafiği .....    | 76 |
| <b>Şekil 58.</b> R1 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 78 |
| <b>Şekil 59.</b> R2 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 78 |
| <b>Şekil 60.</b> R3 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 79 |
| <b>Şekil 61.</b> R4 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 79 |
| <b>Şekil 62.</b> R5 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 80 |
| <b>Şekil 63.</b> R6 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 80 |
| <b>Şekil 64.</b> R7 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 81 |
| <b>Şekil 65.</b> R8 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 81 |
| <b>Şekil 66.</b> R9 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                   | 82 |
| <b>Şekil 67.</b> TiBCN:Zr filmlerin kritik yük değerleri için parametre seviyesi ortalama S/N grafiği .....    | 82 |
| <b>Şekil 68.</b> TiBN:La-hBN filmlerin kritik yük değerleri için parametre seviyesi ortalama S/N grafiği ..... | 84 |
| <b>Şekil 69.</b> R1 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                            | 84 |
| <b>Şekil 70.</b> R2 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                            | 85 |
| <b>Şekil 71.</b> R3 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                            | 85 |
| <b>Şekil 72.</b> R4 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                            | 86 |
| <b>Şekil 73.</b> R5 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                            | 86 |
| <b>Şekil 74.</b> R6 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                            | 87 |
| <b>Şekil 75.</b> R7 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                            | 87 |
| <b>Şekil 76.</b> R8 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                            | 88 |
| <b>Şekil 77.</b> R9 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu .....                                            | 88 |
| <b>Şekil 78.</b> TiBCN:Nb Kaplamaların (R1, R2, R3) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği.....                    | 90 |
| <b>Şekil 79.</b> TiBCN:Nb Kaplamaların (R4, R5, R6) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği.....                    | 90 |
| <b>Şekil 80.</b> TiBCN:Nb Kaplamaların (R7, R8, R9) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği.....                    | 90 |
| <b>Şekil 81.</b> TiBCN:Nb filmleri sürtünme katsayıları için parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği .....    | 91 |
| <b>Şekil 82.</b> TiBCN:Zr Kaplamaların (R1, R2, R3) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği.....                    | 92 |

|                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 83.</b> TiBCN:Zr Kaplamaların (R4, R5, R6) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği.....                                                        | 92  |
| <b>Şekil 84.</b> TiBCN:Zr Kaplamaların (R7, R8, R9) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği.....                                                        | 93  |
| <b>Şekil 85.</b> TiBCN:Zr filmleri sürtünme katsayıları için parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği .....                                        | 94  |
| <b>Şekil 86.</b> TiBN:La-hBN Kaplamaların (R1, R2, R3) Sürtünme katsayısı-mesafe grafiği .....                                                     | 95  |
| <b>Şekil 87.</b> TiBN:La-hBN Kaplamaların (R4, R5, R6) Sürtünme katsayısı-mesafe grafiği .....                                                     | 95  |
| <b>Şekil 88.</b> TiBN:La-hBN Kaplamaların (R7, R8, R9) Sürtünme katsayısı-mesafe grafiği .....                                                     | 95  |
| <b>Şekil 89.</b> TiBN:La-hBN filmleri sürtünme katsayıları için parametre seviyesi-ortalama S/N grafiği .....                                      | 97  |
| <b>Şekil 90.</b> Yüzeyleri TiBCN-Zr, TiBCN-Nb ve TiBN:La-hBN kaplamaları ile kaplanacak örnek dişli görüntüleri .....                              | 98  |
| <b>Şekil 91.</b> Yüzeyleri TiBCN-Zr kaplanmış ve tuz sisi korozyon dayanım testine tabi tutulmuş dişliler .....                                    | 100 |
| <b>Şekil 92.</b> Yüzeyleri TiBCN-Nb kaplanmış ve tuz sisi korozyon dayanım testine tabi tutulmuş dişliler .....                                    | 101 |
| <b>Şekil 93.</b> Yüzeyleri TiBN:La-hBN kaplanmış ve tuz sisi korozyon dayanım testine tabi tutulmuş dişliler .....                                 | 102 |
| <b>Şekil 94.</b> TiBN:La-hBN Kaplamaların Tuz Sisi Korozyon Dayanım Doğrulama Testi.....                                                           | 103 |
| <b>Şekil 95.</b> Tribo-test sistem.....                                                                                                            | 104 |
| <b>Şekil 96.</b> TiBCN:Nb/Zr ve TiBN:La-hBN kaplamaların taguchi deney tasarımı kullanılarak sertlik ve adezyon değerlerinin karşılaştırması ..... | 108 |
| <b>Şekil 97.</b> TiBCN:Nb/Zr kaplamaların uglunanan hedef gerilimine bağlı değişen adezyon sertlik ve sürtünme katsayısı değerleri .....           | 109 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

|                |                    |
|----------------|--------------------|
| °C             | Santigrat derece   |
| Ar             | Argon              |
| cm             | Santimetre         |
| eV             | Elektrovolt        |
| GPa            | Gigapaskal         |
| N <sub>2</sub> | Azot               |
| R <sub>a</sub> | Yüzey pürüzlülüğü  |
| V              | Volt               |
| W              | Watt               |
| μ              | Sürtünme Katsayısı |

### Kısaltmalar

|        |                                                    |
|--------|----------------------------------------------------|
| CFUMBS | Kapalı Alan Dengelenmemiş Manyetik Alanda Sıçratma |
| CVD    | Kimyasal Buhar Biriktirme                          |
| DC     | Doğru akım                                         |
| HiPIMS | Yüksek Güç İmpulse Manyetik Alanda                 |
| HK     | Knoop sertlik                                      |
| HV     | Vickers sertlik                                    |
| Lc     | Kritik yük                                         |
| PVD    | Fiziksel Buhar Biriktirme                          |
| RF     | Radyo frekansı                                     |
| sccm   | Standart kübik santimetre/dakika                   |
| SEM    | Taramalı Elektron Mikroskobu                       |
| XRD    | X ışını Fotoelektron Spektroskopisi                |
| XPS    | X ışını Fotoelektron Spektroskopisi                |

## GİRİŞ

Birbiri ile temas halinde olan, birbirine göre izafi hareket yapan ve farklı servis şartlarında çalışan makine elemanlarında (dişli, rulman, mil vb.) yüzey sürtünme ve aşınma kayıpları geçmiş zamanlardan günümüze kadar önemli sorunlar arasında yer almıştır. Çağımızda malzemelerin sürtünme ve aşınmaları çevresel ve ekonomik koşullar sebebi ile kontrol altına alınarak azaltma ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Aşınma ile malzeme ve enerji kaybının temel sebebi sürtünmedir. Sürtünmede sağlanan iyileşme ile malzemelerin mekanik performansında artış ve kayıplarda azalma sağlanır (Stachwiak ve Batchelor 1993). Dişli, rulman, mil vb. makine elemanlarının yüksek sıcaklık, basınç ve devir altında çalışma şartlarında performans ve ömür artışı sağlamak üzere yüzeylerin aşınma (mekanik, tribolojik, kimyasal) dayançlarının artırılması ve düşük sürtünme katsayısı sağlanması gerekmektedir. Bu amaçlara ulaşmak için makine elemanlarının yağlaması bir çözüm olabilir. Yüksek sıcaklık ve vakum gibi farklı çalışma koşullarında sıvı yağlama yapılması elverişli olmayacaktır. Makine elemanlarında kirlenmenin giderilmesi ve taşıma sistemlerinde ağırlığın optimizasyonu sorunlarının gidermesi için katı yağlayıcılar kullanılmaktadır.

Termal, termokimyasal, kaplama ve dubleks olarak yüzey modifikasyon teknikleri 4 gruba ayrılır. Termal işlemlerde malzeme mikro yapısında değişiklik sağlanmaktadır. Termokimyasal işlemlerde malzemenin hem mikro yapısında hem kompozisyonunda değişiklik meydana gelir. Kaplama yöntemi ile malzeme yüzeyine yeni bir malzeme biriktirilir. Biriktirilerek oluşturulan kaplama malzeme nano, mikro veya makro yapıda atomik veya moleküler boyuttadır. Dubleks işlemler ise yukarıdaki işlemlerden en az ikisinin birlikte malzemeye tatbik edilmesidir (Tillmann ve Vogli 2006; Voevodin vd 2014).

**Tablo 1.** Yüzey modifikasyon teknikleri (Tillmann ve Vogli 2006; Voevodin vd 2014)

| Termal İşlemler   | Termokimyasal İşlemler | Kaplama Yöntemleri     |
|-------------------|------------------------|------------------------|
| ➤ Sertleştirme    | ➤ Karbürleme           | ➤ CVD                  |
| ➤ Bilyalı Dövme   | ➤ Nitrürleme           | ➤ PVD                  |
| ➤ Derin haddeleme | ➤ Karbonitrürleme      | ➤ Termal sprej kaplama |
|                   | ➤ Nitrokarbürleme      | ➤ Kaynak vb.           |
|                   | ➤ Borlama              |                        |

Yüzey mühendisliği, malzemelerin yüzeylerinde meydana gelen sürtünme ve aşınma

özelliklerini kontrol eden bir disiplindir. Bu alanda yüzey işlemleri ve kaplama konusunda yeni teknik ve teknolojiler geliştirilmektedir. Triboloji ise birbirine temas eden ve birbirine göre izafi hareket eden makine elemanlarının temas yüzeylerinde gerçekleşen sürtünme, aşınma ve yağlama durumları ile ilgilenir. Katı yağlayıcı kaplama ince film kullanılması çalışma şartları, kirliliğin önlenmesi ve taşıma sistemlerinde ağırlığın optimize edilmesi sorunlarını gidermektedir. Katı yağlayıcılar sert katı yağlayıcılar ve yumuşak katı yağlayıcılar olmak üzere iki gruba ayrılırlar. 40GPa üzeri sert katı yağlayıcılar iken 40GP altı yumuşak katı yağlayıcı kategorisine girmektedir.

Yüzeyde meydana gelen aşınma ve sürtünme olaylarını optimize etmek için özel yöntemlerle tamamen bu sorunları gidermeye yönelik nanoyapılı çok fazlı bileşenlere sahip kaplamalar üretilir. Üretilen nanoyapılı çok fazlı kaplamalar malzemelerde sertlik, tokluk, sürtünme ve korozyon özellikleri açısından optimizasyon ve iyileştirme sağlar. Çok fazlı çok bileşenli ince film kaplamalar fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri bir arada bulundurdıkları için birçok uygulama alanında kullanılmaktadırlar. Tribolojik uygulamalarda çok fonksiyonlu yüksek sertlik, yüksek kırılma tokluğu, yüksek aşınma direnci, oksidasyon direnci ve düşük sürtünme katsayısı ihtiva eden kaplamalar kullanılmaktadır (Baker 2007).

İstenilen malzeme özelliklerini optimize etmek için yüzey mühendisliği malzemeleri geliştirilerek ihtiyaçlar karşılanmaktadır. Nanaoyapılı çift fazlı malzemelerden birkaç nanometre içinde faz değişikliği gösteren yapılarda sertlik, tokluk, sürtünme ve korozyon özellikleri iyi derecede optimize edilebilir Bunun sebebi yapı içindeki dislokasyonların hareketidir (Mitterer vd 1998, Baker 2007). Çok fazlı kaplama yapısı modeli sert kaplamaların gelişimini sağlar. Bu kaplamaların tanelerinin kolonlu şekilde büyümesi başka fazların çekirdeklenmesini engeller. Buda yoğun ve ince taneli yapı sağlar. Tabakalar halinde modellenen kaplamalarda ara yüzeylerin sayısının fazla olması mekanik özelliklerdeki iyileştirmeye katkı sağlar. Metal ve metal olmayan farklı elementlerin kullanılması ile elde edilen üçlü, dörtlü ve çok bileşenli kaplamalar ile gelişmiş mekanik özellikler elde edilir. Sonuç olarak sert kaplamalardaki gelişme olasılığı çok bileşenli ve çok katmanlı kaplamaların kullanılması ile artmaktadır(PalDey ve Deevi 2003).

Özellikle takımlarda kullanılan nanokompozit ve nanoyapılı kaplamalar CVD (kimyasal buhar kaplama) ve PVD (fiziksel buhar kaplama) yöntemleri ile yaygın şekilde üretilir. PVD tekniklerinde enerjistik plazma akışı ve yüksek derecede iyonize atom ve moleküler akı eldesiyle makine elemanlarında mekanik, termal ve elektriksel özelliklerin optimizasyonunu sağlayan kaplamalar üretilir. Kaplama türüne bakılmaksızın bu yöntemlerle üretilen kaplamalar yüksek sertlik, elastiklik ve tokluk, yüksek aşınma, oksidasyon, korozyon direnci ve düşük sürtünmeye

sahiptirler (Martin 2010).

PVD yönteminde kaplama malzemesinin çeşitli özelliklerinin yanı sıra proses parametrelerinin değiştirilmesi ve farklı reaktif gazların kullanılması gibi değişkenlerle çok çeşitli kaplamalar üretilir. Üretilen bu kaplamalar metalik, seramik, kararlı, yarı kararlı, kristal ve amorf yapılarda olup her türlü taban malzemeye PVD yöntemi ile kaplanabilir (Bunshah 2001).

Sert filmlere BC, c-BN, TiBCN, TiB<sub>2</sub>, DLC (Elmas Benzeri Karbon) örnek olarak verilebilir. Nitrür-borür- karbür gibi sert kaplamalar aynı zamanda sert katı yağlayıcıdır. Sert kaplamaların üretim yöntemleri ve proses sırasında uygulanan parametreler kaplamaların tribolojik, mekanik ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Bu kaplamaların üretiminde CVD ve daha yaygın olan PVD (Elders vd 1991; Treglio vd 1993; Prakash vd 2014), teknikleri kullanılmıştır. CVD ve PVD yöntemi ile üretilen kaplamalar düşük taban malzeme sıcaklığında yüksek adezyona sahip kaplamalardır. Bu kaplama yöntemi takım malzemeleri için oldukça elverişlidir. CVD ve PVD yöntemlerinde proses sırasında uygulanan parametreler ve sıcaklık değişkenlik göstermekte ve takım malzemelerinin yüzeyine ince sert kaplamalar mikrometre seviyelerinde biriktirilmektedir. Takım yüzeylerinin ince sert kaplamalar ile kaplanması sonucu tribolojik ve mekanik problemler azalır, takım ömrü artar aynı zamanda tribo-kimyasal aşınma ve abrazyona karşı dayanç artırılır.

Sert kaplamalar yüzeylerdeki hasar ve bozulmaları en az seviyeye indirmek ve dolayısıyla malzemede daha yüksek performans sağlamak için uygulanmaktadır. Sert kaplamalar düşük sürtünme katsayısı, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, yüksek sertlik ve adezyon sebebiyle savunma sanayi, otomotiv, havacılık ve birçok sektörde uygulama alanlarına sahiptirler.

Geçiş metallerinin borürleri çok yüksek sertlik ve iyi adezyon sağlarken yüksek kusur yoğunluğuna sahip kolonsal mikro yapıdaki geçiş metallerinin nitrürleri kovalent, metalik, iyonik ile yüksek sertlik, yüksek erime noktası, kimyasal kararlılık sağlamaktadır. Yapılan araştırmalarda üçlü kaplamalar (TiZrN, TiNbN, TiBN) ikili kaplamalar (TiN) ile kıyaslandığında daha iyi performans sağladıkları görülmüştür. TiBN üçlü sert kaplamalar TiN kaplamaların düşük sürtünme katsayısını ve TiB<sub>2</sub> kaplamaların yüksek sertlik, aşınma ve adezyon özelliklerinin bir araya toplanması ile çeşitli uygulamalarda yer almaktadır.

Çalışma kapsamında birbiri ile temasta olan, farklı servis şartlarında ve birbirlerine göre izafi hareket yapan makine elemanlarının (dişli, rulman, mil); yüksek sıcaklık, basınç ve devir altında çalışma şartlarında performans ve ömür artışı sağlamak üzere 4140 taban çeliği yüzeylerinin aşınma (mekanik, tribolojik, kimyasal) dayançlarının artırılmaya yönelik TiBN:

La-hBN kaplamaların ve Zr/ Nb katkı; TiBCN esaslı fonksiyonel tek-çok tabakalı nanokompozit kaplamaların sentezlenmesi öngörülmüştür. Araştırmanın gerçekleştirilmesiyle kara / deniz silah sistemleri, topçu sistemleri ve havan sistemlerinde kullanılabilecek, askeri çevre koşullarına uygun ince film kaplama mimarileri geliştirilmiştir. Geliştirilen bu ince film kaplamanın kullanılacağı endüstriyel ve savunma sanayii amaçlı mühendislik uygulamaları için servis ömrünün ve performansın artırılması yönünde teknolojik bilgi çıktıları elde edilmiştir. Korozyon ve aşınma kontrol teknolojisi alanında elde edilen bu bilgi birikimi, tez çalışmasının en temel katma değeri olarak değerlendirilmektedir.

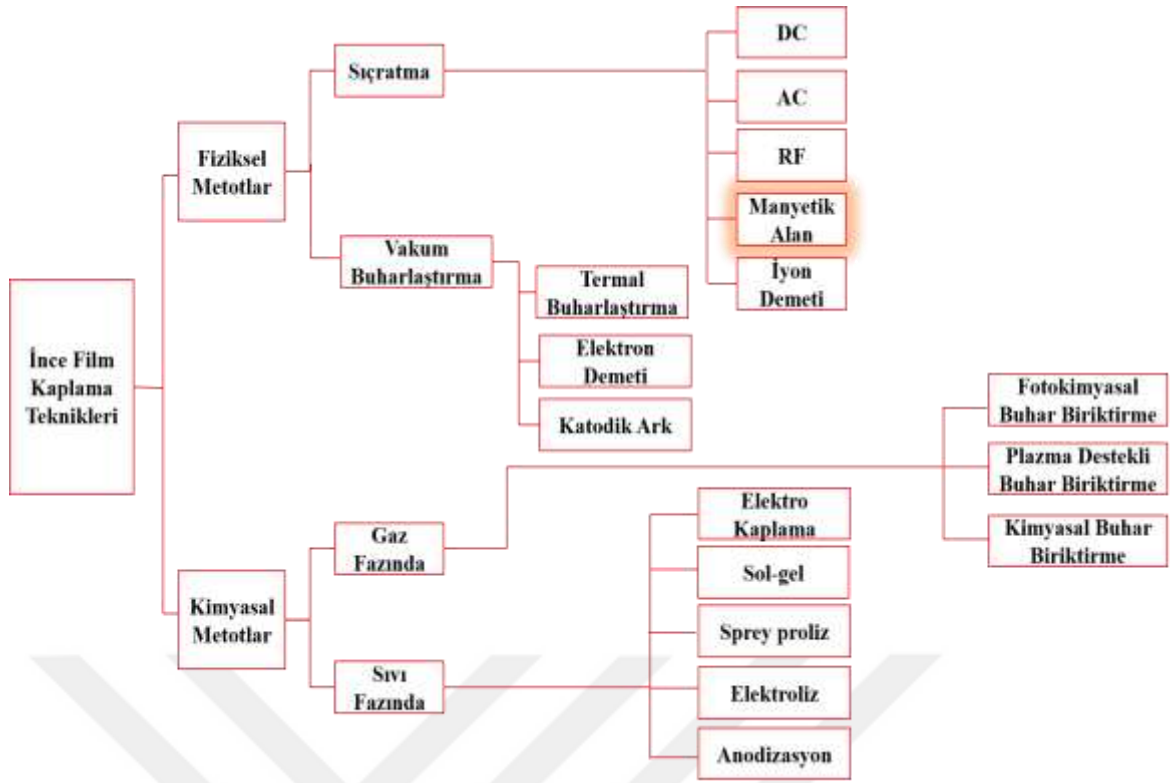


## KURAMSAL TEMELLER

### Plazma Vakum Kaplama Teknolojileri

İnce filmler birkaç nanometreden birkaç mikrometreye değişen çeşitli özelliklere sahip malzemelerdir. İnce filmler malzemelerin özel yüzey özelliklerine ihtiyaç duyulan çok sayıda uygulamada bulunabilir. Örneğin, talaşlı imalatla kullanılan imalat parçalarının daha yüksek sertlik, tokluk ve yüksek aşınma, erozyon veya korozyon direncine ulaşmak için genellikle koruyucu sert ince filmler ile kaplanır. Ayrıca kaplamalar taban malzemedan delaminasyon olmaksızın geniş bir çalışma sıcaklığı aralığına dayanmalıdır. Bu özellikler parçaların dayanıklılığının çok önemli olduğu otomotiv ve havacılık uygulamalarında da gereklidir. İnce filmler birçok endüstriyel alanda kullanılarak daha yüksek üretim ve performans verimliliği sağlamaktadırlar. İnce filmlerin gelişimi daha düşük çevresel etki için sürekli artan talepten kaynaklanmaktadır. Örneğin, imalat parçalarının kaplaması ömrünü uzatacaktır. Bu şekilde takım imalatı için gerekli olan malzeme ve işleme maliyetleri önemli ölçüde azaltılabilir. Kaplama ve taban malzemenin tek başına kaplama veya taban malzeme ile elde edilemeyen mükemmel performansını bir araya getiren kompozit olarak tasarlanabilir.

İnce filmlerin hazırlanması için birçok yöntem vardır. Endüstride kullanılan en yaygın yöntemler CVD ve PVD tekniklerinin farklı formlarıdır. Bu iki tekniğin alt kategorileri Şekil 1’de verilmiştir (Panchal 2014).



Şekil 1. İnce film kaplama yöntemleri (Panchal 2014)

### ***Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)***

PVD yöntemi belirli malzemenin yüzey özelliklerini değiştirmenin ve iyileştirmenin bir yolu olarak taban malzeme yüzeyine ince veya kalın filmleri biriktirmek için kullanılan bir yüzey mühendisliği sürecidir. Safsızlıkları engellemek için, PVD işlemleri bir vakum veya düşük basınç ortamında yapılır. Bu teknik gaz ortamlarının kaplama malzemesinin reaksiyonu ile element, molekül ve kompozit ince filmlerin biriktirilmesinde kullanılır. PVD tekniklerinde birkaç nanometre ile birkaç mikron aralığında kalınlığa sahip filmlerin büyütülmesi için kullanılabilir. Günümüz de ince filmlerin büyük çoğunluğu proses sırasında malzeme atomlarının sıçratılması ve iyonize edilerek filmi oluşturmak için düşük sıcaklıktaki taban malzemeye biriktirilmesi ile üretilir. PVD yöntemi ile üretilen kaplamalar ile malzemelerin optik, manyetik, elektronik, termal, kimyasal ve mekanik özellikleri iyileştirilir. Yüzeylerin mekanik özellikleri otomotiv ve havacılık endüstrisi gibi zorlu çalışma ortam şartları için oldukça önemlidir. Motorlar, motor parçalarının ve dişlilerin zorlu koşullar altında yüksek performanslarını koruyabilmelidirler (Bunshah 2001). PVD yönteminde filmin büyümesi taban yüzeyinden, taşıma mekanizmasından ve plazmanın koşullarından etkilenir ve çalışma basıncına, sistem geometrisine ve iyon demeti gibi opsiyonel plazma destek tekniklerine bağlıdır (Greene 2017).

Temel olarak "Plazma"pozitif, negatif yüklü atomik parçacıklar ve az sayıda iyonize

edilmemiş nötr atom veya molekül karışımını içeren yarı nötr iyonize gazdır. Plazmayı sürdürmek için elektronlar ve iyonlar arasındaki dengeyi korumak çok önemlidir. Bu nedenle plazmayı sürdürmek için ek harici enerji kaynağı gerekir bu da elektrik alanı (E) dır. Yüklü parçacıklar elektrik alan üzerinde hareket edebilir ve iyonizasyon işlemi ile üretilen elektron ve iyonlar arasındaki denge korunabilir (Helmersson vd 2006). Yeterli bir elektrik alan birincil iyonizasyon işlemi esnasında oluşturulan elektronlara enerji aktarabilir ve bu elektronları harekete geçirebilir. Bu hızlandırılmış enerjik elektronlar ve nötr atomlar arasındaki daha fazla çarpışma iyonizasyonun artmasını sağlar.

PVD teknikleri gibi çeşitli yöntemlerle biriktirilen filmlerin kendi kendine oluşan yapısı karakterize edilmiştir. Elde edilen film mikroyapısının model tipleri, farklı biriktirme parametreleriyle ilişkilendirilip yapı bölgesi modeli (SZM) olarak kategorize edilmiştir. Yapı bölgesi modelinde sadece biriktirme parametrelerinin bilinerek, filmlerin yapısının ve morfolojisinin tahminini kolaylaştırmak için tasarlanan bir yol haritası olarak düşünülebilir.

İnce filmlerin ve kaplamaların mikroyapısı, basınç ve sıcaklığın ana değişkenler olduğu yapı bölgesi modellerine göre tanımlanabilir (Şekil 2). İnce filmlerin mikroyapısı, homolog sıcaklık ( $T_h = T_s / T_m$ ) ile ilişkilidir. Burada  $T_s$  taban malzeme sıcaklığını ve  $T_m$  hedefin erime sıcaklığını belirtir (Thornton 1974). Thornton'un çalışmasında, film mikroyapısı, yoğunlaşan parçacıkların enerjisinin genliğini temsil eden  $T_h$  ve çalışma gazı basıncının bir fonksiyonu olarak tasvir edilmiştir (basınç ne kadar yüksekse, gaz türlerinin ısılaşması o kadar yüksektir)

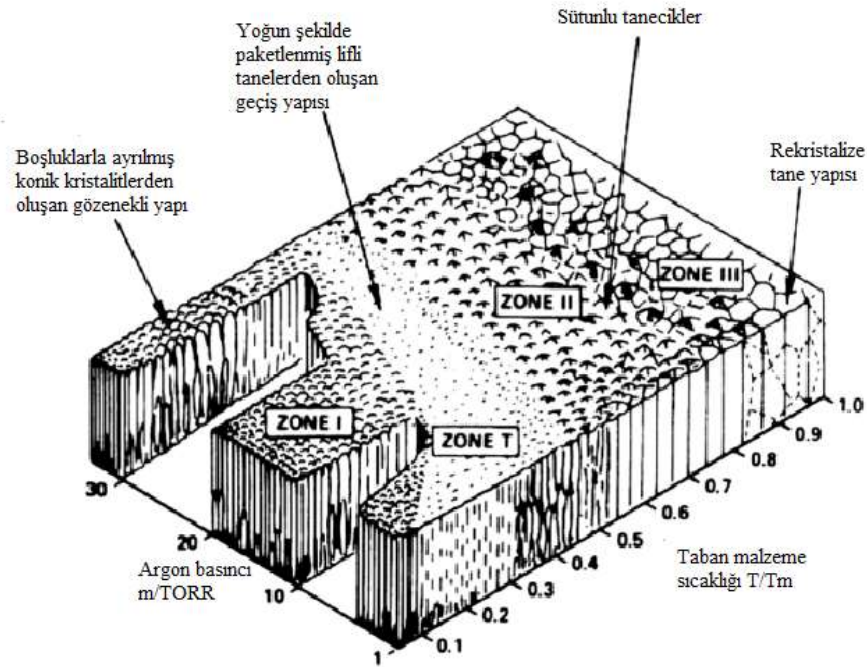
Zone 1 düşük taban malzeme sıcaklığının bir sonucu olarak gözenekli morfolojiye sahip küçük ve uzun sütunlu tanelerden oluşur. Yüksek yoğunlukta kusurlara sahiptir. Bu tür bir mikroyapıya sahip filmler genellikle açık tane sınırlarının gevşemesi nedeniyle çekme gerilimi altındadır (Thornton 1974).

Zone 2 artan taban malzeme sıcaklığı ve daha fazla kristal yüzeye yapışmış atom difüzyonu nedeniyle daha büyük sütunlu taneciklere sahiptir ve bu da sütunlu tanecikler arasında daha güçlü bağlanmaya sahip yoğun bir yapıya neden olur ve dolayısıyla kusurları ortadan kaldırır.

Zone 3 artan difüzyon nedeniyle daha da büyük taneler sergiler, böylece tane büyümesine ve eş eksenli tanelerin oluşumuna yol açar. Tanelerin boyutu sıcaklıkla artar.

Zone T olarak bilinen bir ara bölge, bölge modeline Thornton tarafından eklenmiştir. Bu geçiş bölgesi, artan taban malzeme sıcaklığıyla artan difüzyonla daha ince ve daha yoğun kristallerin oluşumuna yol açar. Filmin mikro yapısı yalnızca gölgeleme efektleri ile birbirini büyütebilen V-şekilli kolonlardan oluşur. Sütunlar arası gözeneklilik hala gözlemlenebilir

(Thornton 1974; Thornton 1977).



Şekil 2. Thornton zone modeli

### Bu Çalışmanın Amaç ve Hedefleri

Araştırmanın temel amacı, birbiri ile temasta olan, farklı servis şartlarında ve birbirlerine göre izafi hareket yapan makine elemanlarının (dişli, rulman, mil); yüksek sıcaklık, basınç ve devir altında çalışma şartlarında performans ve ömür artışı sağlamak üzere yüzeylerinin aşınma (mekanik, tribolojik, kimyasal) dayançlarının artırılmasıdır. Buna yönelik optimum fonksiyonel özelliklere sahip olacak TiBN: La-hBN kaplamaların, Zr ve Nb katkılı; TiBCN esaslı fonksiyonel tek-çok tabakalı nanokompozit kaplamaların sentezlenmesi öngörülmüştür. Sıklıkla takım çeliği malzemeden imal edilen bu makine elamanları yüzeyleri; triboloji isterlerinin sağlanması açısından, nitrürleme, karbürleme vb yüzey işlemleri ile sertleştirilmekte; korozyon isterlerinin sağlanması için ise artçıl-siyah oksidasyon, elektrolitik çinko, akımsız nikel, kuru film yağlama gibi kaplamalar uygulanmaktadır. Yağ ortamı içinde çalışan bu makine elamanları için korozyon riski minimal olmaktadır. Ancak son dönemde bakım / servis döngülerini azaltmak için geliştirilen kullanıcı dostu yağsız mekanizmalar için performans ve ömür artışı sağlamak üzere yüzey özellikleri fonksiyonel makine elemanların geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Araştırmanın gerçekleştirilmesiyle kara / deniz silah sistemleri, topçu sistemleri ve havan sistemlerinde kullanılabilecek, askeri çevre koşullarına uygun ince film kaplama mimarisi geliştirilmiş olacaktır. Geliştirilen bu ince film kaplamanın kullanılacağı endüstriyel ve savunma sanayii amaçlı mühendislik uygulamaları için servis ömrünün ve performansın artırılması yönünde teknolojik bilgi çıktıları elde edilmiş olacaktır.

Korozyon ve aşınma kontrol teknolojisi alanında elde edilecek bu bilgi birikimi, tez çalışmasının en temel katma değeri olarak değerlendirilmektedir.

### **Nb/ Zr Katkılı TiBCN Esaslı Fonksiyonel Kaplamalar ve Uygulama Alanları**

Kaplamada kullanılan Cr ara tabakası temelde taban ile film arasındaki adezyonu artırmak için yaygın şekilde kullanılmaktadır (Panich vd 2008; Singh vd 2011; Kim vd 2016; Sasaki ve Takashiri 2016; Biswas vd 2018). Cr en alt tabaka olarak kalıntı gerilmeyi azaltması ve kaplama ile taban ara yüzeyinde bağların mukavemetini artıdığından kullanımı yaygındır(Wieciński vd 2014). Cr kaplamaları iyi oksidasyon direncine, oldukça iyi aşınma direncine sahip adezyonu yüksek kaplamalardır (Bayón vd 2009; Polcar vd 2009). Cr geçiş tabakaları kaplamaların yüksek sıcaklıktaki oksidasyon direncini geliştirir. Aynı zamanda sertliği önemli ölçüde artırmaktadır. Cr ara tabakasının sertliği 4.5GPa değerine ulaşmaktadır (Panich vd 2008).

CrN tabakası bir geçiş tabakası olarak kullanılmaktadır. Geçiş metallerin nitrürleri arasında CrN kaplamaları yüksek sertliğe, iyi adezyon ve mükemmel aşınma direncine sahiptir. Bu kaplamalar farklı azot içeriğinde 18-27GPa arası sertliğe, 30-50N arası ise adezyon değerlerine ulaşmaktadır (Shan vd 2014). CrN ince filmler TiN filmler ile kıyaslandığında düşük sürtünme katsayısı, yüksek yüzey sertliği, yüksek tokluk gösterirler. Aynı zamanda diğer geçiş metallerinin nitrürleri ile karşılaştırıldığında (TiN, TiCN) üstün termal kararlılığa, korozyon direnci, daha iyi tribolojik performans gösterir. Yaygın olarak kesici takımlarda, piston segmanlarında, çekme kalıplarında, makine elemanlarının çeşitli parçalarında kullanılmaktadır (Cremer ve Neuschutz 2001; Pradhan vd 2005). Sonuç olarak CrN ikili kaplamalar termal kararlılık, iyi adezyon, mükemmel aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, oksidasyon direnci, ideal sertlik ve elastik modülü gibi özelliklerinden dolayı birçok uygulamada tercih sebebidir (Nie vd 2000; Zalnezhad vd 2013).

Cr/CrN geçişli kaplama adezyonu önemli ölçüde artırmaktadır. Adezyon taban pürüzlülüğüne ve ara tabakanın kalınlığına bağlıdır. Bu sebeple Cr/CrN ara tabakasının kalınlığı ve taban pürüzlülüğü kaplamanın adezyonunu etkilemektedir. Ara tabaka kalınlığı pürüzlülükle uyumlu olduğunda adezyon oldukça iyileşmektedir (Bouzakis vd 2010).

Titanyum nitrür (TiN), son otuz yıldır takım çelikleri için kaplama olarak kullanılan en yaygın sert seramik malzemelerden biridir. Halen, birçok taban malzeme türünün yüzey özelliklerini iyileştirmek için daha yumuşak taban malzeme üzerinde bir kaplama malzemesi olarak kullanılan alet endüstrilerinde uygulanmaktadır. Kaplamanın uygulama prosedürü oldukça uygun maliyetlidir ve düşük bakım maliyetleri ile yüksek verimlilik sağlar. Aynı

zamanda elektronik bileşenlerde bir difüzyon bariyeri olarak, korozyona dirençli bir malzeme olarak ve tıbbi implantlar için toksik olmayan bir katman olarak kullanılır. Titanyum nitrür üstün aşınma direnci, erozyon direnci, ısı direnci ve düşük sürtünme katsayısına sahiptir bu nedenle kesici takım kaplamaları ve yarı iletken teknolojisi gibi bazı alanlarda mühendislik seramiği olarak yaygın bir şekilde uygulanmıştır (Polcar vd 2006).

TiN iyi sertlik, düşük yüzey pürüzlülüğü ve ince tane boyutu olan en yaygın kaplamalardandır. Ancak TiN, modern endüstrinin tüm taleplerini karşılamakta zayıf aşınma ve korozyon direnci nedeniyle yetersizdir. Bu nedenle, sertliği, ısı kararlılığı ve kimyasal kararlılığı arttırmak için üçüncü veya daha fazla metalik olmayan bir eleman eklemek gerekir (Bull vd 2003; Polcar vd 2006). Tipik olarak üçlü sert kaplamalara örnek, TiCN ve TiBN filmlerdir.

Günümüzde yoğun araştırmalar aşınmaya ve korozyona karşı koruma için ultra sert kaplamaların kullanılmasına adanmıştır. Farklı materyaller arasında, bor bazlı bileşikler özellikle de bor nitrür kesinlikle ümit verici olmuştur. TiN kaplamaları takım ömrünü artırmak için sert kaplamalar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. TiN kaplamanın sertliğini daha da arttırmak için bor genellikle TiN filmlerine katılır. Son zamanlarda, nano boyutlu tanecikli TiBN ince filmlerinin sertliğini ve aşınma özelliklerini arttırdığı görülmüştür. TiBN nano-kompozit ince filmlerin mikro yapısı üzerindeki önceki araştırmalar, B' un eklenmesinin bileşim ve kristal yapı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir. B içeriği ile ortalama tane büyüklüğü monoton olarak azalmıştır (Pierson vd 2001).

Bor nitrür, elmasa çok benzer aynı zamanda elmasa yakın sert kristaller oluşturmak için değerlendirilir. Bor nitrür, elektriksel olarak bir yalıtkan olmasına rağmen mükemmel bir ısı iletkenliğine sahiptir. Bor nitrür çoğunlukla kübik (c-BN veya  $\beta$ -BN) ve altıgen (h-BN) fazlarda bulunur. c-BN, elmasa yakın özelliklere sahiptir ve elmadan sonra en sert ikinci malzeme olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, elmadan farklı olarak, yüksek sıcaklıkta demir içeren malzemelere karşı kimyasal olarak inerttir. Aynı zamanda elektriksel iletkenlik veya kimyasal reaktivitenin sorun olacağı durumlarda kullanılır (Audronis vd 2004; Soltani vd 2010). Hegzagonal bor nitrür yağlayıcılar, yağlama mekanizması katmanlar arasında sıkışacak su molekülleri içermediğinden boşluk uygulamalarında vakumda bile kullanılabilir. h-BN seramiklere, alaşımlara, reçinelere, plastıklara, kauçuklara ve diğer malzemelere dahil edilebilir ve onlara kendi kendini yağlama özellikleri kazandırır. h-BN havada 1000 °C, vakumda 1400 °C ve inert gazda 2800 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda kararlı olduğundan tüm elektrik izolatörleri arasında en iyi termal iletkenliklere sahip bir malzemedir. h-BN'nin bir diğer önemli özelliği, kimyasal olarak oldukça inert olmasıdır (Jiménez vd 2012). Bor, karbon ve nitrojenin

atomik boyutları benzerdir, ayrıca karbon ve bor nitrür çok kristallerinin yapıları da benzerdir, bu da üç elementin tümünü içeren elmas benzeri fazın üretilebileceğini gösterir. 1990'dan itibaren yoğun B-C-N fazlarını sentezleme olasılığının araştırılmasına büyük ilgi gösterildi. Elmas c-BN filmler ile karşılaştırıldığında termal ve kimyasal olarak daha kararlı olmaları beklenmektedir. Bu karakteristik özellikler, karbon ve heteroatomlar arasındaki elmas benzeri yapıdan kaynaklanmaktadır. Boron-karbon-nitrür (BCN) üçlü sistem malzemeleri, kısa bağ uzunlukları ve yüksek koordinasyon sayısı nedeniyle büyük ilgi görmekte, bu da malzemelerin kendilerine has özelliklere sahip olmalarını sağlamaktadır. BCN filmlerinin koruyucu kaplamalar için en iyi adaylardan biri olmasına olanak tanıyan yüksek sertlik ve elastik modül, mükemmel tri-bolojik özellikler gibi arzu edilen özellikleri sergilediğini göstermiştir (Zhang vd 2007)

Seramikler tribolojik uygulamalar için büyük bir potansiyele sahip bir malzeme sınıfıdır. Bu malzemeler arasında, metal borürler, düşük maliyetli mühendislik malzemeleri üzerinde sert koruyucu tabakalar olarak çok umut vericidir. Titanyum diborür ( $TiB_2$ ) altıgen yapıya ve metalik kimyasal bağlama karakterine sahip, geçiş metali esaslı refrakter bir seramiktir. Son zamanlarda  $TiB_2$ , yüksek sertliği, yüksek erime noktası ve yüksek aşınma ve korozyon direnci benzersiz işlevsel özellikleri nedeniyle endüstri ve araştırmacılardan artan bir ilgi gördü.  $TiB_2$  kaplamaların yüksek sertlik, yüksek young modülü ve kimyasal direnci kristal yapıya ve atomik bağa bağlıdır.  $TiB_2$ 'de Ti atomları metalik altıgen bir yapı oluşturur. Bor atomları, güçlü bir kovalent bağlı altıgen ağ oluşturan katmanların arasında ara yer olarak bulunur. Sonuç olarak,  $TiB_2$  yüksek elektriksel ve termal iletkenlik gösterir. Ayrıca,  $TiB_2$ 'nin hem oda hem de yüksek sıcaklıkta çok yüksek sertliğe ve yüksek kimyasal stabiliteye sahip olduğu iyi bilinmektedir.  $TiB_2$  kaplamaları üretmek çok zor olmuştur. Biriktirilen  $TiB_2$  kaplamanın çok kırılğan olması ve çok yüksek basınç artırı gerilimlerine sahip olmasıdır.  $TiB_2$  kaplamaların adezyon ve kalınlığını etkiler (Munro 2000). TiBN filmler artan modern endüstriyel gereksinimler nedeniyle mükemmel özelliklere sahip olmasıyla uygulamalarda büyük yere sahiptir. Bu kaplamaların yapısal ve mekanik özellikleri nitrojen basıncından önemli derecede etkilenmektedir. TiBN kaplamalar mükemmel aşınma direncine sahiptir. Aynı zamanda düşük nitrojen oranında iyi adezyona sahiptirler (Han vd 2017). TiBN kaplamalar yüksek sertlik (40GPa-35.7GPa), yüksek termal kararlılık, iyi aşınma ve korozyon direnci, düşük basınç iç gerilmeye (1GPa) sahip adezyonu yüksek kaplamalardır. TiBN filmleri 1000°C üzerine kadar termal kararlılık gösterirler. Yüksek sertlikleri iyi aşınma direnci ile ilişkilidir. En yüksek sertlikte en iyi aşınma direnci sağlanır ve bu düşük iç gerilme ile de ilişkilendirilmektedir (Chaleix ve Machet 1997; Han vd 2017). Bu kaplamalar temelde aşınma ve korozyondan korunma için ultra sert kaplamalara aday olarak gösterilmektedirler. Tüm

kaplamaları amorf matris içine gömülmüş nano ölçüdeki tanelerden oluşmaktadır (Rebholz vd 1999; Mayrhofer vd 2005). Modern endüstride bu sebeplerden dolayı ilgi görmektedir.

Nanokompozit kaplamalar tercihli olarak ya amorf ya da nanaokristal matris içine gömülmüş nano boyutlardaki kristaller şeklin de karışık fazlardan oluşmaktadır. Küçük boyuttaki kristaller kaplamaların sertliğini artırmakta fakat yüksek sıcaklıklarda ise azaltmaktadır. TiBN kaplamaları teknolojik uygulamalarda yüksek potansiyele sahiplerdir. Örneğin mükemmel mekanik, kimyasal ve termal kararlılık gibi özellikleriyle koruyucu kaplama olarak kullanılır (Holubar vd 2000). TiBN kaplamaların endüstriyel uygulamaları kesme ve şekillendirme uygulamalarında ve de uygun tribolojik özelliklerde (yani düşük sürtünme katsayısı ve yüksek aşınma direnci) ve iyi oksidasyon ve korozyon direncini içermektedir. TiBN kaplamaların özelliklerini bor ve nitrojen içeriği etkilemektedir (Holubar vd 2000). Kaplamalarda bulunan B ve N yoğunluğu artığında tane boyutu, kaplama morfolojisi, kimyasal ve faz kompozisyonu sonuç olarak mekanik ve kimyasal özellikler değişmektedir. Bunun sebebi ya c-BN ya da h-BN fazlarının şekillenmesi ile ilgilidir. Düşük bor içeriği ile hem nanokristal TiN fazı hemde amorf TiB<sub>2</sub> şekillenir, fakat yüksek bor içeriğinde amorf TiN fazı ve de nanokristal TiB<sub>2</sub> fazı oluşur (Pierson vd 2001). Nitrojen içeriğinin artmasıyla h-BN fazları şekillenir, bu da sertliği büyük oranda azaltmaktadır (Holmberg ve Matthews 1994; Ott vd 2000; Pierson vd 2001; García-Luis vd 2005; Cicek vd 2014; Liu vd 2015). Nitrojen-Azot oranı arttığı zaman mekanik özellikler olumsuz yönde etkilenir. Bunun sebebi TiB<sub>2</sub> fazının azalması, kristal TiN fazının tamamen amorf faza dönüşmesi, c-BN fazının ayrılmasıdır. Nanosertlik elastik modülün de ki değişiklikler yapısal ve kimyasal kompozisyonadaki değişikliklerden kaynaklıdır ve bu da azot gaz akışının artmasıyla değişiklik gösterir.

Bor nitrür kimyasal, mekanik ve elektronik özellikler en önemli malzemeleriçinde yer alır (Audronis vd 2004). Periyodik tabloda karbonun (C) her iki tarafında bulunan bor (B) ve azottan (N) oluşan BN karbonla izoelektroniktir. Benzer bir söyleyişle, B ve N birleşmesinde C-C oluşumuyla aynı sayıda elektron bulunmaktadır. Karbon gibi BN' de üç kristal yapıdan oluşmaktadır. Bu yapılardan biri olan h-BN (altıgen bor nitrür), iki boyutlu, sp<sup>2</sup> bağlı, altı elemanlı halkalara sahip, katmanlı, grafit benzeri bir yapıdır. Bir diğeri, elmasa benzeyen, sp<sup>3</sup> atomik bağına ve çinko-blend yapısına sahip olan c-BN (kübik bor nitrür) dür. Üçüncü yapı ise w-BN (wurtzite bor nitrür) dür (Kester vd 1994,).

Oluşturulan filmlerin içeriğinde bulunan kristal yapılar, filmde istenilen özelliklerin elde edilmesinde büyük önem taşımaktadır. c-BN içeriğinin artması filmin sertleşmesini sağlar. Fakat c-BN film kalınlığı belirli bir değerin (yaklaşık 500 nanometre) üstüne çıktığı zaman iç gerilme değeri yüksek değerlere ulaşır. Gerilme değerinin artması çatlak oluşumuna ve filmin

taban malzeme yüzeyinden ayrılmasına neden olabilmektedir. Ayrıca, artan c-BN taban malzeme ile film arasındaki adezyon değerini düşürmektedir. Taban malzemede birikim işleminin iki aşamalı yapılması ile gerilmenin azaltılabileceği literatür de yapılan çalışmalarda görülmüştür. h-BN fazı ise filmlerin sertliğini düşürmektedir. Sertlik ve akma gerilmesi ile tane boyutu arasında ters orantılı bir ilişki vardır (Mato vd 2005). Mikro yapıda nanokristal fazlarının oluşturulması tane sınırlarının küçülmesini sağlamaktadır. Bu şekilde kristal boyutunun azaltılması güçlenmeye ve sertleşmeye neden olmaktadır. Çünkü tane sınırları plastisiteyi engellemektedir (Veprek vd 2013).

TiBN kaplamalar, amorf matrisin içine gömülü nano ölçekli tanecikler içeren bir yapıya sahip oldukları için birçok uygulamada büyük potansiyele sahiptir (Rebholz vd 1999; Mayrhofer vd 2005). TiBN mükemmel aşınma direncine sahip olduğunu gösteren katı yağlayıcı olarak amorf BN bulunması nedeniyle iyi tribolojik özellikler elde edilir.

TiCN ince filmlerinde, TiN ve TiC filmlerin avantaj ve karakteristik özellikleri bir araya getirilmiştir. TiN ve TiC filmler tribolojik özellikleri yeterli değildir düşük sertlik ve yüksek sürtünmeye sahiplerdir. Bu özelliklerini geliştirmek için karmaşık amorf matriste nanokristal seramik üreterek sertlik artırılıp sürtünme kuvveti azaltılır. TiCN nanokompozit filmler ise amorf matrise sahip sert kaplama materyalleridir. Amorf matris sebebiyle TiN ve TiC filmlerden daha yüksek sertliğe ve daha düşük sürtünmeye sahiplerdir (Zhang vd 2010). Bu filmler kimyasal kararlılığa, üstün mekanik ve tribolojik özelliklere, düşük sürtünmeye, yüksek sertliğe, yüksek erime noktası (3050°C), yüksek aşınma ve korozyon direnci, iyi elektrik iletkenliğine sahiplerdir (Narasimhan vd 1995; Bull vd 2003; Yang vd 2010). Bunun sebebi karışık metalik, kovalent ve iyonik bağların varlığıdır (Karlsson vd 2000). TiCN filmleri temel olarak yüksek sertliğe sahip olup, sertlik değeri 39GPa kadar ulaşmaktadır aynı zamanda iyi aşınma direncine ve adezyona sahiplerdir (Saoula vd 2016). Karbon varlığı yağlamaya sebep olur böylelikle aşınma ve sürtünme azalır. Buna ek karbon içeriği artarsa sertlik artar, korozyon direnci ise azalır (Senna vd 1997). TiN en yaygın olarak kullanılan sertliğe ve düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip ince taneli sert kaplamalardır. Fakat aşınma ve korozyon dirençleri düşüktür.

Sert kaplamaların temeli geçiş metallerinin karbürlerine dayanmaktadır. Küçük miktarlarda farklı elementler eklenerek ikili veya üçlü yapılar oluşturulur. TiCN filmler kuru ve korozif ortamlarda iyi tribolojik özellikler gösterir. Nb, ısı ve aşınmaya çok yüksek direnç sağlayan beş (Ta, Mo, W, Re) ana refrakter metalden biridir. Nb sünek bir metaldir ve korozyona karşı direnç sağlayarak üçlü metallerin özelliklerini değiştirir. Nb demir ve diğer metaller ile kullanılmaktadır. Özellikle Ti ile kullanıldığında yüksek ısıya direnç gerektiren jet

motorlarında kullanılır. TiCN filmlere Nb eklenmesi taban malzeme ile film arasındaki adezyonunu artırır. Adezyon, kaplamaların en önemli özelliğidir. Bir kaplamanın uzun ömürlü olması için, sert kaplamanın bir taban malzemeye güçlü bir şekilde yapışması kritik öneme sahiptir. Buna ek olarak TiNbCN filmler TiCN filmlerden daha düşük gerilmeye sahiptir. Düşük gerilmeden dolayı TiNbCN filmlerde en yüksek adezyon elde edilir. TiCN filmlere Nb eklenmesi gözenekleri büyük oranda azaltır ve korozyon direncini artırır. Sonuçta Nb eklenmesi TiCN filmlerin korozyon direncini ve adezyonu artırmaktadır (Caicedo vd 2013; Constantin vd 2016; Pruncu vd 2017)

Son zamanlarda, metal nitrür kaplamanın nano yapısı çok ilgi çekmiştir. Çünkü nano boşluklar içerisindeki alan etkileri kimyasal ve fiziksel özelliklerin geliştirilmesinde yararlı olmuştur ve bu kaplamalar enerji depolama cihazları, biyomedikal uygulamalar, elektronik cihazlarda, optik sensörlerde kullanışlıdır (Balogun vd 2017; Echavarría vd 2018). Üçlü geçiş metallerin nitrürlerinden olan TiZrN ikili metal nitrürleri ile kıyaslandığı zaman ilgili alaşım elementinin etkisi ile yüksek mekanik ve tribolojik özelliklerden dolayı sert kaplamalarda, dekoratif kaplamalarda, difüzyon bariyeri gibi çeşitli uygulamalarda ilgi çekmiştir. TiZrN üstün mekanik özellikleri, daha iyi korozyon direnci, iyi sertlik ve yüksek termal kararlılıktır.

Nanoyapılı çok bileşenli ve çok fazlı ince film kaplamalar tipik olarak amorf veya nanokristal bir matris içine gömülmüş nanometre boyutlu kristallerden oluşan bir bileşen karışımı ile oluşturulur. Bu malzemeler arasında ikili ve Ti-C-N ve Ti-B-N üçlü sistemlerin Ti geçiş metali nitrürleri ve karbürleri yüksek sertlikleri, yüksek erime noktaları, kimyasal inertlik, aşınma ve korozyon direnci nedeniyle cazip malzemelerdir (Zhong vd 2003). Daha ileri mekanik, korozyon ve tribolojik özelliklere sahip gelişmiş kaplamalara olan talep son zamanlarda özellikle Ti-B-C-N sistemi gibi daha karmaşık kaplamalara yol açmıştır (Tsai vd 2009). Makine endüstrisindeki kesme takımları mekanik dayanım ve kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır. Mekanik özelliklerde bilim dallarının önerileri ortaktır ancak korozyon ve aşınma çeşitli koşullarda özelliklerde yüksek sıcaklık ve korozif çevrelerde kalıcı problemler oluşturabilir (Möhring vd 2015). Yüzey mühendisliğinde yaygın olarak sert kaplamalara odaklanılmaktadır takım yüzey performanslarının bu şekilde iyileştirileceği önerilmektedir.

TiCN e Zr ve Nb eklenmesi ile oluşan kaplamalar [111] tercihli olarak yönelmiş yüzey merkezi kübik yapı sergilerler. TiCN kaplamalarına Zr, Nb eklenmesiyle kaplamaların adezyonu artmaktadır aynı zamanda da korozyon direnci artmaktadır. TiNbCN kaplamalar TiZrCN ile karşılaştırıldığında en iyi korozyon direnci sergiler. TiNbCN kaplamaları çeşitli servis uygulamaları (yüksek sıcaklık korozif vb.) için en iyi adaydır. Adezyon testlerinde kritik yük

20N- 30N arası değiştiği gözlenmiştir(Pruncu vd 2017) .TiCN üçlü karbo-nitrür birleşimine Zr, Nb alaşım elementlerin eklenmesiyle yüksek C/N kaplamaları hem kuru ve hem koroziyel çevrelerde üstün tribolojik özellikler sergilemişlerdir. Kaplamalardaki yüksek karbon içeriği ile amorf serbest karbon fazı şekillenmesiyle tribolojik özellikler gelişmektedir (Jiang vd 2003; Polcar vd 2010). Ayrıca artan tane sınırları ile korozyona karşı direnç sağlanır (He vd 2001; Scully vd 2007; Schwierz 2010). Çok bileşenli ince filmlerin özellikleri ve performansı TiZrCN, TiNbCN gibi geçiş metal bazlı karbo-nitrürlerin en yaygın olarak kullanılan ikili veya üçlü sert kaplamalardan üstün olduğu görölmüştür. Genel olarak kompleks kaplama sistemleri spesifik bağlanma durumları ve nanokristal yapıları sergiler bu da yüksek sertlik, tokluk ve üstün tribolojik davranış ile sonuçlanır.

Zirkonyum nitrür ince filmler yüksek sertlik, iyi termal stabilite, aşınma direnci, yüksek erime ve kimyasal inertlik gibi mükemmel özelliklere sahiptir, kesme aletleri ve kalıplarda koruyucu kaplama olarak sıklıkla kullanılırlar(Liu ve Yang 2004; Baránková ve Bárdos 2010). Mekanik özellikleri, endüstriyel bileşenlerin ömrünü uzatmak için kullanılan öncü bir ikili geçiş metali nitrür olan titanyum nitrür (TiN) kaplamaya benzemektedir. Bununla birlikte, alışmalar ZrN'nin delme araçlarının performansında TiN'ye göre avantajlar sunduğunu göstermektedir (Gariboldi 2003; Singh vd 2012). Geçiş metal nitrür kaplamaların farklı uygulamalarda uygunluğunu belirlemek için zirkonyum nitrür (ZrN) kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. ZrN kaplamaların TiN kaplamalara kıyasla daha iyi korozyon direncine, daha yüksek mekanik özelliklere seğılemektedir (Vanegas vd 2019). İlaveten ZrN kaplamalar 1000 °C'nin üzerinde düşük termal stabiliteye ve oksidasyon direncine gösterirler (Daniel vd 2006; Chen vd 2017) .

TiN kaplamalara Zr atomlarının eklenmesinin kırılma tokluğunu etkili bir şekilde artırabildiği görölmüştür. Kırılma tokluğundaki maksimum artış için  $Zr=0.55-0.85$  kompozisyon aralığında olup, bu da Ti ve Zr atomlarının farklı özelliklerinin tek fazlı TiZrN ince filmlerin kırılma tokluğu üzerinde önemli rol oynayabileceğini düşündürmektedir. Zr ve Ti atomik boyut farklılığı kırılma tokluğunun arttırılmasında önemli olabilir. Zr baskın olduğunda kaplama için kırılma tokluğundaki artış Ti'nin baskın olduğu kaplamalardan daha yüksektir (Huang vd 2019).

TiN ve ZrN gibi ikili geçiş metal nitrürler mükemmel sertlik ve aşınma dirençleri sebebiyle takım endüstrisinde geniş kullanım alanına sahiptirler. Bu filmlerinin fonksiyonel özelliklerini daha da arttırmak için yeni üçlü veya çok bileşenli kaplamalar önerilmektedir. TiZrN filmleri, Ti ve Zr atomları arasındaki atomik boyut farkından kaynaklanan katı çözeltili sertleşmesi nedeniyle ikili TiN ve ZrN filmlere kıyasla daha yüksek sertliğe sahiptir (Uglov vd 2004). Ayrıca, üçlü TiZrN sert kaplamaların sertliğinin Zr/Ti oranıyla ilişkili olduğu ve en

büyük homojen olmayan gerilme nedeniyle maksimum sertliğin  $Zr/Ti \approx 1$ 'de olması beklenmektedir (Hoerling vd 2008). Pratik uygulamalar için TiZrN kaplamalı olanların TiN ve ZrN ile kaplanmış olanlara kıyasla aşınma özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği ve TiZrN kaplamanın yüksek sıcaklıklarda aşındırıcı aşınma yüklerine karşı olağanüstü bir koruma sunduğu bildirilmiştir(Knotek vd 1996).

Purushotham ve arkadaşları, ayrıca TiN kaplamanın aşınma direncini ve adezyon değerini kaplamada TiZrN fazını oluşturmak için zirkonyum eklenerek arttırılabileceğine dikkat çekmiştir (Purushotham vd 2008). Ayrıca TiZrN kaplamalar yüksek termal stabiliteye sahiptirler (Hoerling vd 2008; Abadias vd 2010; Tung vd 2015).

TiZrN yüksek sertliği ( $\sim 30$  GPa), iyi tokluğu, düşük elektrik direnci, yüksek termal stabilitesi ve sıcak altın rengi ile öne çıkar. Genel olarak TiZrN ince filmleri ikili benzer yapılardan daha iyi kaliteye sahiptir (Uglov vd 2004). TiZrN ince filmleri TiN ve ZrN filmlerinden daha sert olduğu için(Lin vd 2010) , daha ince TiZrN kaplamaları, daha kalın ikili kaplamaların yerine kullanılabilir ve ikili muadilleriyle aynı hizmet ömrünü sürdürebilir. Öte yandan, TiZrN ince filmlerin artık gerilmesi aynı kalınlığa karşılık gelen ikili filmlerden daha yüksektir, çünkü Ti ve Zr arasındaki atomik boyuttaki fark, kafesi bozacak ve kalıcı gerilmeyi arttıracaktır. TiN ve ZrN ile karşılaştırıldığında, üçlü TiZrN filmler sadece düşük direnç ve altın rengi sergilemekle kalmaz, aynı zamanda üstün mekanik özellikler ve daha iyi korozyon direnci gösterir (Lin vd 2010).

DC manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak çelik taban malzemeler üzerine sentezlenen  $LaB_6$  kaplamanın, ağırlıklı olarak (100) yönlendirilmiş  $LaB$  kristalleri ile son derece ince sütunlara sahip olduğu belirlenmiştir. İşlem sürecinde gaz basıncının artmasıyla, (100) yönlenmesinde artış ve kafes distorsiyonunda bir azalma olduğu belirlenmiştir (Mitterer vd 1995). Toprak elementlerinin hekzaborürleri; sert, aşınmaya ve korozyona dirençlidir.  $LaB_6$  kimyasal olarak kararlı, refrakter ve yüksek ergime noktası ( $2170^\circ C$ ) ile uzun süreli elektron yayılım kaynağı gibi özelliklere sahiptir. Bu sebeple endüstride ve stratejik ürünler için araştırmalar artmıştır. Sıçratma oranının düşük olmasına karşın yüksek metalik iletkenlik özellikleri vardır. RF ile biriktirme işlemi ile sentezlenen  $LaB_6$  filmin, Ar gazı basıncındaki bir artış ile sıçratma oranının yükseldiği gözlemlenmiş, adezyon ve kalıcı gerilmelerin iyileştirilmesinde, optimum çalışma basıncının  $10^{-1} - 10^6$  Pa olduğu elde edilmiştir (Kajiwara vd 1990). Sertlik, adezyon, tokluk, aşınma ve korozyon direnci gerektiren uygulamalar için film özelliklerini iyileştirmeye yönelik küçük miktarlarda alaşım elementleri  $LaB_6$  filmin yapısına eklenmektedir.  $LaB_6$  kaplamanın dekoratif uygulamalarda kullanılmasına yönelik olarak,  $LaB_6$  ve Zr hedefleriyle manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanarak zirkonyum ile alaşımlı  $LaB_6$

bazlı kaplamaların yapısı ve temel özellikleri hakkında bazı temel sonuçlar ortaya çıkmıştır.  $\text{LaB}_6$  fazının oluşumu ve dolayısıyla koyu mor renklenmeyi ve yüksek sertliği korumak için, zirkonyum konsantrasyonun %10'dan az olması gerekir (Derflinger vd 1996). Öte yandan  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  yapısı üzerine çalışmalar yapılmış ve  $\text{LaB}_6$  bazlı kaplamaların dekoratif uygulamalarda mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  yapıda hedefler kullanılarak reaktif olmayan manyetik alanda sıçratma yoluyla çelik ve molibden taban malzemeler üzerine kaplama yapmışlardır. Elde edilen sonuçlarda kaplamaların kısmen veya tamamen amorf yapılar oluşturduğu görülürken, düşük sertlik değerleri ve gümüş grisi görünüm ile, ZrB'nin hem mekanik hem de optik özelliklerinin optimizasyonunda başarısız olmasına rağmen,  $\text{LaB}_6$  taban karmaşık sert kaplamaların çeşitli uygulamalarda önemli bir gelişme potansiyeline sahiptir (Mitterer vd 1996). Toprak elementlerinin hekzaborürleri düşük çalışma fonksiyonları, iyi elektrik iletkenlikleri, yüksek erime noktaları gibi özellikleri ve yüksek sıcaklıkta düşük uçuculuk gibi özelliklerin birlikte olması ile katot uygulamaları için ilginç malzemelerdir. Toprak elementlerinin hekzaboritlerine dayanan termiyonik kaplamalar, hedeflerinden DC-manyetik alanda sıçratma, Pulsed lazer kullanılarak farklı taban malzemeler (molibden ve tungsten gibi) üzerine sentezlenmesi yönünde araştırmaların yapıldığı bilinmektedir (Waldhauser vd 1998; Late vd 2009; Late vd 2010; Liu vd 2010; Wang vd 2011).

$\text{LaB}_6$  esaslı film kaplamaların farklı PVD temelli proseslerle sentezlenerek, genel çerçevede yapı-özellik ve proses parametreleri arasındaki ilişkiler araştırılmaktadır. Pulsed-lazer kaplama tekniğini kullanarak,  $\text{LaB}_6$  filmleri Si üzerine sentezleyerek kristal yapıda filmin büyümesi için yüksek taban malzeme sıcaklığı, düşük vakum ve yüksek lazer enerjisi gerektiği bulunmuştur. Filmlerin ise tercihi olarak (100) formunda büyüdüğü görülmüştür (Craciun 2005). Pulsed-lazer sistemini kullanarak  $\text{LaB}_6$  filmlerin nanokristal ve yoğun bir yapıda ve az miktarda oksijen ihtiva ettiğini ve film sertliğinin ve adezyonun iyi olduğu sonucuna varılmıştır (Craciun vd 2016). DC-Manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak yapılan çalışmalarda,  $\text{LaB}_6$  esaslı filmlerin; mekanik-elektronik, termal ve optik uygulamalar için optimum yapı-özellik ve parametre ilişkilerine yönelik olarak yapılan çalışmada, kaplama filmlerin baskın şekilde (100) yönlenmesi ile kristal yapı gösterdikleri, ortalama kaplama oranının uygulanan hedef gücüne bağlı olarak değiştiği, adezyonun başlangıçta yükselme eğimi gösterirken, devam eden test sürecinde düşme eğilimi gösterdiğini bulunmuştur (Jing vd 2009).  $\text{LaB}_6$  filmin özellikleri üzerine voltajın etkisi DC-manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak yapılan araştırmalarda bütün filmlerin baskın olarak (100) yönlenmesi görülmüş, filmin yüzeyinin 2nm den az pürüzlülüğe sahip olduğu, ortalama kaplama oranının gücün artması ile düştüğü elde edilmiştir. En iyi taban malzeme voltaj değerinin -100V olduğu gözlemlenmiştir (Jing vd 2009).  $\text{LaB}_6$  ince film  $\text{SiO}_2$  taban malzeme üzerine DC-manyetik alanda sıçratma ile argon gaz

basıncının etkisi ile baskın fazın (100) doğrultusunda olurken, Argon gaz basıncının yükselmesine bağlı olarak, kristalleşmede düşmenin olduğu bulunmuştur (Jing vd 2011). LaB<sub>6</sub> filmin mekanik ve mikroyapısal özelliklerine tavlama ısı işleminin etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada; 400°C de yapılan tavlama işleminden sonra, filmlerin kırılma kesitinde kolonsal yapının olduğu, kristalleşmeye katkıda bulunurken, filmin sertliği ve elastik modülüne olumsuz etkide bulunduğu rapor edilmiştir (Jilie vd 2013). LaB<sub>6</sub> ince filmlerin hem mikro yapısını hem de özelliklerini etkileyen en önemli biriktirme parametrelerinden biri olan farklı argon basıncı ile DC manyetik alanda sıçratma ile LaB<sub>6</sub> filmi sentezlenirken argon basıncının, LaB<sub>6</sub> filmlerinin büyümesinde sıçratılan enerjik parçacıkların saçılma süreçlerini açıkça etkilemektedir. Yoğunlaşan parçacıkların kinetik enerjisini güçlü bir şekilde etkilediğini belirlenmiş ve 1.0Pa'da sentezlenen LaB<sub>6</sub> filmin, yüksek bir kristal yapıda büyüdüğü not edilmiştir (Lijie vd 2013). LaB<sub>6</sub> filmin mikroyapı özellikleri üzerine etki eden faktörlerin araştırılması yönünde filmin yüzeyindeki tane boyutunun nano boyutta olduğu, filmin morfolojisini taban malzemeden çok uygulanan ön gerilim voltajın etkin olmaktadır (Jing 2013). Açık literatürde HiPIMS kullanılarak, LaB<sub>6</sub> ince film sentezlenmesi için yapılan çalışmalar oldukça sınırlı bulunmuştur. LaB<sub>6</sub> in hedef malzemesi kullanılmasında, farklı HiPIMS proses değişkenleri ile Bor açısından zengin bir plazmanın oluşturulacağı ve kısa atımların uygulanması deşarj (proses) stabilitesi/kararlılığı açısından faydalı olduğu not edilmiştir. Bor açısından zengin plazmalar, HiPIMS sisteminde bir LaB<sub>6</sub> hedefi kullanılarak elde edildiği ve borca zengin plazma üretmek için 20A e kadar düşük temel akımının yeterli olduğu belirtilmektedir (Oks ve Anders 2012).

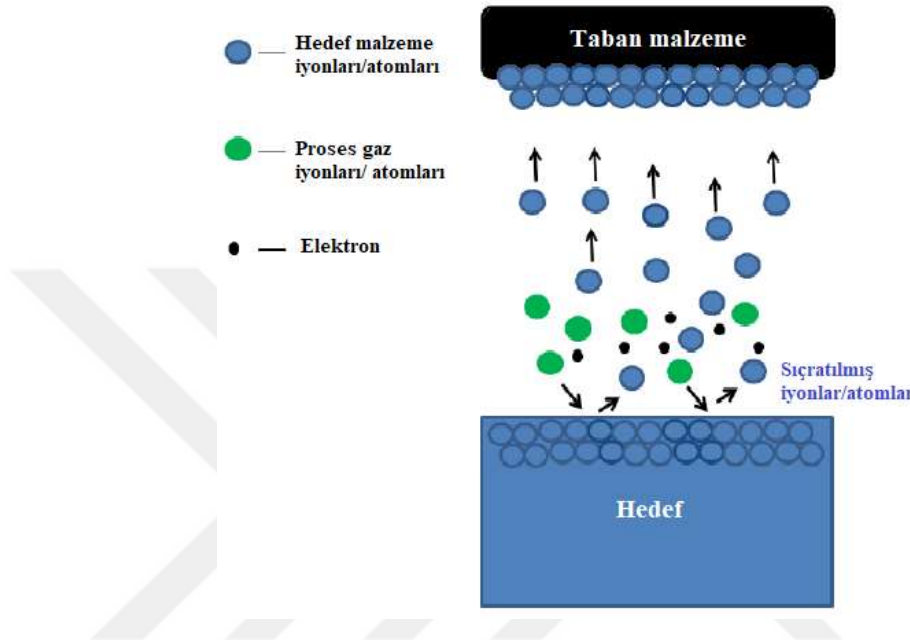
## **Manyetik Alanda Sıçratma Teknolojisi**

### ***Sıçratma***

Yaygın PVD süreçleri vakum buharlaştırma ve sıçratmadır. Sıçratma birkaç keV enerjili iyonların veya nötr atomların katı yüzeye çarpması ile yüzeyden atomların saçıldığı termal olmayan fiziksel bir süreçtir. Hedef yüzeyinden çıkan buharlaşmış atomların biriktirilmesi sürecidir (Şekil 3). Günümüz de sıçratma kaplama tekniği, sert kaplamaların ince filmlerinin, manyetik filmlerin, yarı iletken malzemelerin vb. üretilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çok yaygın olarak kullanılan PVD işlemlerinden sıçratmada gelen atomların enerjisi yeterliyse hedef yüzeyden parçacığı çıkarabilir. Bu da hedef erime ve damlacık oluşumunu en az seviyeye getirir. Sıçratma, enerjik parçacıklar tarafından yüzeyin yani hedefin aşındırılması işlemidir. Çıkarılan hedef malzemeler taban malzemeye doğru ilerler ve bir katman oluşturur yani taban üzerinde yoğunlaşarak kaplamayı oluşturur. Hedef iletken hedefler için DC'den iletken olmayan hedefler için ise RF'ye ilaveten akım ve voltaj darbeleri ile çeşitli şekillerde

desteklenebilir. Hedef malzeme katot olarak taban malzeme ise anot olarak kullanılırken argon gazı sıçratma ortamıdır. İyonlar çarpışmayla ve radyasyon yoluyla gaz içinde doğal olarak elde edilir. Geleneksel sıçratmalı birikimde hedef bir DC güç kaynağına bağlanır. İki elektrot arasındaki potansiyel farkın oluşturulmasıyla pozitif yüklü gaz iyonları hedefe (katot) doğru çekilirken elektronlar taban malzeme (anot) doğru çekilir. Harekete geçirilmiş parçacıklar diğer atomlarla çarpışarak daha fazla iyon oluşumunu sağlar.



**Şekil 3.** Sıçratma işleminin şematik gösterimi (Biswas 2017)

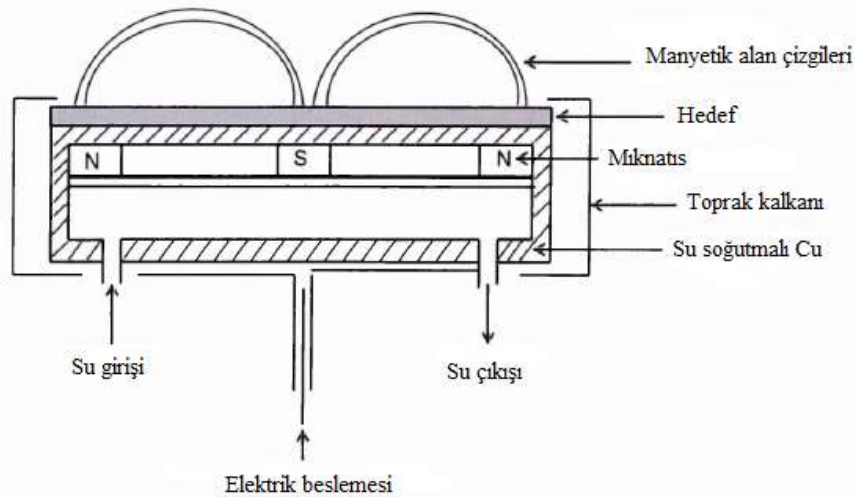
Bir iyon hedefle çarpıştığında iyonun kinetik enerjisi hedefin atomuna aktarılır. Yüzeydeki birincil çarpışmanın oluşturduğu hedef içindeki çarpışmalar serisi çarpan iyonların enerjisine bağlı olarak yüzeyden bir atomun sıçratılmasına neden olur. Gelen iyonların enerjisi yeterli ise atomik bağlar kopar ve atomlar yüzeyden dışarı atılır. Sıçratma işleminin yararlı bir parametresi, gelen iyon başına sıçratılan atomların (veya moleküllerin) sayısı olarak tanımlanan sıçratma verimidir. Sıçratma verimi, gelen ve hedef atomların kütleleri, hedef malzemenin yüzey bağlama enerjisi ve gelen atomların / iyonların enerjisi gibi çeşitli parametrelere bağlıdır (Depla vd 1991). Ayrıca bombardıman partikülünün geliş açısına da duyarlıdır. Katoda, yani hedefe yeterince yüksek negatif voltaj uygulanarak, pozitif yüklü iyonlar plazmadan hedefe doğru çekilir. İyonlar elektrik alanında enerji kazanır ve hedefi sıçratmayı başlatmak için yeterli enerjiyle bombardıman eder. Bu nedenle, gelen iyonların enerjisi hedefe uygulanan gerilime bağlıdır. Sonuç olarak, hedefe uygulanan voltaj dolaylı olarak sıçratma verimini etkiler.

Sıçratma işlemi, enerjik parçacıklarla bombardıman yoluyla bir hedef malzemeden yüzey atomlarının fırlatılmasını içerir bu sayede püskürtülen atomlar herhangi bir kirlilik olmaksızın ince bir film oluşturmak için taban malzeme yüzeyi üzerinde yoğunlaşır. Bu işlem

düşük sıçratma ve biriktirme oranları, düşük plazma iyonizasyon verimliliği ile sınırlıdır. Bu sınırlamaları azaltmak için manyetik alan ve dengesiz manyetik alan sıçratma geliştirilmiştir (Gissler vd 1994).

### **Manyetik alanda sıçratma**

Manyetik alanda sıçratmada iyonizasyon verimliliğini artırarak elektronları hedef bölgeye sınırlamak için hedefin arkasına kalıcı mıknatısların yerleştirildiği gelişmiş bir sıçratma işlemidir. Manyetik alanda sıçratma işlemi, çeşitli endüstriyel uygulamalar için sert, aşınmaya dayanıklı, düşük sürtünmeli ve korozyona dirençli kaplamaları biriktirmek için kullanılır (Rossnagel vd 1995). Manyetik alanda sıçratma işleminde, sıçratılan türler (nötr ve iyonlar), 2-30eV arasındaki kinetik enerjilerle taban malzemeye ulaşır, bu da filmlerin düzgün ve uyumlu büyümesine yol açan yoğunlaştırıcı parçacıklarda yüksek yüzey hareketliliğe sebep olur. Bir manyetik sıçratmada manyetik alan hedefe paralel olarak ve elektrik alanı hedefe dik olarak uygulanır. Bu da elektronların  $E \times B$  yönünde yönelmesi ile sonuçlanır. İkincil elektronların hedeften kapalı  $E \times B$  sürüklenme yolunda yakalanması iyonlaştırıcı elektron-atom çarpışma olasılıklarını artırır. Bu ise hedefe yönelik iyon bombardımanını artırır ve daha düşük basınçlarda sıçratılan atomların daha yüksek birikim hızlarına yol açar. Düzlemsel mıknatıslar, silindirik mıknatıslardan daha popülerdir çünkü düzlemsel bir hedef üretmek, herhangi bir malzemenin silindirik bir hedefinden daha kolaydır. Bir manyetik alanda sıçratmada plazmasında, ortalama elektron enerjileri 1-10eV arasındadır. (Rossnagel vd 1995).



**Şekil 4.** Basit bir manyetik alan sıçratma kaynağının şeması (Swann 1998)

Düzlemsel mıknatıslarda (Şekil 4), maksimum iyonlaşma, manyetik alanın hedefe paralel olduğu ve bu bölgenin elektronların yerleştirilme olasılığının en yüksek olduğu hedefin belirli kısımlarında meydana gelir. İyonizasyonların birçoğu hedef yarıçapının yaklaşık yarısında meydana gelir. Buda püskürtmenin daha baskın olduğu yarıçaptır (Rossnagel vd 1995).

Temel sıçratma işlemi sırasında hedef katot önünde bulunan plazma içerisindeki enerjik iyonlar ile bombardımana tutulur. Sıçrayan hedef atomları taban yüzeyi üzerinde yoğunlaştırılarak kaplama oluşturulur. Temel sıçratma işleminde düşük biriktirme hızı, plazmada düşük iyonizasyon verimliliği ve yüksek taban malzeme ısınmalarına sebebiyet verir. Bu nedenle manyetik alanda sıçratma ve dengesiz manyetik sıçratmanın geliştirilmesiyle aşılmıştır. Mıknatıslar hedef yüzeyine paralel olarak konumlandırılır ve ikincil elektronları hedef yakınında bölgelerde sınırlandırılır. Mıknatısların konumları ise bir kutup hedefin merkezi eksenine ve ikinci kutup hedefin dış kenarı yerleştirilir ve hedef etrafında bir mıknatıs halkası elde edilir. İyonlaştırıcı elektronların çarpışma olasılığının artmasıyla iyonizasyon verimi ile plazma yoğunluğuna sebep olur. Hedeflerin iyon bombardımanında artışa yol açarak daha yüksek sıçratma hızları ve dolayısıyla taban malzemede daha yüksek birikme oranları sağlar (Kelly ve Arnell 2000).

En yaygın kullanılan, uygun maliyetli, esnek ve basit PVD tekniklerinden biri manyetik alanda sıçratmadır. Bu yöntem, bir anot (taban malzeme) ve bir katot (hedef) arasında oluşturulan plazmaya sahiptir. Argon tipik çalışma gazı olarak tanımlanır. Argon atomlarının küçük bir kısmı plazmada iyonize olur ve büyük negatif potansiyel tarafından katoda doğru hızlandırılır. Argon iyonları ve hedef atomlar arasındaki momentum transferi, hedef içinde bir dizi çarpışmaya ve hedef malzemenin fiziksel olarak sıçratılmasına neden olur. Sıçratılan türler arasında hedef atomlar, hedef içindeki püskürtülmüş argon atomları, yansıyan argon atomları, hedef iyonlar, küme iyonları ve ikincil elektronlar bulunur (Musil 1998); Yükün boşalmasını sürdürmesi ve sıçratmanın gerçekleşmesi için hedeften ikincil elektronları sağlayan iyonize olmuş argon atomları gerekir. Hedefteki negatif voltaj elektronların sıçratıldığında hedeften uzağa doğru hızlanmasına neden olur. İyonları oluşturmaya devam etmek ve sıçratma işlemi sürdürülmek amacıyla hedef bölgedeki elektronları yakalayan bir manyetik alan oluşumu için manyetik alanda sıçratma kullanılır (Arnell ve Kelly 1997).

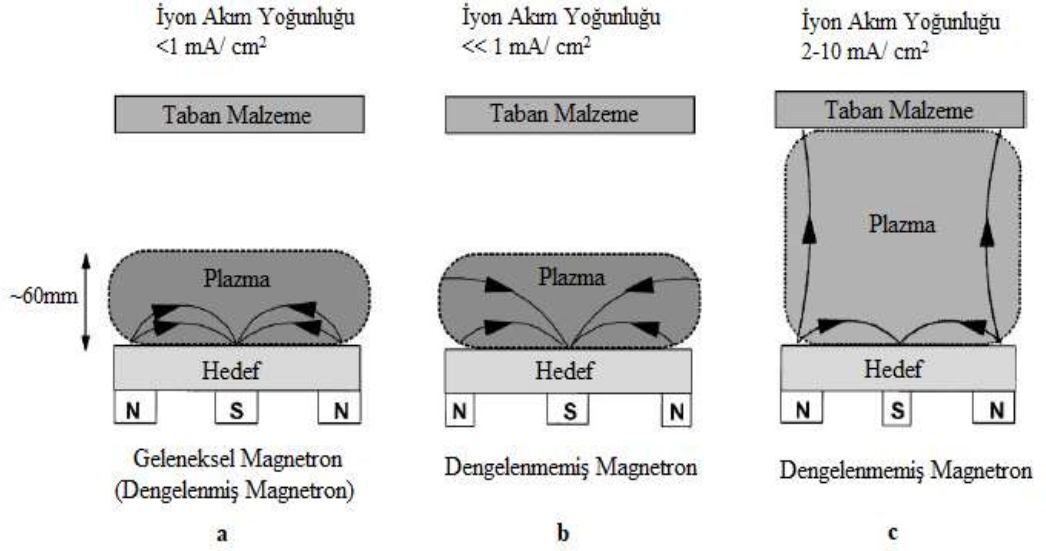
Manyetik alanda sıçratma düşük basınç ortamında, reaktif/ reaktif olmayan ortam şartlarında katı yüzeylerden atom veya molekülleri sıçratma prosesidir. Mıknatısları katotta konumlandırarak oluşturulan manyetik alan ile yüksek saflıkta film, yüksek biriktirme hızı, düşük çalışma basıncı, metal, alaşım veya bileşiği sıçratma kolaylığı, yüksek adezyon, ısıya hassas yüzeylerin kaplanması elde edilir. Bu özelliklerin termal buharlaştırma ve elektron ışınli buharlaştırma vakumlu kaplama yöntemleri ile oluşturulması zordur. Vakum odası içindeki manyetik ve elektrik alan sınırlamasının yönü ve daha sonra mıknatısların konfigürasyonuna bağlı olan elektron sapma hareketini ayarlanabilir. Temel olarak, manyetik ve elektrik alanlar katot yüzeyinde elektron sapmalarının  $E \times B$ 'nin kendi kapalı döngüsü boyunca akacağı şekilde

yapılandırıldılar (Arnell ve Kelly 1997). Yakalanan elektronların sapma hareketi, yalnızca katot bölgesinin yörüngesine yakın olan bölgede kontrol edilir. Her ikialandabu bölgede daha güçlü ve bu alandan daha uzak mesafede nispeten zayıftır. Bu nedenle hem manyetik hem de elektrik alanlar elektronların çarpışmalara katılmasına ve ardından vakum içinde sürdürülecek olan etkili sıçratmaya yardımcı olur. Bu şekilde, iyonizasyon verimliliği artırılır.

Özetle manyetik düzenleme, merkezi hedef eksenine dik olan bir merkezi manyetik kutup ve hedefin dış kenarlarının altındaki manyetik halkalardan oluşur. Düzenleme, hedef bölgede iyonlaşma veriminin artmasına ve yoğun plazma oluşumuna yol açarak temel sıçratma işlemine kıyasla daha yüksek püskürtme ve birikme oranlarına yol açar. Ayrıca, artan iyonizasyon verimliliği aynı zamanda düşük basınçlarda ve düşük voltajlarda çalışmaya izin verir. Bununla birlikte, geleneksel manyetik sıçratmadaki plazma bölgesi, hedef yüzeyden çok az uzanır ve bu plazma bölgesinin ötesine yerleştirilen taban malzemeler düşük iyonizasyona ve düşük iyon akımı yoğunluklarına tabi tutulur (Gissler vd 1994). Sonuç olarak, iyonlaşmayı artırmak için yüksek negatif gerimeler gerekir. Ayrıca, negatif sapmadaki artışın bir sonucu olarak kusurların varlığı ve artan kaplama stresi nedeniyle kaplama özellikleri bozulur. Bu nedenle, büyük veya karmaşık bileşenler üzerinde aşırı baskı oluşturmadan yoğun ve tek tip kaplamaların çökertilmesi zorlaşır. Sonuç olarak, biriktirme sırasında stresle ilgili sorunlarla mücadele etmek için dengesiz manyetik alanda sıçratma geliştirilmiştir.

### ***Dengeli ve dengesiz manyetik alanda sıçratma***

Manyetik alan şekli bir manyetik alanda sıçratma prosesi tasarımında önemli bir noktadır. Bir manyetik alanda sıçratma manyetik alan konfigürasyonu, plazma parametrelerini etkiler ve bu da biriktirme oranlarını etkiler. Temel mıknatıs konfigürasyonunun kullanılması, işlem sırasında bazı önemli dezavantajları ortaya çıkarmıştır; bunlardan biri katot ve taban malzeme arasında zayıf plazma yoğunluğudur. Buda elektronların proses ortamından kaçmasına sebep olur. Window ve arkadaşları tarafından manyetik alanı dengesizleştirmek yani iç mıknatıs dış mıknatıstan (b) daha güçlü veya dış mıknatıs iç mıknatıstan (c) daha güçlü yaparak ve hedefin yakınında plazma sınırlamasını etkili bir şekilde kırma ve onu taban malzemeye doğru yönlendirme önerildi. Dengeli ve dengesiz manyetik alan yöntemleri arasındaki en büyük fark katot etrafında manyetik alan çizgileri ile oluşturulan kapalı tuzaktır. Dengesiz manyetik alan da elektron hareketi hedef yüzeye diktir ve hedefe yakın bölgelere çok kolay ulaşır. Dengeli manyetik alan konfigürasyonunda elektronun taban malzemeye ulaşması için birkaç manyetik alan çizgisini aşması gerekir (Monaghan ve Arnell 1992; Kelly 1994; Arnell ve Kelly 1997).



**Şekil 5.** Geleneksel ve dengersiz manyetik alanda sıçratmada gözlemlenen plazmaların şematik gösterimi (Kelly 1999)

Geleneksel bir manyetik alan ile dengersiz manyetik alan arasındaki tasarım farklılıkları çok azdır. Ancak, iki tip manyetik alanda sıçratma arasındaki performans farkı oldukça çoktur. Geleneksel bir manyetik sıçratmada plazma, hedef bölgesinde yoğunlaşmıştır. Yoğun plazma alanı hedefin yüzeyinden yaklaşık 60 mm de oluşur. Bualandataban malzemede büyütülen filmler yüksek iyon bombardımanına uğrarlar. Bu alan içinde olmayan taban malzemeler düşük plazma yoğunluğu içerisinde olacaktır ve tabakaya çekilen iyon akımı filmin özelliklerini değiştirmekte yetersiz kalacaktır. Bombardıman iyonlarının enerjisi ise taban malzemeye uygulanan negatif voltajın artırılmasıyla artar. Bununla birlikte bu filmde kusurlara ve artan film gerilimine yol açabilir, genel film özelliklerine zarar verebilir. Geleneksel mıknatıslar kullanılarak büyük veya karmaşık parçalar üzerinde tam yoğun filmlerin biriktirilme işlemi oldukça zordur. Düşük iç gerilmeli yoğun filmleri biriktirmek için düşük enerjili iyonların yüksek akışı tercih edilir. Bu ise, dengersiz manyetik alanda sıçratma ile kolaylıkla sağlanır (Monaghan ve Arnell 1992; Kelly 1994; Arnell ve Kelly 1997).

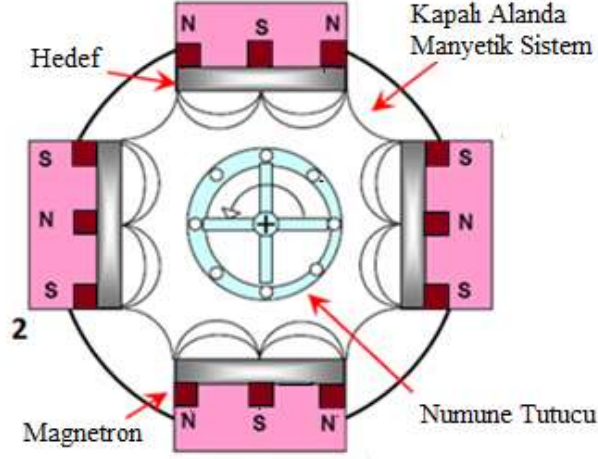
Dengesiz bir mıknatıs konfigürasyonunda, dış taraftaki mıknatıslar merkezde bulunanlara göre daha güçlüdür. Bu durumda tüm alan çizgileri manyetik alanda sıçratma da merkez ve dış kutup arasında kalmaz taban malzemeye doğru yönlenir ve ikincil elektronlar bu alan çizgilerini takip eder. Plazma sadece hedefe yakın kalmaz taban malzemeye doğru yönelmektedir. Temel püskürtme kaynağına oranla dengersiz manyetik alanda sıçratmada yüksek miktarda atom akışı sağlayan etkili bir iyon kaynağıdır. Taban malzemeye çekilen iyon akımı hedefe uygulanan akımla doğru orantılıdır ve dolayısıyla biriktirme hızı hedef akım ile doğru orantılıdır. Mıknatısların konfigürasyonu merkezde bulunan köşelerde bulunanlara göre güçlendirildiği durumlarda (b) alan çizgileri bölme duvarlarına doğru yönlenir ve taban

bölgesinde plazma yoğunluğu düşüktür. Taban bölgesindeki düşük iyon akımları nedeniyle kullanımı yaygın değildir (Arnell ve Kelly 1997).

### ***Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma (CFUBMS)***

Kapalı alan dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma (CFUBMS-Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering) nanoyapılı seramik/kompozit yapıya sahip tek/çok tabakalı ince filmlerin büyütülmesinde en çok tercih edilen Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) tekniklerinden biridir. Bu yöntem ile büyütülen kaplamaların mekanik-tribolojik-mikro-nanoyapısal özellikleri; kaplamanın kompozisyonu, mikro yapısı ve morfolojisi ile ilişkilidir ve bu özellikler kapalı alan manyetik alanda sıçratma proses parametrelerinin seviyelerindeki değişikliklere bağlı kontrol edilebilmektedir (Kelly ve Arnell 2000). UBMS sistemi, geleneksel manyetik alanda püskürtmeye göre önemli avantajlar sağlar. Bununla birlikte, tek bir UBMS konfigürasyonu kullanmak, karmaşık bileşenleri standart biriktirme oranlarında kaplamak için yeterince verimli değildi. Bu, kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratmanın (CFUBMS) geliştirilmesine yol açtı, burada zıt kutuplara sahip çoklu UBMS konfigürasyonları Şekil 6 'da gösterildiği gibi birbirine zıt olacak şekilde düzenlenmiştir. Bu düzenleme, (CFUBMS konfigürasyonu) taban malzemeyi çevreleyen manyetik alan bağlantısının oluşmasına ve böylece oda duvarlarında elektron kaybını azaltmasına yol açtı. Sonuç olarak, iyon akımı yoğunlukları etkili bir şekilde arttı böylece plazma bölgesini güçlendirdi ve yüksek birikme oranı elde edildi (Kelly ve Arnell 2000).

Dengesiz manyetik alanların sağladığı faydalara rağmen, karmaşık kaplamaları tek bir kaynaktan kabul edilebilir oranlarda homojen bir şekilde kaplamak zor olması sebebiyle çoklu mıknatıs sistemine geçilmiştir. Çoklu mıknatıs sistemlerinde mıknatısların dizilimlerinde bitişik mıknatısların kutupları aynı olacak şekilde yerleştirilirse aynalı, zıt kutuplar yerleştirilirse kapalı alan oluşturulur. Aynalı konfigürasyonda alan çizgileri hazne duvarlarına doğru yönelir ve alan çizgilerini takip eden ikinci elektronlar kaybolur bunun sonucu olarak düşük plazma yoğunluğu elde edilir. Kapalı alan konfigürasyonunda alan çizgileri mıknatıslar arasında bağlanır bu da hazne duvarlarındaki kayıpları düşürerek yoğun plazma oluşturur. Aynı koşullar altında kapalı alan, aynalı veya tek dengesiz mıknatıs konfigürasyonlarından 2-3 kat fazla iyon -atom oranına sahiptir. Kapalı alan sistemleri, herhangi bir çift sayıda mıknatıs kullanılarak yapılandırılabilir. Birden fazla mıknatısın dönen bir taban malzeme tutucusu ile birlikte kullanılması, bileşen hedeflerden bileşik filmlerin ve ayrıca temel veya bileşik hedeflerden oluşan farklı fazların çok katmanlı filmlerinin reaktif sıçratma ile biriktirilmesine izin verir. Böyle bir sistem tarafından sağlanan esneklik, çeşitli uygulamalar için gelişmiş ince filmlerin biriktirilmesini sağlar (Kelly 1994; Arnell ve Kelly 1997).



**Şekil 6.** Kapalı alan manyetik alan sıçratma sisteminin manyetik alan tasarımı (Teer 1991)

Teer Coatings Ltd. tarafından 1990 lı yıllarda CFUBMS sisteminin patentli tasarımını geliştirmişlerdir (Şekil 6). Geliştirilen sistemlerde dönen taban malzeme tutucu çift sayıda dikey olarak karşılıklı yerleştirilmiş mıknatıslar ile çevrelenir. Bitişik olan mıknatıslar zıt manyetik kutuplara sahiptir ve alan çizgileri kapalıdır. Böylelikle yüksek iyon akımları taban malzemeye taşınabilir. Kapalı manyetik alan geometrisinde temel amaç kaplama biriktirilmesi sırasında taban malzemesi yakınında iyonlaşmayı arttırmaktır (Kelly ve Arnell 2000). Değişen mıknatısların, manyetik alan kalkanının plazmayı bölme duvarlarını kaybetmeden bölme hacmi olduğu biçimde düzenlenmiştir. Bu geometrinin en büyük avantajı, plazma yoğunluğunun odanın merkezinde toplanabilmesidir, bu da iyonizasyon verimliliğini artırır ve odanın merkezine yerleştirilen taban malzemeye iyon akışını artır.

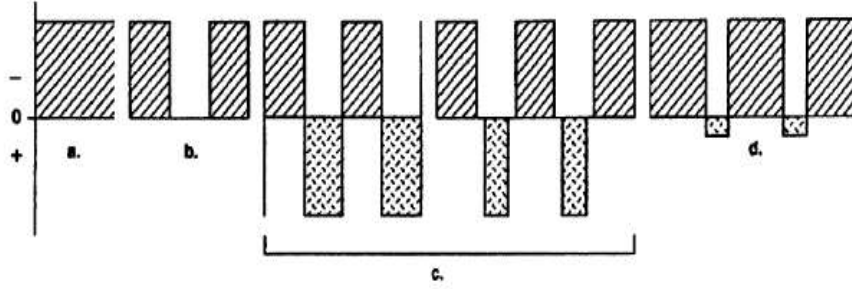
#### **Pulsed- DC+ HiPIMS Hibrit Sisteminin Manyetik alanda Sıçratma Tekniğinde Kullanımı**

DC, RF, darbeli DC ve HiPIMS manyetik alanda sıçratma yöntemlerinde kullanılan güç kaynaklardır.

##### ***Darbeli manyetik alanda sıçratma***

DC manyetik alan sıçratma tabakalı filmlerin biriktirilmesi için kullanılan yaygın bir tekniktir. Hedef zehirlenmesi (ark oluşumuna sebebiyet verir) ve taban malzemeye yakın alanlarda düşük plazma yoğunluğu sıçratma problemlerine yol açar. DC sıçratma esnasında ark oluşumu ciddi bir problemdir çünkü büyüyen filmin yapısını, kompozisyonunu ve özelliklerini etkileyebilir ve ilaveten güç kaynağında da hasara yol açabilir. Geliştirilen darbeli manyetik sıçratma prosesi DC sıçratma ile çalışırken karşılaşılan birçok sorunun üstesinden gelerek ortaya çıkan filmdeki kusurların sayısını aza indirmektedir. Darbeli manyetik sıçratma, hedef voltajın bir "darbe açma süresi- pulse-on " ve "darbe kapatma süresi- puls-off " olacak şekilde

darbelenmesini içerir (Barshilia ve Rajam 2006). Darbe süresi sırasında, sıçratma voltajı, geleneksel DC sıçratmada olduğu gibi hedefe uygulanır. Darbe kapatma süresi sırasında, voltaj ya (a) kapatılır (tek kutuplu), ya (c) aynı büyüklükteki pozitif bir voltaja (simetrik bipolar) döndürülür veya (d) daha küçük bir pozitif değere (asimetrik bipolar) çevrilir (Şekil 7) (Mattox 1988).



**Şekil 7.** a) sürekli DC, b) tek kutuplu darbeli DC, c) için DC voltaj dalga formları bipolar darbeli DC, d) asimetrik bipolar darbeli DC (Mattox 1988).

Plazma içerisinde bulunan elektronların iyonlardan daha yüksek hareketliliği vardır. Yüklü alanları tamamen dağıtmak ve ark oluşmasını engellemek için genellikle hedef voltajı negatif çalışma voltajının %10 ile %20'si arasında tersine çevirmesiyle sağlanır (hedef voltaj ise tam tersine çevrilmediğinden, bu mod en doğru şekilde asimetrik bipolar darbeli DC olarak uygulanır). Ek olarak ters voltaj kaplamanın birikme hızında önemli bir etki gösterir. Gerçekte, diğer tüm parametreleri sabit tutarken ters voltajı normal çalışma voltajının %10'undan %20'sine çıkarmak biriktirme oranında neredeyse %50'lik bir artışa neden olur. Ayrıca, puls-on, puls-off zamanı oranı değiştirilebilir. Görev döngüsü terimi, darbe frekansı tarafından belirlenen toplam döngü süresine darbe süresinin oranını ifade eder (Barshilia ve Rajam 2006).

Darbe süresi sırasında yalıtım malzemesi üzerinde oluşan yükün arklanma meydana gelmeyecek şekilde boşalmasına izin verilir. Ek olarak darbe, darbenin başlangıcında etkin bir şekilde daha yüksek bir voltajda olduğu için yalıtım malzemesinin tercihli olarak püskürtülmesi ile sonuçlanır böylece hedef zehirlenmeyi azaltır veya ortadan kaldırır. Bu proses önemli derecede ticari açıdan tercih edilmiş ve yeni güç kaynakları ve darbe birimlerinin geliştirilmesini sağlamıştır. Darbeleme metal ve alaşımlardan çok katmanlı ve kademeli yapılarla sert ve dekoratif kaplamalar oluşturmak için kullanılmaktadır. (Lin vd 2008).

Darbeli sıçratma prosesi çift mıknatıslar ile oluşturulan sistemlerinde gelişmesini sağlamıştır. Çift mıknatıs sisteminde her iki mıknatısa da aynı darbe birimine bağlanır ve bu proses çift kutuplu darbeli sıçratma şeklinde tanımlanır. Mıknatısların her biri dönüşümlü şekilde bir anot ve bir katot görevi yapar. Bu şekilde çalışarak anot ve katot yüzeylerinin zehirlenmesi önlenir ve çok uzun vadeli işlem kararlılığı sağlanır. Bu işlemlerin endüstriyel

uygulama alanları mimari veya otomotiv camı ve polimer gibi taban malzeme üzerine yüksek kaliteye sahip optik filmlerin biriktirilmesini sağlar (Yeh vd 2008; Martin 2010).

### ***Yüksek Güçlü Impulse Manyetik Alan Sıçratma (HiPIMS)***

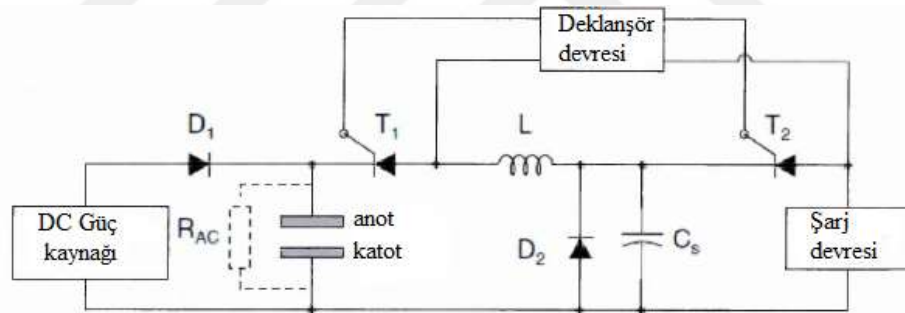
PVD tekniğinin ana avantajlarından bazıları, biriktirme sıcaklığının düşürülebilmesi ve biriktirme akışının taban malzemenin belirli alanlarına yönlendirilebilmesidir. Yoğun plazma elde etmek için yüksek güç yoğunluklarında ve daha yüksek basınçta çalışmak gerekir, ancak maksimum güçler çarpan iyonlar nedeniyle hedef üzerinde termal etkilere sebep olur. Bu sorun hedefe kısa yüksek güç darbeleri tatbik edilmesiyle ortadan kaldırılabilir. Çok daha iyi kaplama kalitesi için artan taleple birlikte var olan PVD tekniklerinde gelişmeler sürekli devam etmektedir. High Power Impulse Manyetik sıçratma (HiPIMS), kaplama endüstrilerinin taleplerini karşılama potansiyeline sahip gelişmekte olan düşük görev çevrimlerinde manyetik alan sıçratma hedefine kısa yüksek güçte darbelerin uygulandığı bir PVD tekniğidir.

DC manyetik alanda sıçratma yöntemi kaplama biriktirme için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat katotların aşırı ısınmasını ve erimesini önlemek için bu sistemlerin düşük güçte çalıştırılması gerekir. Ancak darbeli DC kullanılarak daha yüksek bir hedef güç yoğunluğu elde edilebilir. HiPIMS çok yüksek pik hedef gücüne sahip darbeli bir sıçratma yöntemidir. Bu darbeli manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak 100- 500 kW aralığında pik gücü ile kararlı yüksek güç deşarjları elde edilir. Çok kısa darbelerde yüksek güç kaynağı metal iyonlarının oluşumunu artırır ve düşük ortalama güç hedeflerin erimesini önler. Daha yüksek iyonizasyonla biriktirilen kaplamalar geleneksel manyetik alanda sıçratma ile karşılaştırıldığında daha yoğundur. Yüksek iyon / nötr oranı, tekniğe daha fazla fayda sağlar. İyonların yörüngeleri harici bir elektrik ve manyetik alan ile kontrol altına almak mümkündür. Bu nedenle, HiPIMS işlemi sırasında daha yüksek iyonizasyon avantajından yararlanılarak anizotropik birikim akışı nedeniyle homojen kaplamalar, geleneksel püskürtmeli biriktirme ile elde edilemeyen karmaşık şekilli alt tabakalar üzerinde üretilir. HiPIMS sistemleriyle yoğun mikro yapı, küçük tane boyutu, düşük yüzey pürüzlülüğü, yüksek sertlik, mükemmel adezyon, mükemmel aşınma ve korozyon direnci sağlanır. Ek olarak, HiPIMS ile kaplanmış kaplamalar damlacıkla ilgili kusurlar içermez. Hedefin erimesi ile damlacıklar oluşur ve kaplamalarda kusurlara sebep olur. HiPIMS, damlacık oluşumunu engelleyen daha düşük ortalama güç kullanmaktadır. HiPIMS plazma kaplamaları oluşturmadan önce taban malzemesinde ön işlem yapmak için de kullanılabilir. Bu ön işlem adımı, kaplamanın taban malzemeye yapışmasını artırır. Böylece kaplamaların mekanik özellikleri geliştirilir (Sarakinis vd 2010; Raman 2016).

HiPIMS yüksek güç darbelerinin süresi yüzlerce mikrosaniyedir. Hedefe birkaç Hz ile birkaç kHz arasında değişen frekanslar tatbik edilmektedir. Kısa yüksek güçlü darbeler

esnasında hedef yüzeyinde yüksek plazma elektron yoğunluklarına sahip alan oluşur. Hedefe yüzeyine yakın yüksek elektron yoğunlukları sıçratılmış mazlemenin iyonlaşma miktarını artırır. HiPIMS tekniği kullanılarak büyütülen filmler daha yoğun, daha pürüzsüzdür ve doğru akım manyetik alan sıçratma ile biriktirilen filmlere göre taban malzeme ile adezyonu yüksektir. HiPIMS plazmadaki iyonlaşma derecesi, DCMS dan çok daha yüksektir. Fakat düşük görev döngüsü ve yüksek pik gücüne sahip HiPMS düşük kaplama oranı çarpıcı dezavantajdır (DeKoven vd 2003; Helmersson vd 2006).

HiPIMS yönteminde taban malzemeye iyon akışındaki artış yüzey hareketliliğini artırır ve buna bağlı olarak kolon içi ve kolonlar arası gözeneklilik azalır. HiPIMS tekniğini kullanarak karmaşık şekillere, yüksek en-boy oranına, çukurlara sahip taban malzemeler üzerinde kaplama elde edilebilir. HiPIMS yöntemi ile fazlar uyarılabilir ve ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri iyileştirilebilir. Kaplama malzemesi HiPIMS yönteminde taban malzemesi yüzeyinde istenen bölgelerine yönlendirilebilir. Ayrıca polimerler gibi ısıya hassas taban malzemeler üzerine kaplamalarda DCMS tekniği ile genellikle sorunlar ortaya çıkmıştır. HiPIMS birim biriktirme hızı başına daha düşük termal akı üretir bu sebeple ısıya hasas taban malzemeler üzerinde sorun olmaksızın kaplamalar oluşturulabilir (DeKoven vd 2003).

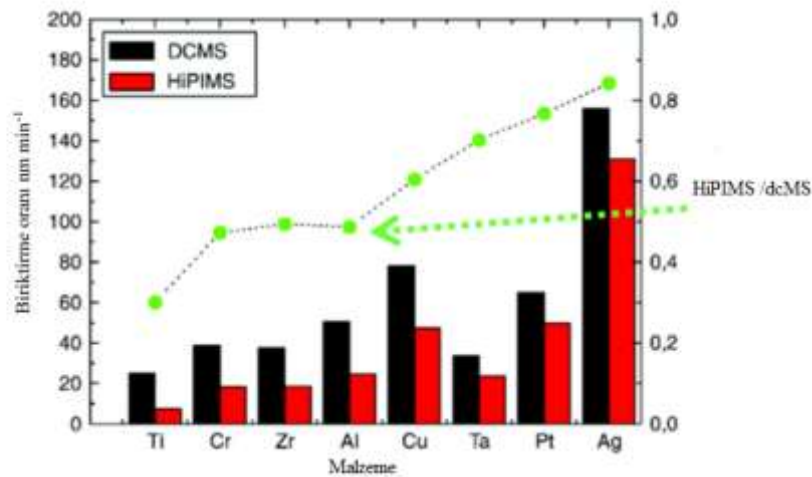


**Şekil 8.** HiPIMS puls üreticisi temsil eden bir elektrik devre şeması (Helmersson vd 2006)

HiPIMS diğer manyetik alanda sıçratma tekniklerine kıyasla taban malzemeye çok daha yüksek bir iyon akımı yoğunluğu sağlayan ve çok daha yüksek tepe hedef güç yoğunluğu kullanan bir darbe güç teknolojisidir. Darbelerin görev döngüsü azaltılarak hedefe uygulanan güç yoğunluğu artırılır. HiPIMS güç kaynağı Şekil 8’de görüldüğü üzere bir darbe birimiyle koordineli bir DC güç kaynağından oluşmaktadır. Darbe birimi bir şarj devresi ve bir tetikleme devresinin bir kombinasyonu şeklindedir. Kondansatör sırayla şarj ve tetikleme devresi ile bir tristör anahtarı ile şarj edilmekte ve boşaltılmaktadır. Yüksek kaliteli kaplamaların kararlı bir işlem ve biriktirilmesi için arksız çalışmanın gerekli olduğu iyi bilinmektedir. Genellikle HiPIMS yönteminde biriktirme oranı aynı ortalama güçte geleneksel DC manyetik alanda sıçratma ile kıyaslandığında (Şekil 9) daha düşüktür. Daha düşük birikim oranının en önemli nedeni hedefe yakın püskürtülen malzemede yeni üretilen metal iyonlarının bir kısmının katot

potansiyeli ile hedef yüzeye geri çekilmesidir. Hedefe geri dönen metal iyonları, 'kendi kendine püskürtme' (hedef malzemenin hedef malzeme iyonları tarafından püskürtülmesi) adı verilen püskürtmeye neden olur (Helmersson vd 2006; Gudmundsson vd 2012).

Birçok önemli film özelliğine sahip olmasına rağmen HiPIMS kaplama oranları aynı ortalama güç için DCMS yöntemine göre daha düşüktür. Kaplama oranları sıçratma oranlarına bağlıdır. Sıçratma oranları hedefteki iyon akımı yoğunluğuna ve hedef malzeme, bombardıman türü ve bombardıman iyon enerjisi tarafından belirlenen sıçratma verimine bağlıdır. DCMS' deki kaplama oranlarının hedefe uygulanan güçle doğru orantılı olduğu bulunmuştur. HiPIMS rejiminde, birim güç başına biriktirme hızı azalırken, uygulanan güçle birlikte mutlak biriktirme hızı neredeyse doğrusal olarak artar. V. Kouznetsov vd HiPIMS birikim oranlarının DCMS'den %80 daha düşük olduğunu göstermiştir (Kouznetsov vd 1999). HiPIMS'teki düşük biriktirme oranlarının birkaç nedeni vardır. Bunlar geri dönüş etkisi, verim etkisi, iyon parçacıkları etkisi, manyetik dengesizlik ve güdüm etkisidir (Lattemann vd 2010).



**Şekil 9.** Farklı hedef malzemelerine göre dsMS ve HiPIMS için biriktirme oranlarının değişimi (Gudmundsson vd 2012).

Daha düşük kaplama oranlarının birkaç nedeni vardır, geri dönüş etkisi diğer etkilere kıyasla en önemli ve belirgin olarak kabul edilir. HiPIMS yönteminde hedefin önünde oluşan yoğun miktarda plazma sebebiyle sıçratılan atomların büyük bir bölümü iyonize edilir. Bu oluşan iyonların bir miktarı akımlarla birlikte hedefe geri döner ve kendi kendine sıçrama meydana gelir. Sıçratılan malzemeler hedefe yakın iyonize olur ve hedefe uygulanan negatif potansiyel plazmaya kadar ulaşır. Bu sebeple metal iyonlarının birçoğu katot potansiyeli ile hedef yüzeye geri çekilir (Anders 2010).

Verim etkisi ise çalışma voltajındaki artış aynı ortalama gücü korumak için ortalama akımın düşmesine sebep olur. Eşit ortalama güçte DCMS ve HiPIMS kaplama oranları sıçratma verimlerinin voltaj ile tam olarak orantılıysa aynı olabilir. Verim ise gerilim ile doğrusal

olmayan bir ilişkiye sahiptir. HiPIMS darbeleri DCMS kıyasla daha yüksek voltajlar kullanır. Budan dolayı HiPIMS kaplama hızında daha büyük bir azalma meydana gelir. Bunun nedeni sıçratma veriminin gelen iyonların enerjisi ile doğrusal olarak ölçeklenmemesidir (Raman 2016).

İyon parçacıkları etkisi, sıçratma verimi çoğunlukla hedef malzeme ile ilgilidir. Argon iyonu sıçraması ve kendi kendine iyon sıçratma %10-15 faktörü ile kapalı olduğu görülmektedir. HiPIMS yönteminde argon sıçratmadan kendi kendine sıçratmaya geçtiğinde bu etki çok daha belirginleşmektedir. Bu nedenle kendi kendine püskürtme modunda kaplama oranları düşer. Magnetik dengesizlik ve güdüm etkisi, dengesiz mıknatısların söz konusu olduğunda alanlar hedefin çok ötesine uzanır ve plazmanın kaçmasına ve film büyümesine yardımcı olur. HiPIMS yönteminde manyetik alan dağılımını yüksek boşluk veya sürüklenme akımları etkilemektedir. Bu ise yerel plazma yoğunluğunu, iyonizasyon olasılığını, geri dönüş olasılığını ve malzemenin hedeften taban malzemeye plazma yönlendirilmesini etkilemektedir. Harici manyetik alanlar ile plazma akışını yeniden yönlendirilebilir ve gelişmiş lokalize birikme hızlarına sebep olabilir. HiPIMS birikimindeki genel azalma, yukarıda belirtilen tüm faktörlerin bir kombinasyonudur. Tüm bu etkiler HiPIMS yönteminde birbirleriyle ilişkilidir ve plazma parametreleri ile güçlü bir etkiye sahiptir (Anders 2008; Raman 2016).

Geleneksel olarak kullanılan DC-sıçratma ile hedeflerdeki akım yoğunluğu 1-10 mA/cm<sup>2</sup> aralığında olurken, zayıf ve kuvvetli mıknatıs düzenlemesine sahip olan CFUBMS sisteminde bu akım yoğunluğu değeri 10 mA/cm<sup>2</sup>'nin üzerine çıkabilmektedir. Diğer taraftan; darbeli güç (pulsed-DC) yöntemi ile hedefteki akım yoğunluğu 100 mA/cm<sup>2</sup> değerine ulaşmaktadır. HiPIMS güç kaynaklarının kullanılması ile de hedef akım yoğunluğunun 1000 mA/cm<sup>2</sup> olacağı öngörülen bu özellikle düşük iletken özellikli hedeflerden yüksek enerji yoğunluklu iyonların sıçratılmasının gerçekleştirilebilmesi mümkün olacaktır (Clarke vd 2009). CFUBMS PVD sistemi; fonksiyonel özelliklerine ait avantajları göz önünde bulundurulduğunda; hedeflere ve taban malzemeye uygulanacak pulsed-DC ve hedeflere uygulanacak Pulsed-DC ve HiPIMS güç kaynaklarının hibrit kullanımıyla beraber plazma yoğunluğu ve iyonların kinetik enerjilerinde olağanüstü bir yükselme ortaya koyularak; yüksek sıçratma oranıyla yoğun bir mikro yapı (ultra-yüksek sertlikler ve yeterli sevide adezyon ile) ve tercihli büyümeği kontrol etmenin teknolojik reçetesini ortaya koymak mümkün olacaktır.

## MATERYAL ve YÖNTEM

### Materyal

TiBCN esaslı Zr ve Nb ilaveli ince film kaplamalar ve TiBN:La-hBN ince film kaplamalar silikon, cam ve 4140 ıslah çelik üzerine kaplandı. İnce filmlerin mikro analizleri için silikon ve cam taban malzeme üzerine kaplanmış numuneler kullanılırken mekanik ve tribolojik özelliklerin belirlenmesi için 4140 ıslah çeliği taban malzemesi üzerine kaplanan numuneler kullanıldı. Tablo 2 de kimyasal kompozisyonu verilen 4140 ıslah çeliği sünekliği fazla olan parçalarda ve özellikle dişli yapımında kullanılmaktadır. Çalışma kapsamında kullanmak için Şekil 10 da görüldüğü gibi 4140 ıslah çeliğinden  $\Phi 35 \times 3.5$  mm ölçüsünde iki yüzey taşlanmış disk malzeme temin edildi.

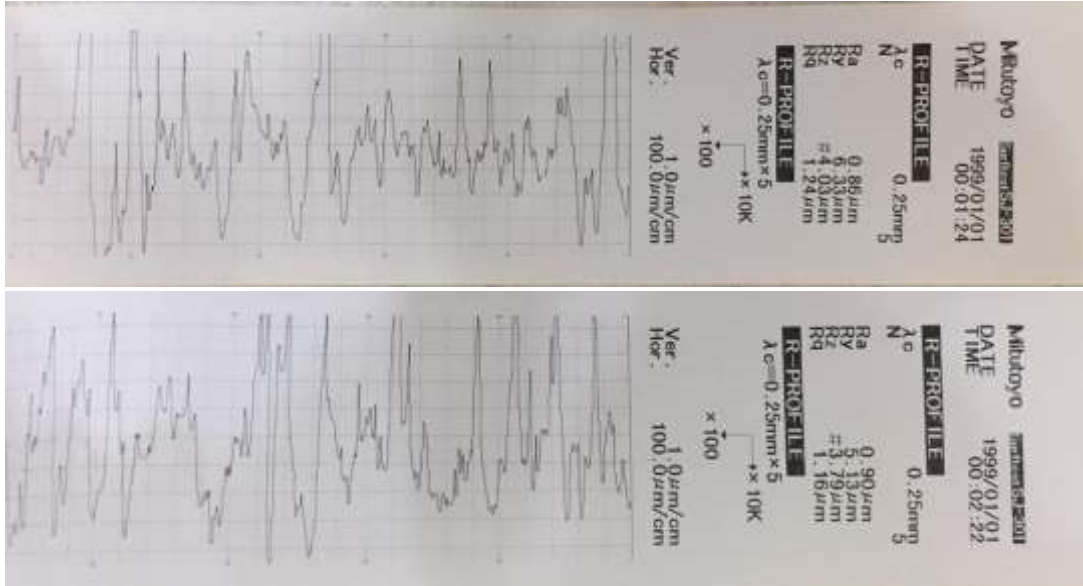


**Şekil 10.** 4140 Islah Çeliği Disk malzeme

TiBCN esaslı Zr ve Nb ilaveli ince film kaplamaların ve TiBN:La-hBN incefilm kaplamaların kaplamasında kullanılan taban 4140 taban malzemesi sırasıyla 80 ve 120 mesh SiC zımparalar ile ardından keçe parlatılmıştır ( $R_a \approx 1 \mu\text{m}$ , Şekil 11). Etil alkol ve triklorür etilen ile ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Ardından %5 lik nital çözeltisi içerisinde dağlanmıştır.

**Tablo 2.** 4140 çeliğinin (%wt) kimyasal bileşimleri

| Taban<br>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 | $\leq 0,035$ | $\leq 0,04$ |

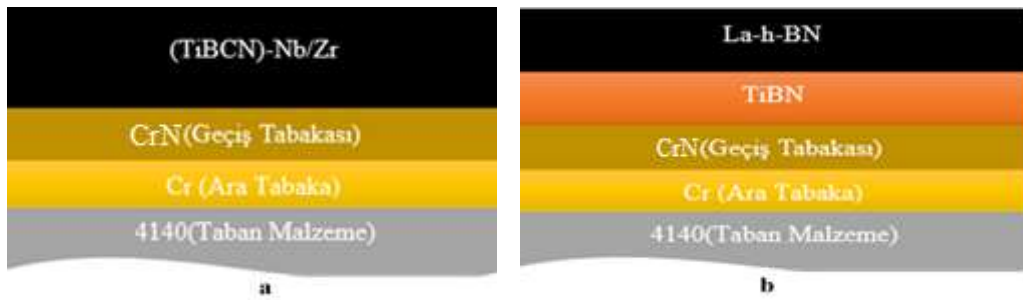


Şekil 11. Metalografik olarak hazırlanmış taban malzeme (4140) yüzey pürüzlülük grafiği

### Kaplama Sistemi ve Proses Şartları

**TiBCN esaslı Zr ve Nb ilaveli ince film kaplamaların ve TiBN:La-hBN kaplamaların sentezlenmesi**

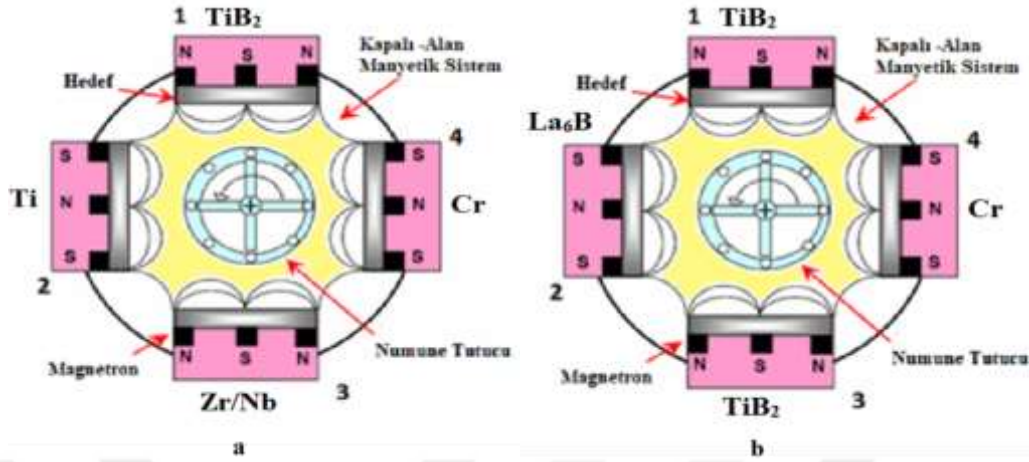
TiBCN esaslı Nb ve Zr katkılı ve TiBN:La-hBN kaplamalar için yapılan literatür araştırmaları sonucu ön görülen proses parametreleri Tablo 3 ve 4'te verilmiştir. Kaplama işlemi Şekil 13' te şematik olarak gösterilen, Teer Coating Ltd. tarafından üretilmiş Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma Sistemi (CFUBMS) ile gerçekleştirilmiştir. TiBCN:Nb/ Zr ve TiBN:La-hBN kaplamalar Taguchi L<sub>9</sub> (3<sup>3</sup>) deney tasarımı kullanılarak toplamda 24 kaplama yapılarak sentezlendi ve öngörülen yapısal – mekanik – tribolojik özellikler için ilk bulgular irdelendi.



Şekil 12. TiBCN:Nb/ Zr Kaplamalarının öngörülen mimari yapısı **b.** TiBN:La-hBN Kaplamalarının öngörülen mimari yapısı

Şekil 12.a' da mimari yapısı verilen TiBCN:Nb kaplamanın sentezlenmesinde kullanılan proses parametreleri; TiBCN:Zr 'un sentezlenmesinde kullanılan proses parametreleri ile aynı olmak üzere, Tablo 3.' te verilmiştir. Öngörülen kaplamanın mimari yapısı Şekil 12.a' da gösterilmektedir.

Şekil 12.b' de mimari yapısı verilen TiBN:La-hBN kaplamaların sentezlenmesinde kullanılan proses parametreleri; Tablo 4'de verilmiştir. Öngörülen kaplamanın mimari yapısı Şekil 12.b' de gösterilmektedir.



**Şekil 13.** CFUMS sisteminin şematik gösterimi (mıknatısların/ hedeflerin yerleşim düzen şematik gösterimi) (Teer 1991)

Bu çalışma kapsamında kullanılan CFUBMS PVD sistemi; hedeflere ve taban malzemeye uygulanacak pulsed-DC ve hedeflere uygulanacak Pulsed-DC ve HiPIMS güç kaynakları hibrit şekilde kullanılmıştır. Karşılıklı olarak yerleştirilen  $TiB_2$  ve Zr/ Nb hedeflere HiPIMS güç kaynakları entegre edilmiş. Diğer iki hedefte bulunan Ti ve Cr hedeflerde Pulsed-DC uygulanmıştır. İlk olarak sentezlenecek TiBCN:Nb/Zr kaplamaların literatürden HiPIMS prosesinde etkin olan kaplama parametreleri dikkate alınarak Tablo 3' teki deney tasarımı öngörülmüştür. Literatürden TiCN ve TiBN ince film kaplamaların özelliklerini (yapısal-mekanik) en çok etkileyen parametrelerin azot oranı ve taban gerilimi olduğu belirlenmiştir. İlgili tüm proses parametreleri Tablo 3'te verilmiştir. Şekil 14'te kaplama prosesinde kullanılan CFUBMS sistemi ve sisteme entegre edilen HiPIMS güç kaynağı görülmektedir. Proses esnasında HiPIMS PC laptop tarafından kontrol edilirken, gerçek zamanlı HiPIMS tarafında hedef malzemelere (Zr/Nb,  $TiB_2$ ) uygulanan gerilim voltaj değerleri osiloskop ekranından izlenmektedir. In-situ voltaj-akım değişiminin oldukça kararlılığı olduğu gözlenmiştir. Bu da plazma yoğunluğu ve kararlılığı açısından önemlidir.

Sonraki aşmada karşılıklı olarak yerleştirilen  $TiB_2$  hedeflere HiPIMS güç kaynakları entegre edilmiştir. Diğer iki hedefte bulunan  $LaB_6$  ve Cr hedeflerde Pulsed-DC uygulanmıştır. İlk olarak sentezlenecek TiBN:La-hBN kaplamaların literatürden HiPIMS prosesinde etkin olan kaplama parametreleri dikkate alınarak Tablo 4 'teki deney tasarımı öngörülmüştür.



**Şekil 14.** CFUBM sistemi ve entegre edilen HiPIMS güç kaynaklarının tüm sistem elemanları ile görünüşü

**Tablo 3.** TiBCN esaslı Nb ve Zr katkılı ince filmlerin sentezlenmesinde kullanılan parametre ve seviyeler ile ilgili Taguchi deney tasarımı (L<sub>9</sub>).

| SEVİYELER                                        |                               |                                      |                                |
|--------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| Değişken Parametreler                            | 1                             | 2                                    | 3                              |
| N <sub>2</sub> miktarı [MKS/sccm]                | 3,5 / 2,5                     | 4,3/ 3                               | 5/ 3,5                         |
| Taban gerilimi (-V)                              | 30                            | 50                                   | 70                             |
| Zr/ Nb Hedef Gerilimi (-V)                       | 600                           | 700                                  | 800                            |
| Sabit Parametreler                               |                               |                                      |                                |
| Frekans (Hz)                                     | 500                           |                                      |                                |
| Çalışma Basıncı (Pa / mTorr)                     | 0,33 / 2,5                    |                                      |                                |
| Duty time (µs)                                   | 90                            |                                      |                                |
| Duty cycle                                       | %4.5                          |                                      |                                |
| TiB <sub>2</sub> hedef gerilimi (-V)             | 800                           |                                      |                                |
| Ti hedef akımı (A)                               | 5                             |                                      |                                |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> miktarı (OEM/sccm) | %60/4 sccm                    |                                      |                                |
| Cr ara tabaka (10dk)                             | Cr: 3A                        |                                      |                                |
| CrN ara tabaka (10dk)                            | Cr: 3A                        | N <sub>2</sub> :20MKS / 14sccm       |                                |
| TiBCN:Nb/Zr (120dk)                              | Ti:5A                         | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :4sccm | N <sub>2</sub> :20MKS / 14sccm |
|                                                  | TiB <sub>2</sub> : -800V      |                                      | Ti:1A                          |
| Deney No (RUN)                                   | N <sub>2</sub> miktarı (sccm) | Taban gerilimi (-V)                  | Nb/Zr Hedef Gerilimi (-V)      |
| 1                                                | 2,5                           | 30                                   | 600                            |
| 2                                                | 2,5                           | 50                                   | 700                            |
| 3                                                | 2,5                           | 70                                   | 800                            |
| 4                                                | 3                             | 30                                   | 700                            |
| 5                                                | 3                             | 50                                   | 800                            |
| 6                                                | 3                             | 70                                   | 600                            |
| 7                                                | 3,5                           | 30                                   | 800                            |
| 8                                                | 3,5                           | 50                                   | 600                            |
| 9                                                | 3,5                           | 70                                   | 700                            |

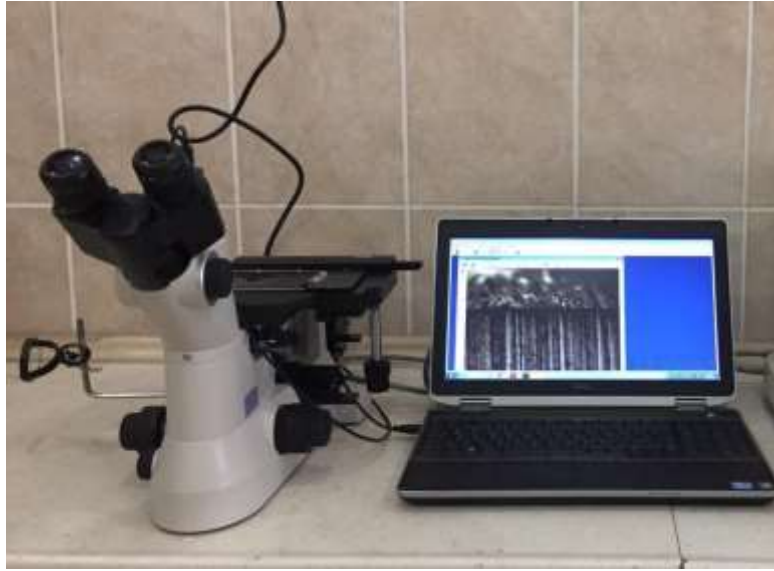
**Tablo 4.** TiBN:La-hBN ince film kaplamaların sentezlenmesinde kullanılan parametre ve seviyeler ile ilgili Taguchi deney tasarımı (L<sub>9</sub>).

| SEVİYELER                            |                              |                                       |                                          |
|--------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|
| Değişken Parametreler                | 1                            | 2                                     | 3                                        |
| N <sub>2</sub> miktarı [MKS]/sccm    | 3,5/2,5                      | 4,3/3                                 | 5/3,5                                    |
| Taban gerilimi (-V)                  | 30                           | 50                                    | 70                                       |
| Frekans (kHz)                        | 150                          |                                       |                                          |
| Duty time (µs)                       | 2                            |                                       |                                          |
| LaB <sub>6</sub> Hedef Akımı (A)     | 2                            | 2,5                                   | 3                                        |
| Sabit Parametreler                   |                              |                                       |                                          |
| Frekans (Hz)                         | 500                          |                                       |                                          |
| Çalışma Basıncı (Pa / mTorr)         | 0,33/2,5                     |                                       |                                          |
| Duty time (µs)                       | 90                           |                                       |                                          |
| Duty cycle                           | %4.5                         |                                       |                                          |
| TiB <sub>2</sub> hedef gerilimi (-V) | 700                          |                                       |                                          |
| Cr ara tabaka                        | Cr: 3A (10dk)                |                                       |                                          |
| CrN ara tabaka                       | Cr:3A                        | N <sub>2</sub> :10MKS / 7 sccm (10dk) |                                          |
| Deney No<br>(RUN)                    | N <sub>2</sub> miktarı [MKS] | Taban gerilimi (-V)                   | LaB <sub>6</sub> Hedef Uygulanan Akım(A) |
| 1                                    | 2,5                          | 30                                    | 2                                        |
| 2                                    | 2,5                          | 50                                    | 2,5                                      |
| 3                                    | 2,5                          | 70                                    | 3                                        |
| 4                                    | 3                            | 30                                    | 2,5                                      |
| 5                                    | 3                            | 50                                    | 3                                        |
| 6                                    | 3                            | 70                                    | 2                                        |
| 7                                    | 3,5                          | 30                                    | 3                                        |
| 8                                    | 3,5                          | 50                                    | 2                                        |
| 9                                    | 3,5                          | 70                                    | 2,5                                      |

## Kaplama Özelliklerinin Analiz Edilmesi

### Mikro-yapısal özelliklerin araştırılması

4140 ıslah çeliği taban malzemelerin yüzeyinin yaklaşık Ra ~ 1 µm olacak şekilde Şekil 15 'deki optik mikroskop ile topografisi kontrol edilmiştir.



**Şekil 15.** Optik mikroskop

Silikon ve cam taban malzemeler yüzeyine biriktirilen TiBCN:Nb/Zr ve TiBN:La-hBN kaplamaların kimyasal kompozisyonunun analizi ve bağ yapısının belirlenmesi için Şekil 16’da verilen XPS (X Işını Fotoelektron Spektroskopisi,) kullanılmıştır. Aynı zamanda kaplama içinde bulunan elementlerin yüzdelik oranını belirlemek için XPS cihazından yararlanılmıştır. Kaplamaların Ti(2p<sub>3/2</sub>), Zr(3p<sub>5/2</sub>), Nb (3d<sub>5/2</sub>), B (1s), N (1s), C (1s), Cr (2p<sub>3/2</sub>) pikleri TiBCN:Nb/Zr filmlerin ve Ti(2p<sub>3/2</sub>), B (1s), N (1s), Cr (2p<sub>3/2</sub>) ve La (3d) pikleri ise TiBN:La-hBN filmlerin kimyasal etkileşimlerini belirlemek için değerlendirilmiştir. XPS ham verileri Specs-Flex markasının 600 w Al K $\alpha$  (1476 eV) anota sahip cihazdan elde edilmiştir. XPS’ ten elde edilen veriler ile Origin programında ham grafik üzerinde Gaussian fonksiyonuyla çoklu eğri uydurma programı sayesinde grafikler şekillendirilmiştir.



**Şekil 16.** X ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

4140 elik taban malzemeler üzerine kaplanacak TiBCN:Nb/Zr ve TiBN:La-hBN filmlerinin XRD lmleri (X ışını kırınım ler, Şekil 6)  $\lambda=1,5405 \text{ }$  dalga boyunda CuK $\alpha$  radyasyon kaynaklı Rigaku-2200D/Max geniş aralıklı difraktometre cihazı (Şekil 17) kullanılarak yapılmış ve XRD dan alınan datalar ile origin programı kullanılarak grafikler oluőturulmuőtur.



**Şekil 17.** X ışını kırınım ler (XRD)

Şekil 18’ de verilen Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ile silikon taban malzeme üzerine kaplanan TiBCN:Nb/Zr ve TiBN:La-hBN filmlerin mikroyapısı ve kalınlığı saptanmıő gerekli yüzeylerden fotoğraflar alınmıőtur.



**Şekil 18.** Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

## Mekanik özelliklerin araştırılması

### Mikrosertlik ölçümleri

4140 çelik malzemeler üzerine biriktirilen TiBCN:Zr/ Nb ve TiBN:La-hBN kaplamaların mikro sertlik değerleri Şekil 19’da gösterilen Buehler Micromet 2001 mikro sertlik cihazıyla belirlenmiştir. Bu cihazda  $172^{\circ} 30'$  tepe açısına sahip Knoop uç kullanılarak mikro sertlik değerleri belirlenmiş ve mikro sertlik ölçümleri 10 gf yükte ve 15s batma süresinde yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucu iz uzun köşegeni  $H_K=14229 \times P/d^2$  ( $H_K$ :Knoop sertlik, P:yük(kg) ve d:ize ait uzun köşegen (mm)) denkleminde yerine yazılarak Knoop sertlik değeri elde edilmiştir. Elde edilen Knoop sertlik değeri  $H_V \approx 0,986 \times H_K$  ( $H_V$ :Vickers sertlik,  $H_K$ : Knoop sertlik) eşitliği kullanılarak Vickers sertlik değerine dönüştürülmüştür. Daha sonra elde edilen Vickers sertlik değeri 0,009807 katsayısı ile çarpılıp sertlik değeri GPa cinsinden belirlenmiştir.



Şekil 19. Mikrosertlik cihazı

### Çizik (Scratch) testi

TiBCN:Zr/Nb ve TiBN:La-hBN filmlerin, kaplama ile taban malzeme ara yüzeyindeki adezyonunu belirlemek için scratch testleri yapılmıştır. Bu testler Şekil 20’de verilen CSM Instruments üretili Revetest test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama ile taban malzeme arasındaki adezyon kritik yük ile tanımlanmakta ilaveten filmin taban malzemedan ayrıldığı yük değeri kritik yük değeri olarak belirlenmektedir. Kritik yük değerini belirlemek için, adezyon testi Rockwell-C elmas tip (tip yarı çapı 200 mikron) uç kullanılmış. 10 mm/dk süre ve 100 N/dk progresif yüklemede gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 20.** Çizik test cihaz

### **Sürtünme-aşınma özelliklerinin araştırılması**

TiBCN:Zr/Nb ve TiBN:La-hBN kaplamaların aşınma deneyleri oda sıcaklığında ve normal atmosfer altında gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde Şekil 21’de verilen CSM yüksek sıcaklık tribo-test cihazı kullanılmıştır. Aşınma deneyleri kayma contağında 6.25 mm çapındaki alümina ( $Al_2O_3$ ) kürelerle gerçekleştirilmiştir. Hız 10 cm/s, yük ise 1 N alınmıştır.



**Şekil 21.** CSM yüksek sıcaklık tribo-test cihazı

### **Tuz sisi korozyon dayanım testi**

Yapılan kaplamalar ve deneyler sonucu optimum parametreler seçilerek dişliler üzerine biriktirilen TiBCN:Zr/Nb ve TiBN:La-hBN kaplamaların korozyon dayanımlarını tuz sisi altında ölçülmüştür. Tuz sisi korozyon dayanımı testi MIL-STD-810G Metot 509.5’de (%5’lik NaCl çözeltisi tarafından oluşturulan tuz sisi) tanımlanan şartlar altında çalışan kabin içerisinde gerçekleştirilmiştir. Tuza maruz kalan kaplanmış numunelerde oluşan fiziksel ve kimyasal değişimler gözlemlenmiştir. Dişliler test cihazına koyulmadan önce temizlenmiştir. 35°C ye

ayarlanmış test cihazında iki saat bekletilmiştir. %5'lik NaCl çözeltisi kullanılarak 24 saat süre ile tuz sisi testi uygulanır. Ardından 24 saat standart ortam sıcaklığında ve %50 bağıl nem değerinden daha düşük nemlilikte kurutulup bekletilir. Çevrim 2 kez uygulanır ve toplamda 96 saatte test bitirilir. Test sonrası malzemeler gözle kontrol edilerek malzeme üzerinde korozyon izi olup olmadığı saptanır. Gerekli olursa parçalar standart ortam sıcaklığındaki (sıcaklığı 38°C'ı geçmeyen) suyla fazla bastırmadan yıkanır ve üzerlerinde kalan tuz birikintileri uzaklaştırılır ve iyice kurulanır.



Şekil 22.Tuz Sisi Korozyon test cihazı

## ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### Mikroyapı Test Bulguları ve Tartışma

#### *TiBCN:Nb Kaplamalar*

Çalışmanın ilk etabında, 4140 çeliği taban malzemeler üzerine TiBCN:Nb filmler kaplanmıştır. Bu kaplamalar Cr-CrN-TiBCN:Nb şeklinde kaplanmıştır. TiBCN:Nb film kaplanmadan önce taban malzemeler üzerine Tablo 3' te öngörülen sabit parametreler kullanılarak Cr ara tabakası (10dk), CrN (10dk) geçiş tabakası kaplanmış ve daha sonra TiBCN:Nb (120dk) tabakası biriktirilmiştir.

Kaplamada kullanılan Cr ara tabakası temelde taban ile film arasındaki adezyonu artırmak için yaygın şekilde kullanılmaktadır (Panich vd 2008; Singh vd 2011; Kim vd 2016; Sasaki ve Takashiri 2016; Biswas vd 2018). Cr en alt tabaka olarak kalıntı gerilmeyi azaltması ve kaplama ile taban ara yüzeyinde bağların mukavemetini artığından kullanımı yaygındır (Wieciński vd 2014).

Cr kaplamaları iyi oksidasyon direncine, oldukça iyi aşınma direncine sahip adezyonu yüksek kaplamalardır (Bayón vd 2009; Polcar vd 2009). Cr geçiş tabakaları kaplamaların yüksek sıcaklıktaki oksidasyon direncini geliştirir. Aynı zamanda sertliği önemli ölçüde artırmaktadır. Cr ara tabakasının sertliği 4.5GPa değerine ulaşmaktadır (Panich vd 2008).

CrN tabakası bir geçiş tabakası olarak kullanılmaktadır. Geçiş metallerin nitrürleri arasında CrN kaplamaları yüksek sertliğe, iyi adezyon ve mükemmel aşınma direncine sahiptir. Bu kaplamalar farklı azot içeriğinde 18-27GPa arası sertliğe, 30-50N arası ise adezyon değerlerine ulaşmaktadır (Shan vd 2014). CrN filmler TiN ile karşılaştırıldığında düşük sürtünme katsayısına, yüksek yüzey sertliğine, yüksek tokluğa sahiptir. (Cremer ve Neuschütz 2001; Pradhan vd 2005)

Cr/CrN geçişli kaplama adezyonu önemli ölçüde artırmaktadır. Adezyon taban pürüzlülüğüne ve ara tabakanın kalınlığına bağlıdır. Bu sebeple Cr/CrN ara tabakasının kalınlığı ve taban pürüzlülüğü kaplamanın adezyonunu etkilemektedir. Ara tabaka kalınlığı pürüzlülükle uyumlu olduğunda adezyon oldukça iyileşmektedir (Bouzakis vd 2010)

Bu sebeplerden dolayı Cr/ CrN ara ve geçiş tabakaları tercih edilmiştir. TiN, kaplamalar zayıf aşınma ve korozyon direnci sebebiyle modern endüstrinin tüm taleplerini karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, sertliği, ısı kararlılığı ve kimyasal kararlılığı arttırmak için üçüncü veya daha fazla metalik olmayan bir eleman eklemek gerekir. Tipik olarak üçlü sert

kaplamalar TiCN ve TiBN filmlerdir. (Bull vd 2003; Polcar vd 2006)

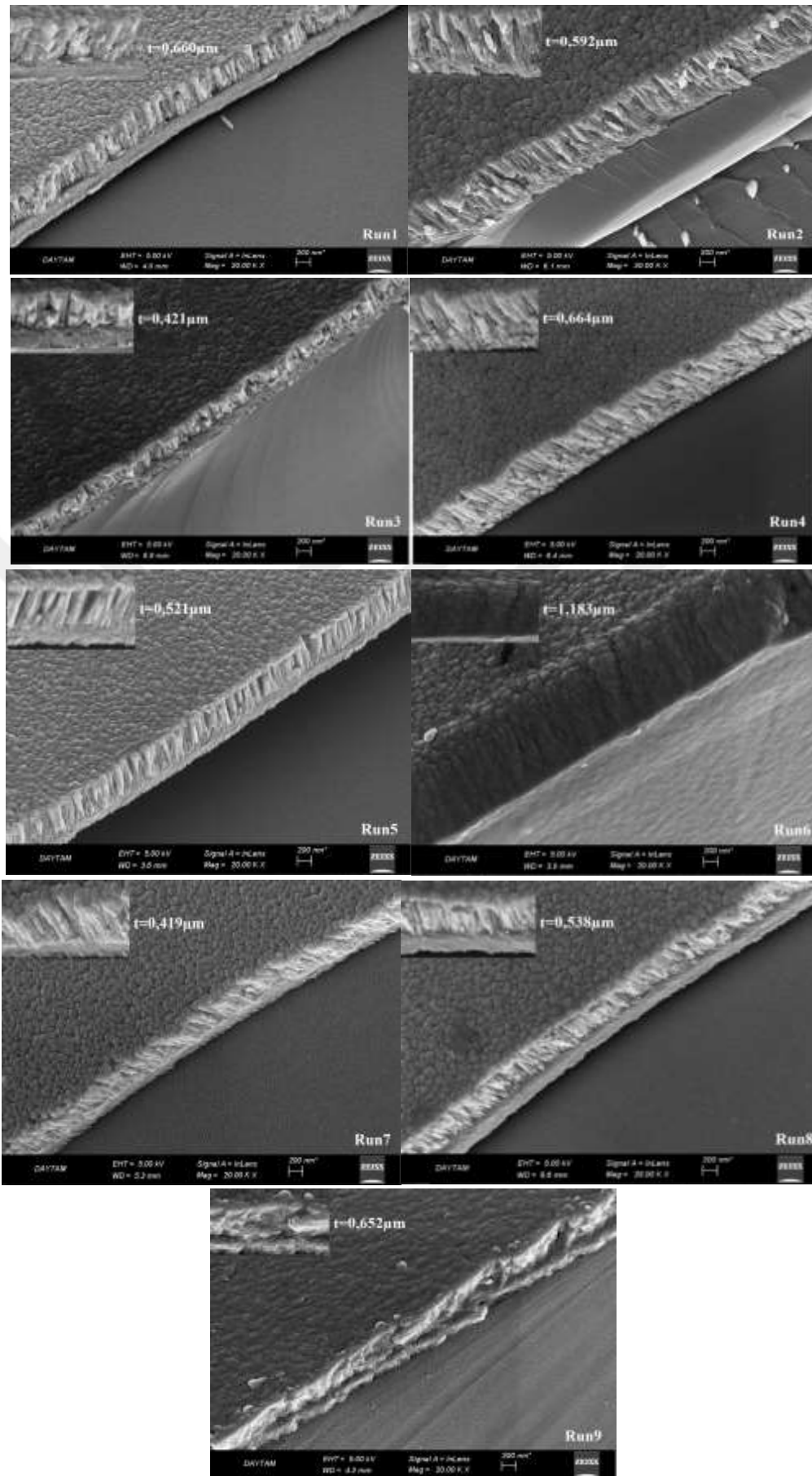
TiBN kaplamalar mükemmel aşınma direncine sahiptir. Aynı zamanda düşük nitrojen oranında iyi adezyona sahiptirler (Han vd 2017). TiBN kaplamalar yüksek sertlik (40GPa-35.7GPa), yüksek termal kararlılık, iyi aşınma ve korozyon direnci, düşük bası iç gerilmeye (1GPa) sahip adezyonu yüksek kaplamalardır. TiBN filmleri 1000°C üzerine kadar termal kararlılık gösterirler. Yüksek sertlikleri iyi aşınma direnci ile ilişkilidir. En yüksek sertlikte en iyi aşınma direnci sağlanır bu düşük iç gerilme ile de ilişkilendirilmektedir (Chaleix ve Machet 1997; Han vd 2017). Tüm kaplamaları amorf matris içine gömülmüş nano ölçüdeki tanelerden oluşmaktadır (Rebholz vd 1999; Mayrhofer vd 2005). Modern endüstride bu sebeplerden dolayı ilgi görmektedir.

TiCN nanokompozit filmler ise amorf matrise sahip sert kaplama materyalleridir. Amorf matris sebebiyle TiN ve TiC filmlerden daha yüksek sertliğe ve daha düşük sürtünmeye sahiptirler (Zhang vd 2010). Bu filmler kimyasal kararlılığa, üstün mekanik ve tribolojik özelliklere, düşük sürtünmeye, yüksek sertliğe, yüksek erime noktası (3050°C), yüksek aşınma ve korozyon direnci, iyi elektrik iletkenliğine sahiptirler (Narasimhan vd 1995; Bull vd 2003; Yang vd 2010). Tüm bu sebepler TiCN ve TiBN kaplamaların seçilmesinde etkili olmuştur.

TiBCN:Nb kaplamaların mikro yapısal karakterizasyonu ve kalınlıklarını belirlemek için SEM çalışmaları gerçekleştirilerek büyütülen bütün filmlerin kolonlu ve yoğun bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan (TiBCN)-Nb filmlerin yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 23'te verilmiştir. Kaplanan TiBCN:Nb filmlerin kaplama kalınlıkları ise Tablo 5' te gösterilmiştir. Yapılan SEM analizlerinde en yüksek kaplama kalınlığı R6 (-70V) kaplama parametrelerinde 1183 nm, en düşük kaplama kalınlığı ise R7(-30V) kaplama parametrelerinde, 418.85nm olarak elde edilmiştir. Kaplamaların özellikleri iyon bombardımanı esnasında uygulanan negatif gerilmeler ile değişiklik göstermektedir. Uygulanan yüksek negatif gerilmeler yüksek bası gerilmelerine sebep olur. Meydana gelen gerilmeler ise mikro yapıyı yoğunlaştırır. Bu gerilme yüksek enerjili atom veya iyonların çapması ile meydana gelmektedir. (Chu vd 2006). İlaveten hedef yüzeyinde oluşan tabakalar (nitrür tabakası) sıçratma oranını azaltmakta ve böylece N<sub>2</sub> miktarındaki artma kaplama kalınlığında azalmaya sebep olmaktadır (Han vd 2003).

**Tablo 5.** TiBCN:Nb kaplamaların kalınlıkları

| Kaplama No            | R1    | R2  | R3    | R4    | R5    | R6   | R7    | R8    | R9  |
|-----------------------|-------|-----|-------|-------|-------|------|-------|-------|-----|
| Kaplama Kalınlığı(nm) | 659,7 | 592 | 421,2 | 663,9 | 521,1 | 1183 | 418,9 | 538,3 | 651 |

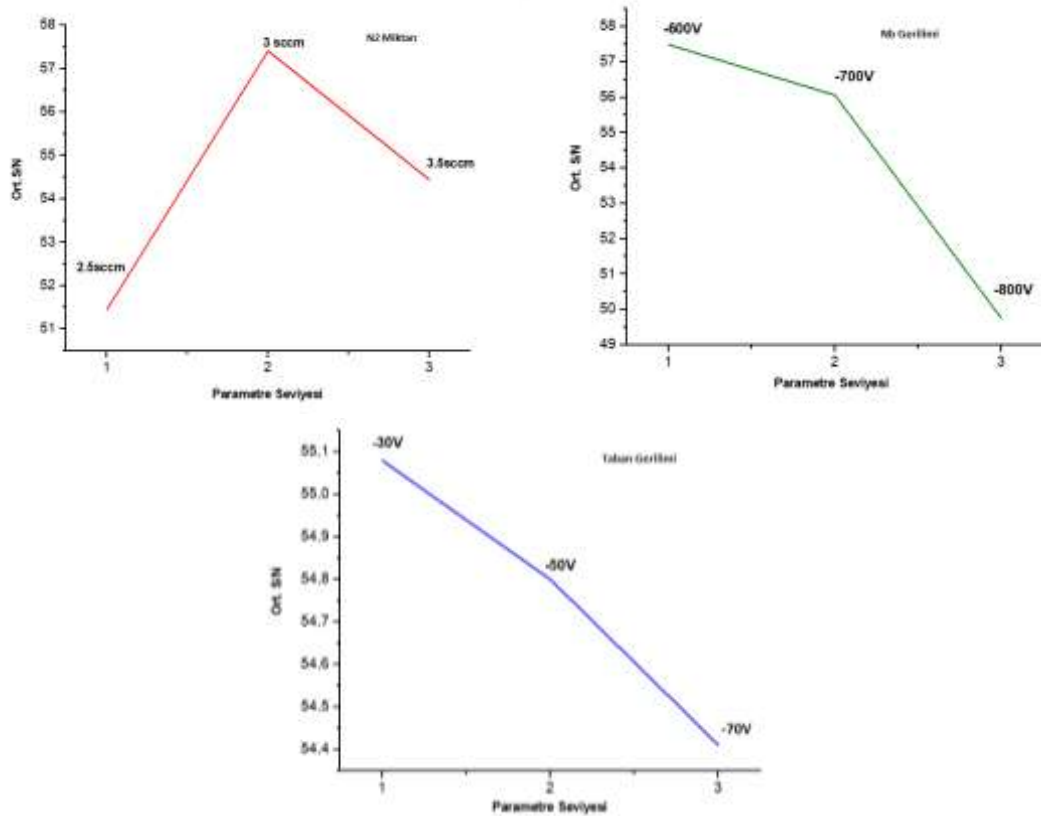


Şekil 23. TiBCN:Nb Kaplamaların SEM görüntüleri

**Tablo 6.** TiBCN:Nb Kaplamaların kaplama kalınlıkları için hesaplanan gürültü oranları

| Kaplama No                   | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5               | R6       | R7         | R8       | R9   |
|------------------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|------------------|----------|------------|----------|------|
| <b>Kaplama Kalınlığı(nm)</b> | 659,7                  | 592      | 421,2               | 663,9    | 521,1            | 1183     | 418,9      | 538,3    | 651  |
| <b>S/N</b>                   | 56,39                  | 55,45    | 42,49               | 56,44    | 54,34            | 61,46    | 52,42      | 54,62    | 56,3 |
| Parametre Seviyesi           | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | Nb Gerilimi (-V) |          |            |          |      |
|                              | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N       | Ort, S/N | Toplam S/N | Ort, S/N |      |
| 1                            | 154,33                 | 51,44    | 165,25              | 55,08    | 172,47           | 57,49    |            |          |      |
| 2                            | 172,24                 | 57,41    | 164,41              | 54,80    | 168,12           | 56,06    |            |          |      |
| 3                            | 163,32                 | 54,44    | 160,23              | 54,41    | 149,25           | 49,75    |            |          |      |

TiBCN:Nb filmler için optimum parametreler Taguchi deney tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Optimum parametreler ve gürültü oranları (S/N) hesaplanmıştır. TiBCN:Nb film kalınlıkları için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Tablo 6’da ve parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 24’te verilmiştir. Film kalınlığı için optimum parametreler “en büyük en iyi” alınmalıdır. S/N değeri  $-10\log(1/y^2)$  formülü ile belirlenmiştir. Şekil 24’te verilen değerler için optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 3 sccm; Nb gerilimi için -600V, taban gerilimi için ise -30V olarak elde edilmiştir.

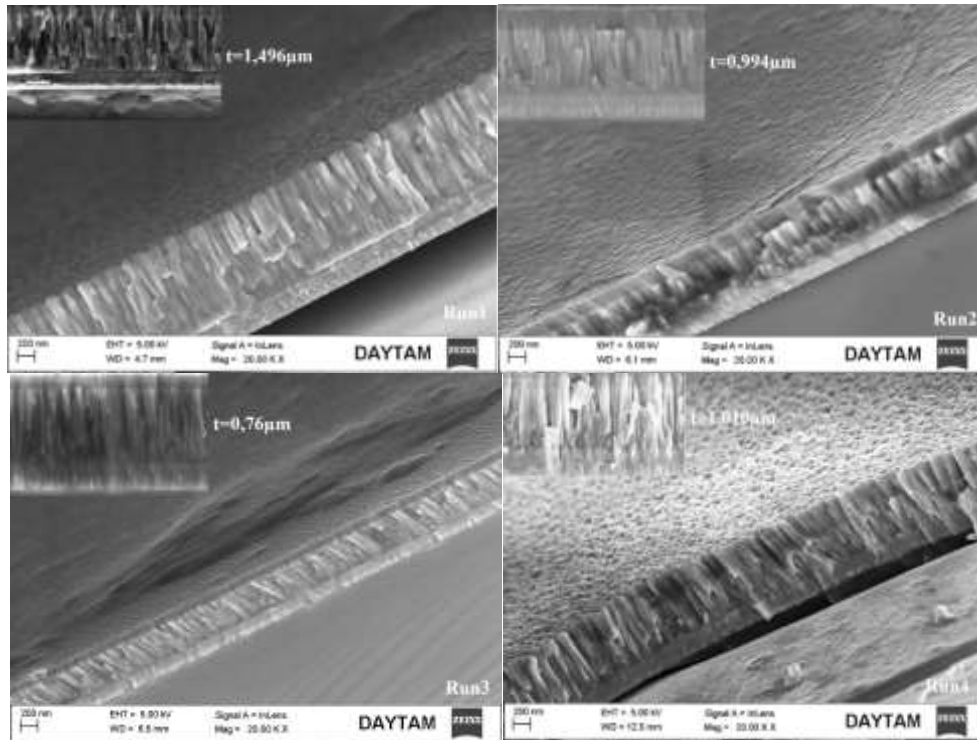
**Şekil 24.** TiBCN:Nb kaplamaların kaplama kalınlıkları için parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği

### TiBCN:Zr Kaplamalar

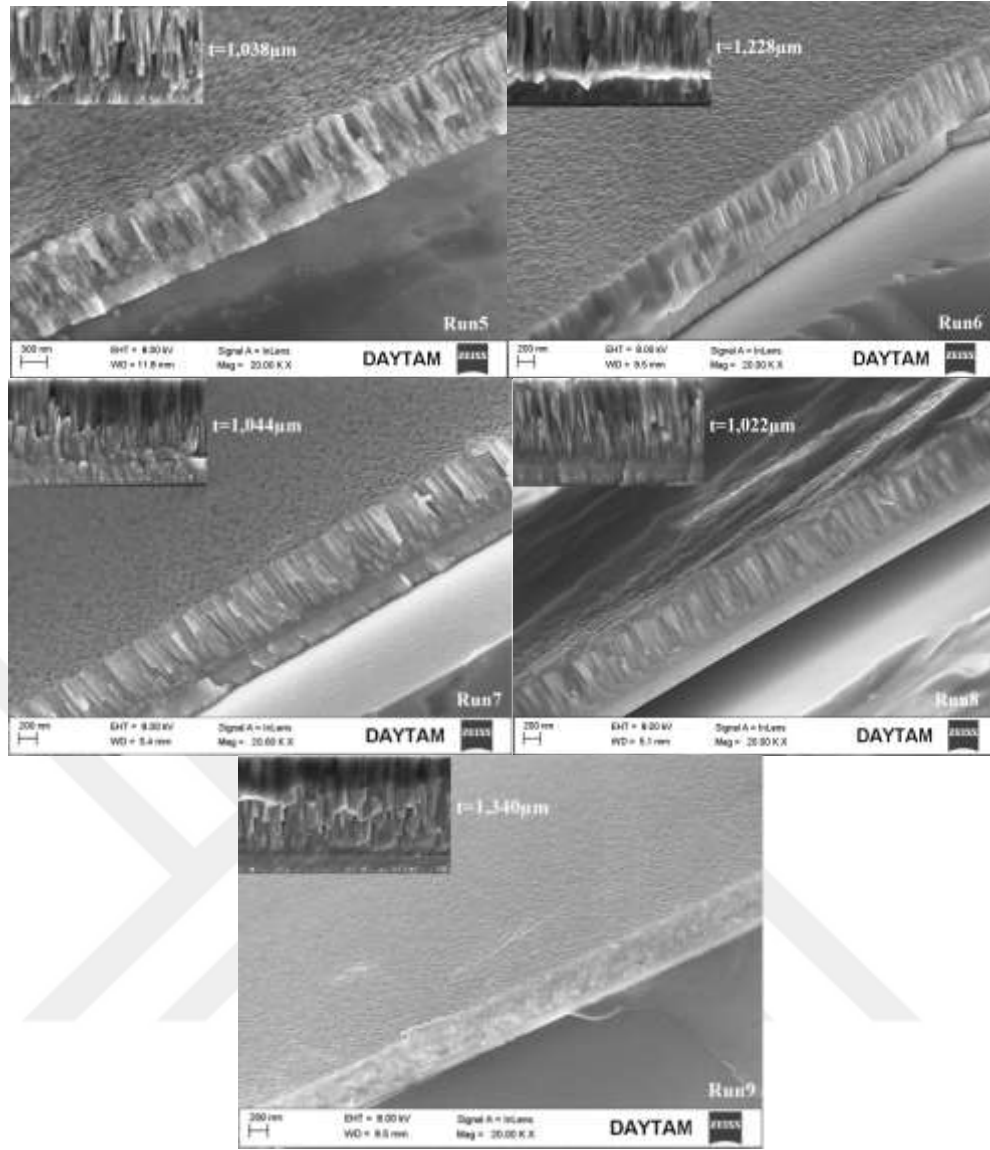
Prosesin ikinci etabında Nb ilaveli kaplamaların biriktirilmesindeki aynı yol izlenmiştir.

4140 çeliği taban malzemeler üzerine TiBCN:Zr filmler kaplanmıştır. Bu kaplamalar Cr-CrN-TiBCN:/Zr şeklinde kaplanmıştır. TiBCN:Zr film kaplanmadan önce taban malzemeler üzerine Tablo 4’te öngörülen sabit parametreler kullanılarak Cr ara tabakası (10dk), CrN (10dk) geçiş tabakası kaplanmış ve daha sonra TiBCN:Zr (120dk) tabakası biriktirilmiştir. Nb katkılı kaplamalar ile Zr katkılı kaplamaların film kalınlıkları karşılaştırıldığında, Zr elementinin eklendiği TiBCN kaplamaların kalınlıklarının daha fazla olduğu görülmektedir. Aynı kaplama parametrelerinin uygulanmış olmasına rağmen “Zr” elementinin “sputtering rate/sıçratma oranı”nın ( $85 \text{ Å/sec}$ ), “Nb” elementinin sıçratma oranından ( $80 \text{ Å/sec}$ ) büyük olmasının kaplama kalınlıklarına ilişkin farkın oluşmasına sebep olduğu gösterilebilir. Şekil 25’te TiBCN:Zr kaplamaların kesit ve yüzey topografilerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan TiBCN:Zr filmlerin kaplama kalınlıkları ise Tablo 7’de gösterilmiştir. Yapılan SEM analizlerinde en yüksek kaplama kalınlığı R1 kaplama parametrelerinde  $1496 \text{ nm}$ , en düşük kaplama kalınlığı ise R3 kaplama parametrelerinde,  $759.2 \text{ nm}$  olarak elde edilmiştir.

Tüm kaplama filmlerinin yoğun bir yapıda ve ince kolonsal büyüme gösterdiği görülmektedir. Adezyonun yükseltilmesi yönünde, taban malzemeler yüzeyine uygulanan Cr+CrN tabakaların çok daha yoğun yapıda oluştuğu ve şekildeki bir büyümenin adezyonu olumlu yönde etkilediği, Adezyon/Scratch testleri ile ortaya konulmuştur (Şekil 58-Şekil 66).



Şekil 25. TiBCN:Zr Kaplamaların SEM görüntüleri



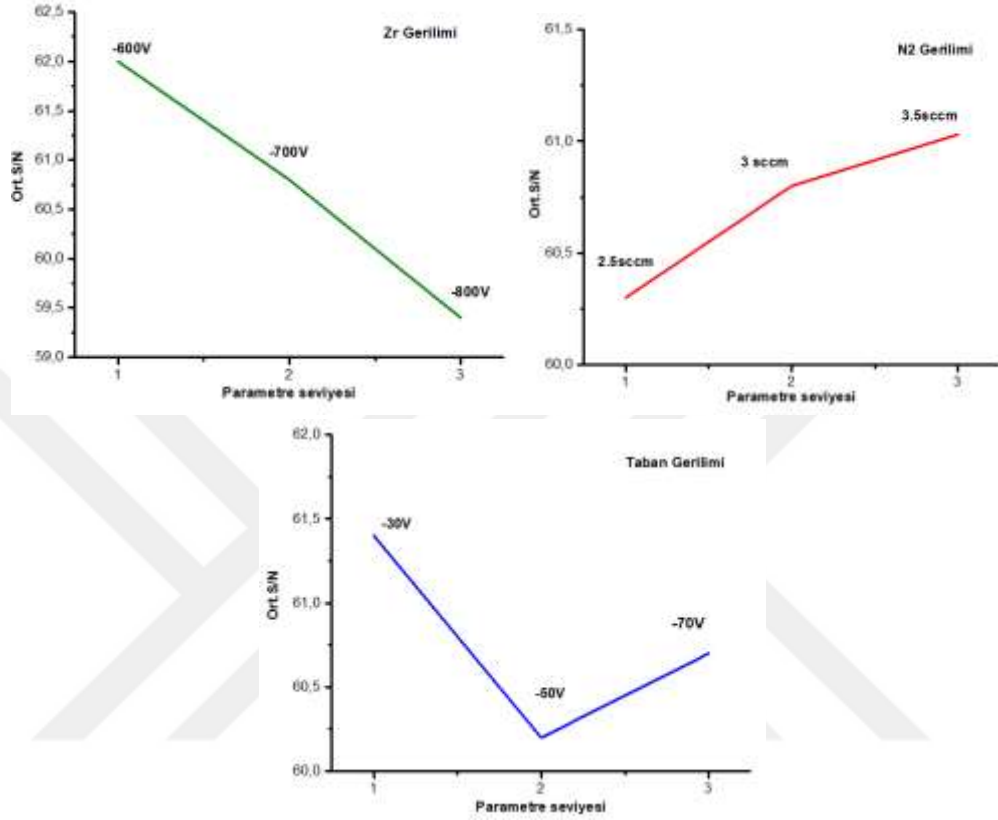
Şekil 25. TiBCN:Zr Kaplamaların SEM görüntüleri (Devamı)

Tablo 7. TiBCN:Zr Kaplamaların kaplama kalınlıkları için hesaplanan gürültü oranları

| Kaplama No                   | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5                              | R6       | R7   | R8    | R9   |
|------------------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|---------------------------------|----------|------|-------|------|
| <b>Kaplama Kalınlığı(nm)</b> | 1496                   | 993,7    | 759,2               | 1010     | 1038                            | 1228     | 1044 | 102,2 | 1340 |
| <b>S/N</b>                   | 63,5                   | 60       | 57,6                | 60,1     | 60,3                            | 62       | 60,4 | 60,2  | 62,5 |
| Parametre Seviyesi           | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | LaB <sub>6</sub> Hedef Akımı(A) |          |      |       |      |
|                              | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N                      | Ort, S/N |      |       |      |
| 1                            | 181,1                  | 60,3     | 184                 | 61,4     | 185,7                           | 62       |      |       |      |
| 2                            | 182,4                  | 60,8     | 180,7               | 60,2     | 182,3                           | 60,8     |      |       |      |
| 3                            | 183,1                  | 61,03    | 182,1               | 60,7     | 178,3                           | 59,4     |      |       |      |

TiBCN:Zr filmlerde optimum parametreler Taguchi deney tasarımı ile tayin edilmiştir. Optimum parametre değerleri ile gürültü oranları (S/N) bulunmuştur. TiBCN:Zr film kalınlıkları için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N

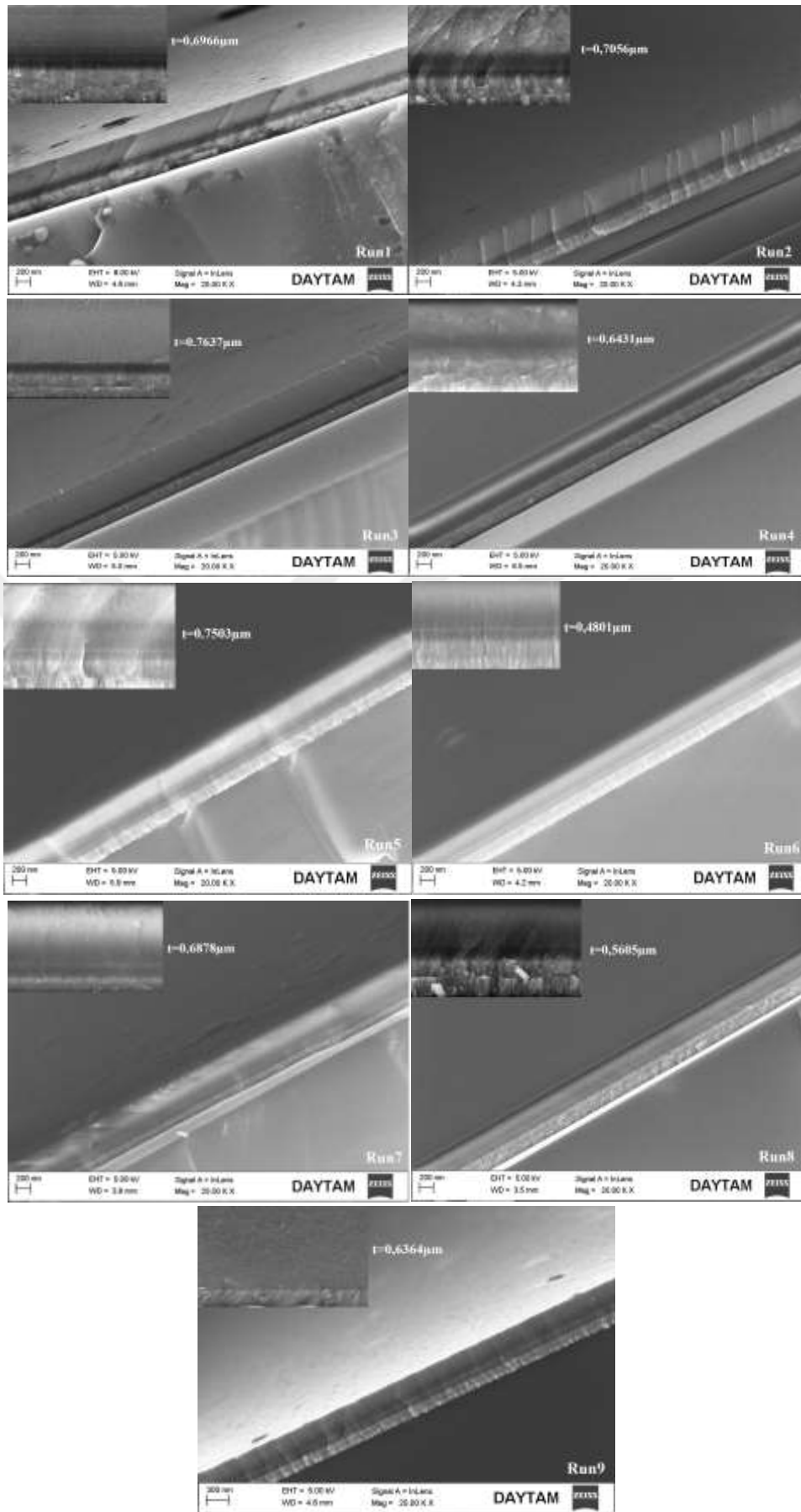
değerleri Tablo 7’ de ve parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 26’da verilmiştir. Film kalınlıklarında optimum parametreler “en büyük en iyi” alınmalıdır. S/N değeri  $-10\log(1/y^2)$  formülü ile belirlenmiştir. Şekil 26’da verilen değerler için optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 3.5 sccm; Zr gerilimi için -600V, taban gerilimi için ise -30V olarak bulunmuştur.



**Şekil 26.** TiBCN:Zr kaplamaların kalınlık değerlerine bağlı olarak değişken parametrelerin parametre seviyesi- ortalama S/N grafiği

### ***TiBN:La-hBN Kaplamalar***

Çalışmanın üçüncü etabında, 4140 çeliği taban malzemeler üzerine TiBN:La-hBN filmler, Cr-CrN-TiBN:La-hBN şeklinde kaplanmıştır. TiBN:La-hBN film kaplanmadan önce taban malzemeler üzerine Tablo 4’te öngörülen sabit parametreler kullanılarak Cr ara tabakası (10dk), CrN (10dk) geçiş tabakası kaplanmış ardından TiBN (30dk) ve en son olarak La-hBN (90dk) tabakası biriktirilmiştir. TiBN:La-hBN kaplamaların mikro yapısal karakterizasyonu ve kalınlıklarını belirlemek için SEM çalışmaları gerçekleştirilerek büyütülen bütün filmlerin kolonlu ve yoğun bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan TiBN:La-hBN filmlerin yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 27’de verilmiştir. Kaplanan TiBN:La-hBN filmlerin kaplama kalınlıkları ise Tablo 8’ de gösterilmiştir. Yapılan SEM analizlerinde en yüksek kaplama kalınlığı R3 kaplama parametrelerinde 764 nm, en düşük kaplama kalınlığı ise R6 kaplama parametrelerinde, 491.3 nm olarak elde edilmiştir.

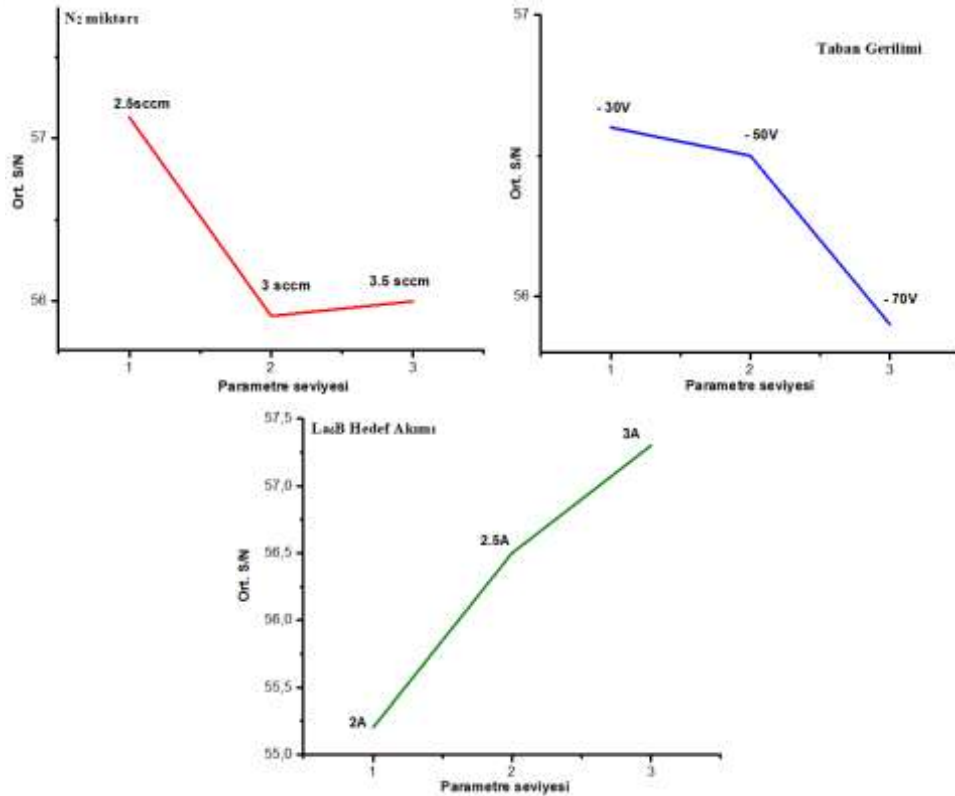


Şekil 27. TiBN:La-hBN Kaplamaların SEM görüntüleri

**Tablo 8.** TiBN:La-hBN Kaplamaların kaplama kalınlıkları için hesaplanan gürültü oranları

| Kaplama No                    | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5                                        | R6       | R7   | R8    | R9    |
|-------------------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|-------------------------------------------|----------|------|-------|-------|
| <b>Kaplama Kalınlığı (nm)</b> | 681                    | 705,6    | 764                 | 663,2    | 750,3                                     | 491,3    | 688  | 560,5 | 636,4 |
| <b>S/N</b>                    | 56,7                   | 57       | 57,7                | 56,43    | 57,50                                     | 53,8     | 56,8 | 55    | 56,1  |
| Parametre Seviyesi            | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | LaB <sub>6</sub> Hedef Uygulanan Akım (A) |          |      |       |       |
|                               | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N                                | Ort, S/N |      |       |       |
| <b>1</b>                      | 171,4                  | 57,13    | 170                 | 56,6     | 165,5                                     | 55,2     |      |       |       |
| <b>2</b>                      | 167,73                 | 55,91    | 169,5               | 56,5     | 169,5                                     | 56,5     |      |       |       |
| <b>3</b>                      | 168                    | 56       | 167,6               | 55,9     | 172                                       | 57,3     |      |       |       |

TiBN:La-hBN filmlerde optimum parametreler Taguchi deney tasarımı ile tayin edilmiştir. Optimum parametreler ve gürültü oranları (S/N) hesaplanmıştır. TiBN:La-hBN film kalınlıkları için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Tablo 8’de ve parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 28’de verilmiştir. Film kalınlıklarında optimum parametreler “en büyük en iyi” alınmalıdır. S/N değeri  $-10\log(1/y^2)$  formülü ile belirlenmiştir. Şekil 28’de verilen değerler için optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 2.5 sccm; LaB<sub>6</sub> hedef akımı için 3A, taban gerilimi için ise -30V olarak bulunmuştur.

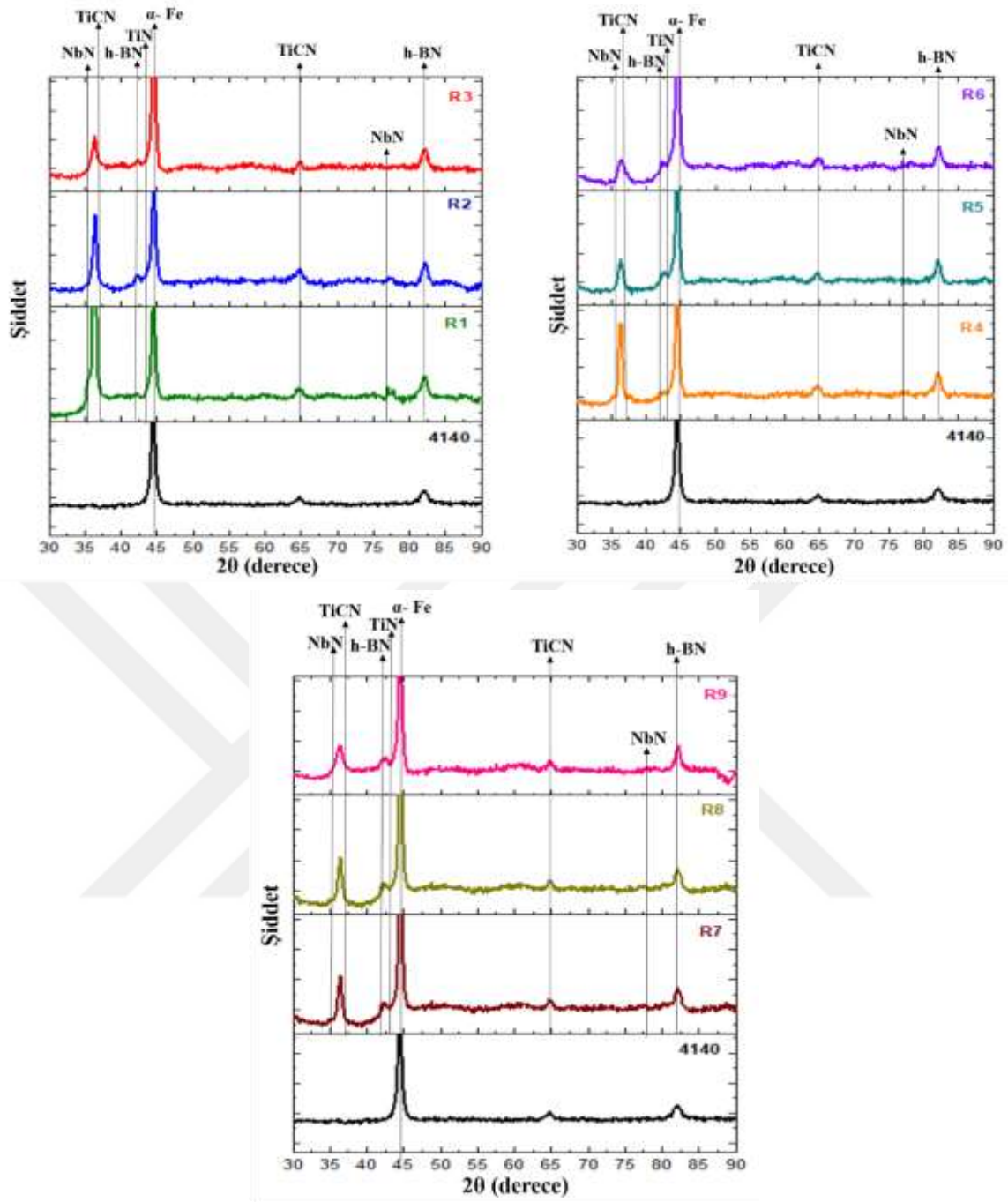
**Şekil 28.** TiBN:La-hBN kaplamaların kalınlık değerlerine bağlı olarak değişken parametrelerin parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği

- TiBCN:Nb kaplamalarda yapılan mikro yapı analizlerine göre en yüksek kaplama kalınlığı R6 kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 3 sccm, taban gerilimi en yüksek -70V, Nb gerilimi en düşük -600V) 1183 nm, en düşük kaplama kalınlığı ise R7( $N_2$  miktarı 3.5 sccm, taban gerilimi en düşük -30V, Nb gerilimi en yüksek -800V) kaplama 418.85 nm olarak elde edilmiştir.
- TiBCN:Zr kaplamalarında yapılan mikro yapı analizlerine göre en yüksek kaplama kalınlığı R1 kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 2.5 sccm, taban gerilimi -30V, Zr gerilimi en düşük -600V) 1496 nm, en düşük kaplama kalınlığı ise R3( $N_2$  miktarı 2.5 sccm, taban gerilimi -70V, Zr gerilimi en yüksek -800V) kaplama 759.2 nm olarak elde edilmiştir.
- Yapılan mikro yapı analizlerine göre en yüksek kaplama kalınlığı R3 ( $N_2$  miktarı için 2.5 sccm;  $LaB_6$  hedef akımı için 3A, taban gerilimi için ise -70V) kaplama parametrelerinde 764nm, en düşük kaplama kalınlığı ise R6 ( $N_2$  miktarı için 3 sccm;  $LaB_6$  hedef akımı için 2A, taban gerilimi için ise -70V) kaplama 419.3nm olarak elde edilmiştir.

## **XRD Analiz Bulguları ve Tartışma**

### ***TiBCN:Nb Kaplamalar***

Şekil 29'da verilen XRD grafiklerinde tüm kaplamalarda; NbN kristali büyüme göstermiştir. NbN kristalinin büyümesi R1 kaplamasında en yüksek yoğunluğa ulaşmıştır. Diğer tüm kaplamalarda TiCN, TiN ve h-BN kristalleri oluşmuştur. Azot gaz akışı miktarının artışı ile kırınım pikleri genişler, kristal boyutu azalır ve bunun paralelinde kaplamalar amorflaşır (López-Cartes vd 2007). Yapılan bu çalışmada da aynı negatif gerilimle (-30V► R1, R2, R3, -50V► R4, R5, R6, -70V► R7, R8, R9) azot akış artması (2.5sccm, 3sccm, 3.5sccm) filmlerdeki kırınım piklerinin genişlemesine (R3, R6 ve R9) neden olmuştur.



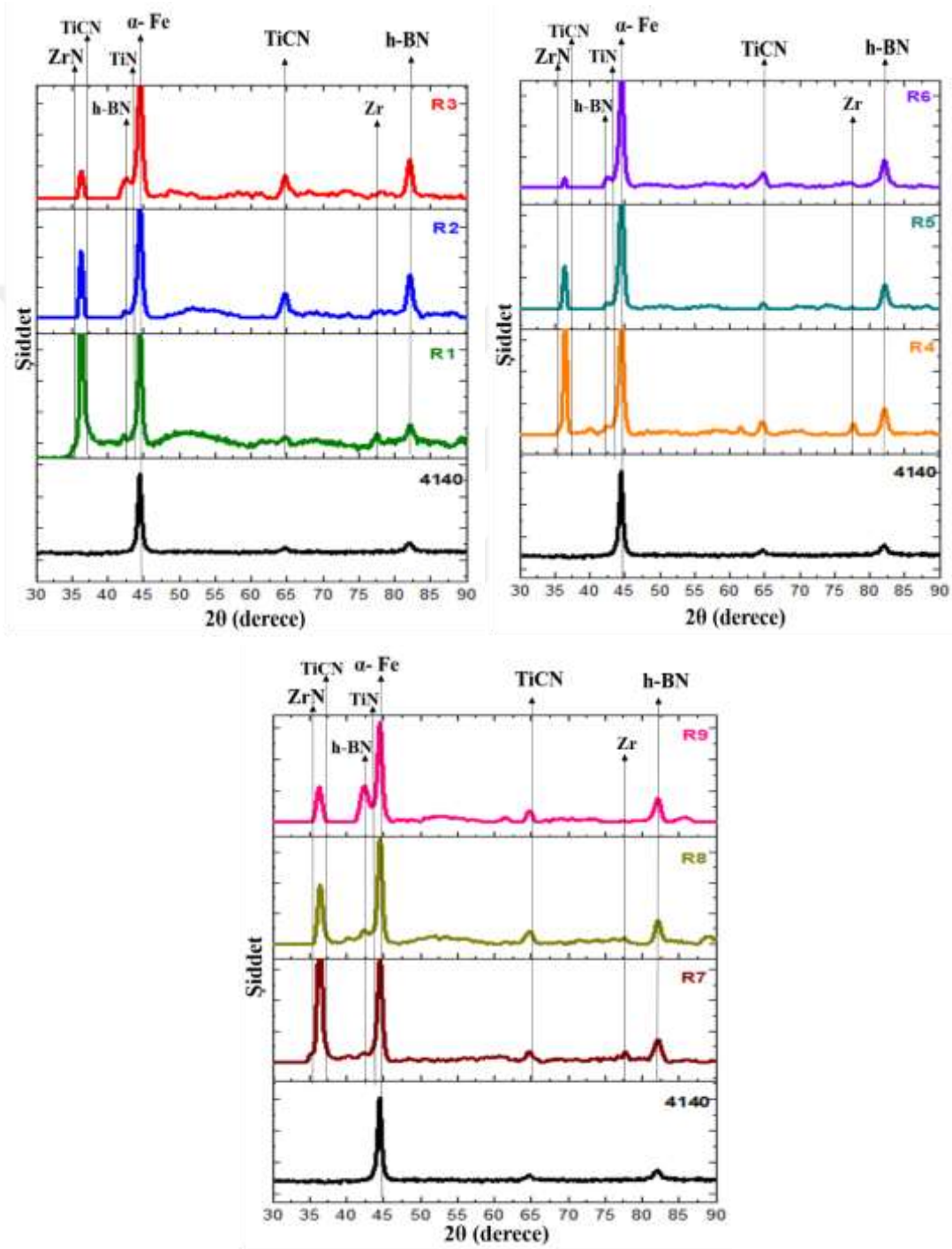
Şekil 29. TiBCN:Nb Kaplama filmlerin taban malzeme ile karşılaştırmalı XRD grafikleri

### ***TiBCN:Zr Kaplamalar***

Şekil 30’da verilen XRD grafiklerinde; ZrN kristaller büyüme göstermiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyuşmaktadır (Constantin vd 2016). ZrN kristalinin büyümesi R1, R4 ve R7 kaplamasında tercihi büyüyerek yüksek yoğunluklara ulaşmıştır. Zirkonyum nitrür ince filmler yüksek sertlik, iyi termal stabilite, aşınma direnci, yüksek erime ve kimyasal inertlik gibi mükemmel özelliklere sahiptir (Liu ve Yang 2004; Baránková ve Bárdos 2010).Tüm kaplamalarda TiCN, TiN ve h-BN kristali oluşmuştur.

Azot gaz akışı miktarının artışı ile kırınım pikleri genişler, kristal boyutu azalır ve bunun

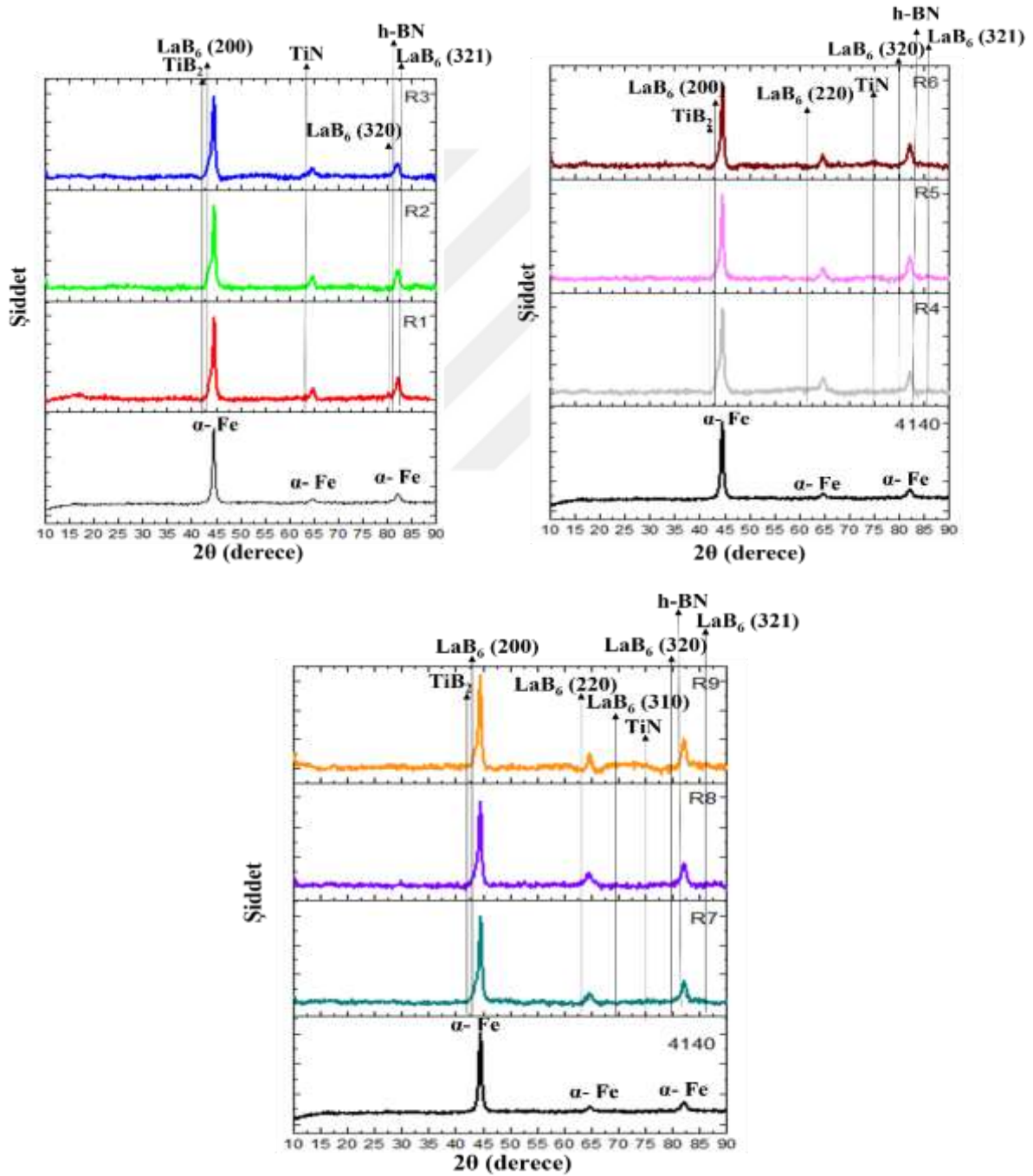
paralelinde kaplamalar amorflaşır (López-Cartes vd 2007). Yapılan bu çalışmada da aynı negatif gerilimlerde (-30V ► R1, R2, R3, -50V ► R4, R5, R6, -70V ► R7, R8, R9) azot akış artması (2.5sccm, 3sccm, 3.5sccm) filmlerdeki kırınım piklerinin genişlemesine (R3, R6 ve R9) neden olmuştur. Benzer oluşumlar/büyümler; TiBCN:Nb için tespit edilen XRD pik yansımaları ile uyum içinde olduğu not edilmiştir.



Şekil 30. TiBCN:Zr Kaplama filmlerin taban malzeme ile karşılaştırmalı XRD grafikleri

### TiBN: La-hBN Kaplamalar

Şekil 31’de verilen XRD grafiklerinde tüm kaplamalarda; LaB<sub>6</sub> yapının amorf büyüme yönünde bir eğilim olduğu bütün kaplamalarda gözükürken; çok az miktarlarda, LaB<sub>6</sub>’ın (200)/(220)/320)/(311)/(321) yönlerinde kristalleşme oluştuğuna yönelik işaretlerin olduğu gözlenmiştir. LaB<sub>6</sub> filmleri tercihli olarak (100) formunda büyüdüğü rapor edilmiştir (Craciun, 2005; Jing vd 2009). Kaplama filmlerin baskın şekilde (100) yönlenmesi ile kristal yapı gösterdikleri, ortalama kaplama oranının uygulanan hedef gücüne bağlı olarak değiştiği, adezyonu başlangıçta yükselme eğimi gösterdiği rapor etmişlerdir. (Jing vd 2009).



Şekil 31. TiBN:La-hBN Kaplama filmlerin taban malzeme ile karşılaştırmalı XRD grafikleri

## XPS Analiz Bulguları ve Tartışma

### *TiBCN:Nb Kaplamalar*

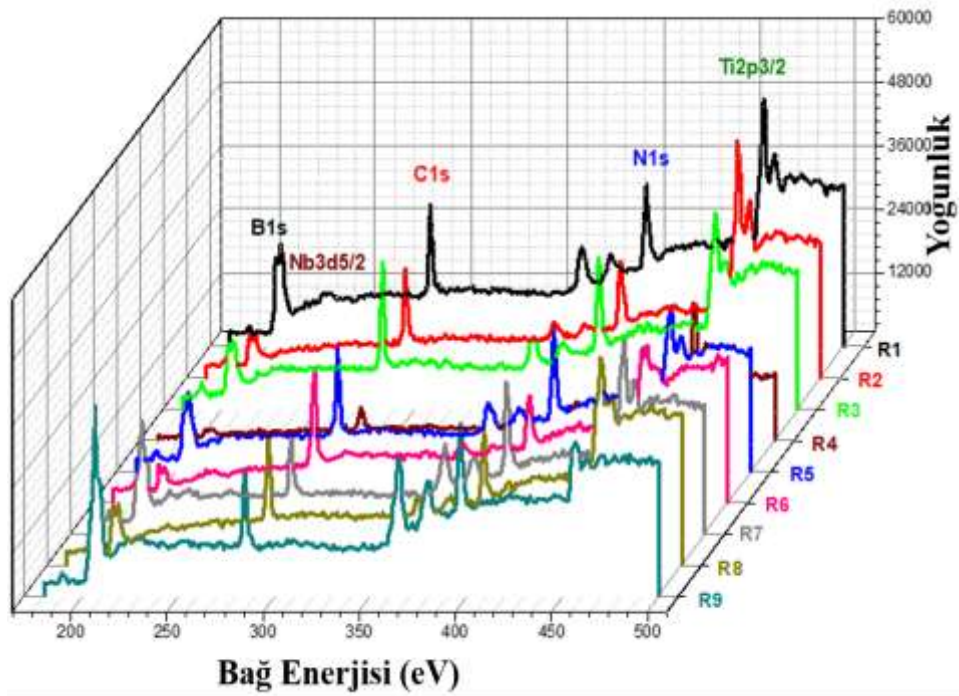
TiBCN:Nb kaplamalarının B (1s), N (1s), Nb (3d5/2), Ti (2p3/2) ve C (1s) bağlarını belirlemek ve elementlerin atomik yüzde miktarları (Tablo 9) için XPS analizi yapıldı. XPS analizinden elde edilen veriler Şekil 32, Şekil 33, Şekil 34 ve Şekil 35'te gösterilmektedir. XPS analizleri sonucu kaplama yüzeyinde bağlarının oluştuğu Cr B, N, Nb, Ti ve C gözlemlendi. Oluşan bağların bağ yapısı ve bağ enerjisi Tablo 10'da verilmiştir (Aouadi vd 2002; Aouadi vd 2002; Neidhardt vd 2006; Ali vd 2011; Dreiling vd 2011; Feng vd 2017; Kimura vd 2018; Caicedo vd 2019)

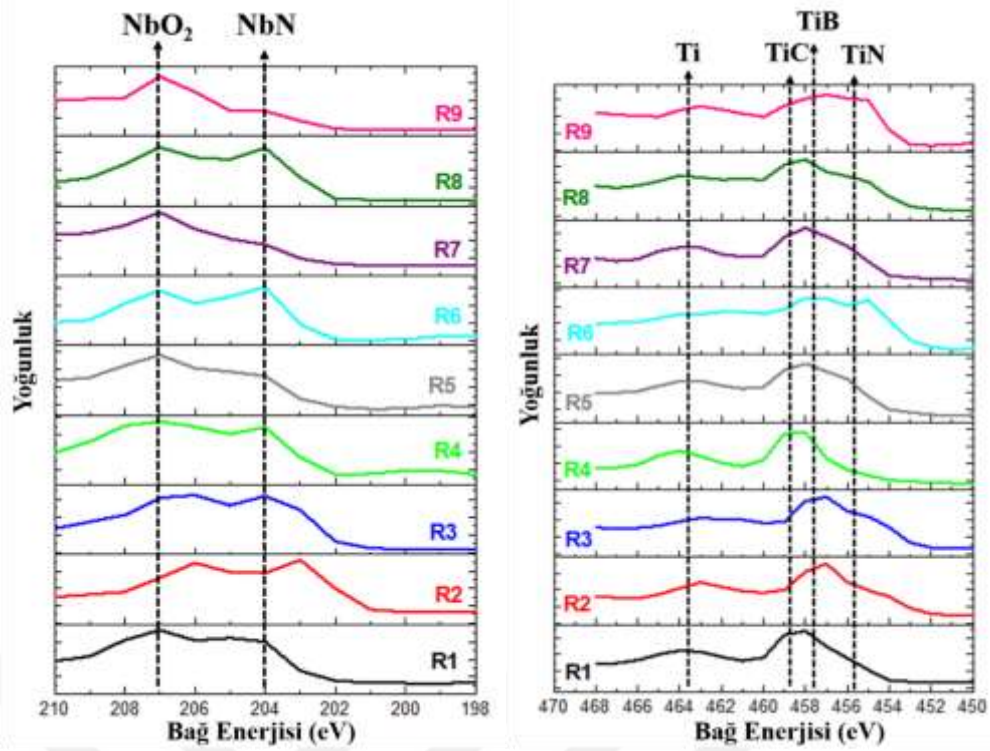
**Tablo 9.** TiBCN:Nb Kaplamaların Elementlerin % Atomik miktarı

|                    |    | R1    | R2    | R3    | R4    | R5    | R6    | R7    | R8    | R9    |
|--------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| %Atomik<br>Miktarı | B  | 5,22  | 7,77  | 13,57 | 7,31  | 10,44 | 7,71  | 11,08 | 8,35  | 8,98  |
|                    | C  | 42,11 | 41,48 | 42,09 | 33,33 | 44,09 | 56,01 | 31,28 | 44,38 | 41,80 |
|                    | N  | 28,32 | 23,24 | 26,31 | 18,24 | 27,46 | 19,72 | 33,09 | 21,80 | 30,93 |
|                    | Ti | 18,78 | 24,57 | 13,66 | 37    | 13,32 | 13,90 | 17,06 | 21,16 | 8,69  |
|                    | Nb | 4,49  | 1,95  | 3,04  | 2,03  | 3,23  | 1,15  | 6,10  | 2,16  | 9,35  |
|                    | Cr | 1,08  | 0,99  | 1,33  | 2,09  | 1,47  | 1,51  | 1,39  | 2,15  | 0,25  |

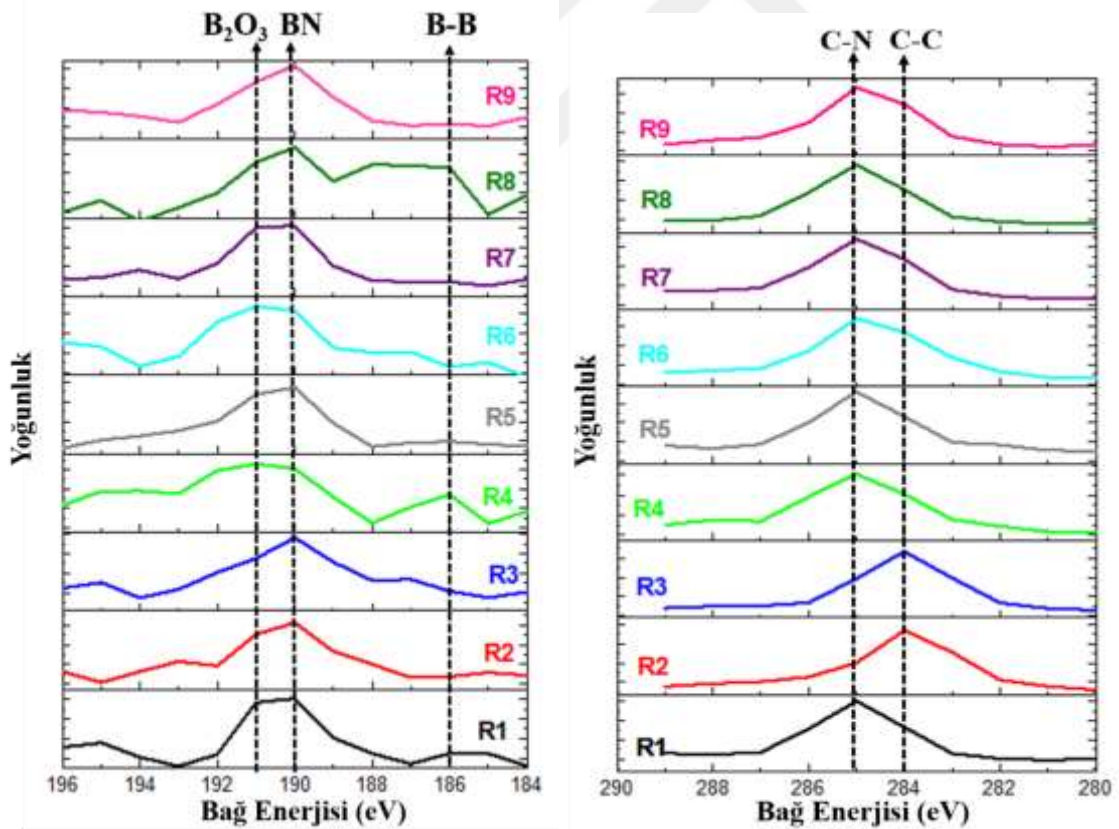
**Tablo 10.** Kaplamalarda oluşan bağ yapıları

|           | Bağ Enerjisi (eV) | Bağ Yapısı |
|-----------|-------------------|------------|
| C 1s      | 284,7             | C=C        |
| C 1s      | 285               | C-N        |
| Ti 2p 3/2 | 455,7             | TiN        |
| B 1s      | 186               | B-B        |
|           | 190,53            | B-N        |
|           | 192,42            | B-O        |
| N 1s      | 395               | C-N        |
|           | 396               | ZrN, TiN   |
|           | 396,3             | TiCN       |
|           | 397,3             | TiN        |
|           | 397,5             | ZrN        |
|           | 397,7             | NbN        |
|           | 398               | BN         |
| Zr 3p 3/2 | 329,7             | Zr         |
| Nb 3d 5/2 | 203               | NbN        |

**Şekil 32.** TiBCN:Nb kaplamaların XPS grafikleri

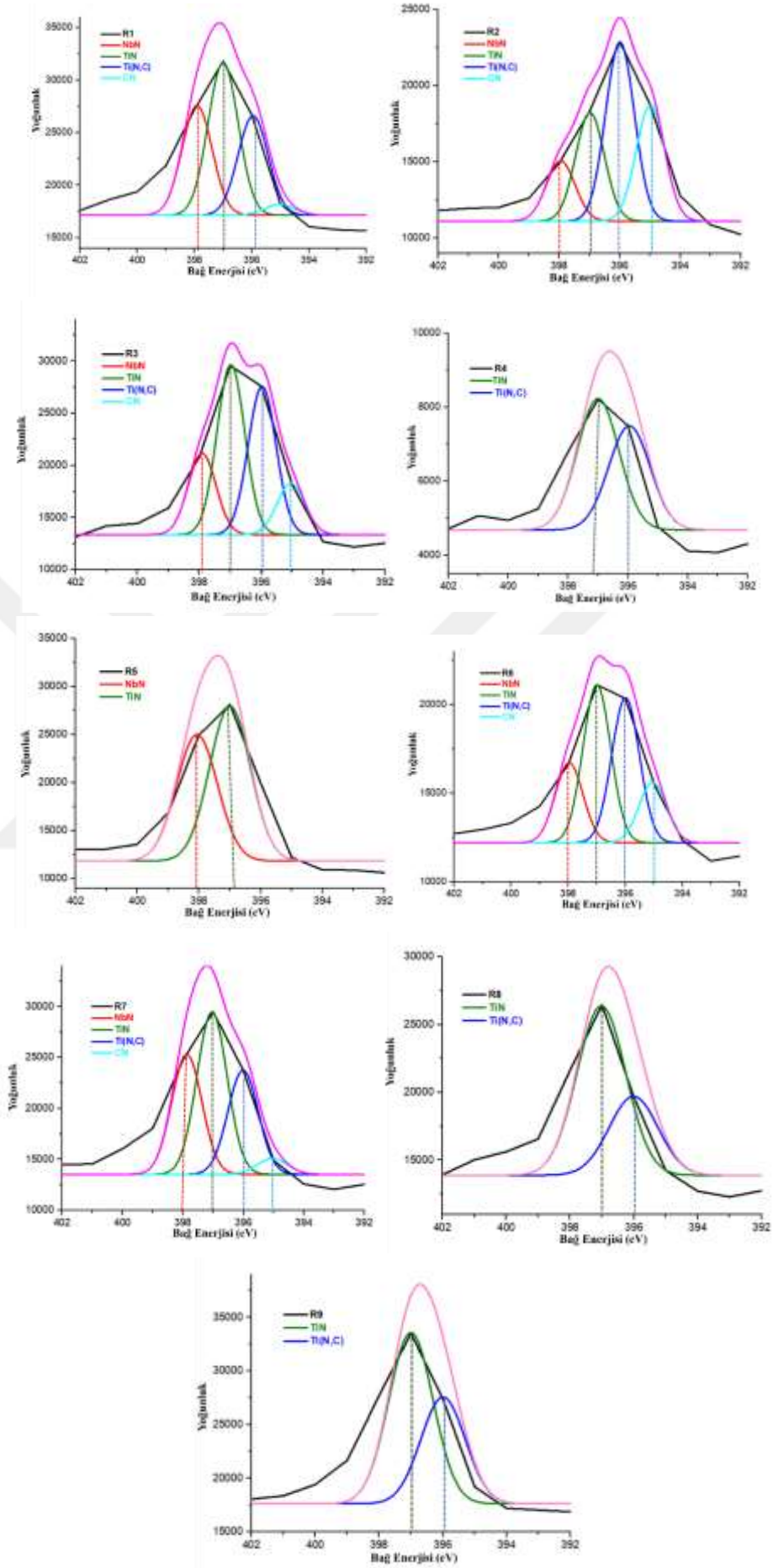


Şekil 33. TiBCN:Nb kaplamaların Nb<sub>3d</sub>5/2 ve Ti 2p 3/2 için XPS grafikleri



Şekil 34. TiBCN:Nb kaplamaların C 1s ve B 1s için XPS grafikleri

TiBCN:Nb tüm kaplamalarında TiN fazları oluşken (Şekil 35), R5 hariç tüm kaplamalarda Ti(N,C) fazı bulunmaktadır. Ek olarak R4 hariç tüm kaplamalarda ise NbN fazı bulunmakta ve R1, R2, R3, R6, R7 kaplamalarında ise belirgin şekilde CN fazı oluşmaktadır.



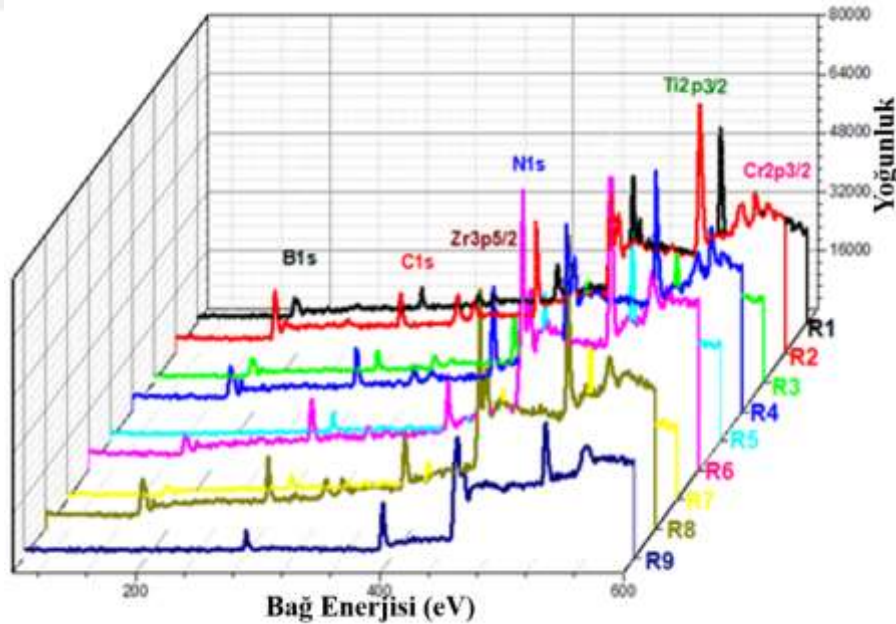
Şekil 35. R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R7, R8, R9 TiBCN:Zr kaplamaların N 1s için XPS grafiği

### TiBCN:Zr Kaplamalar

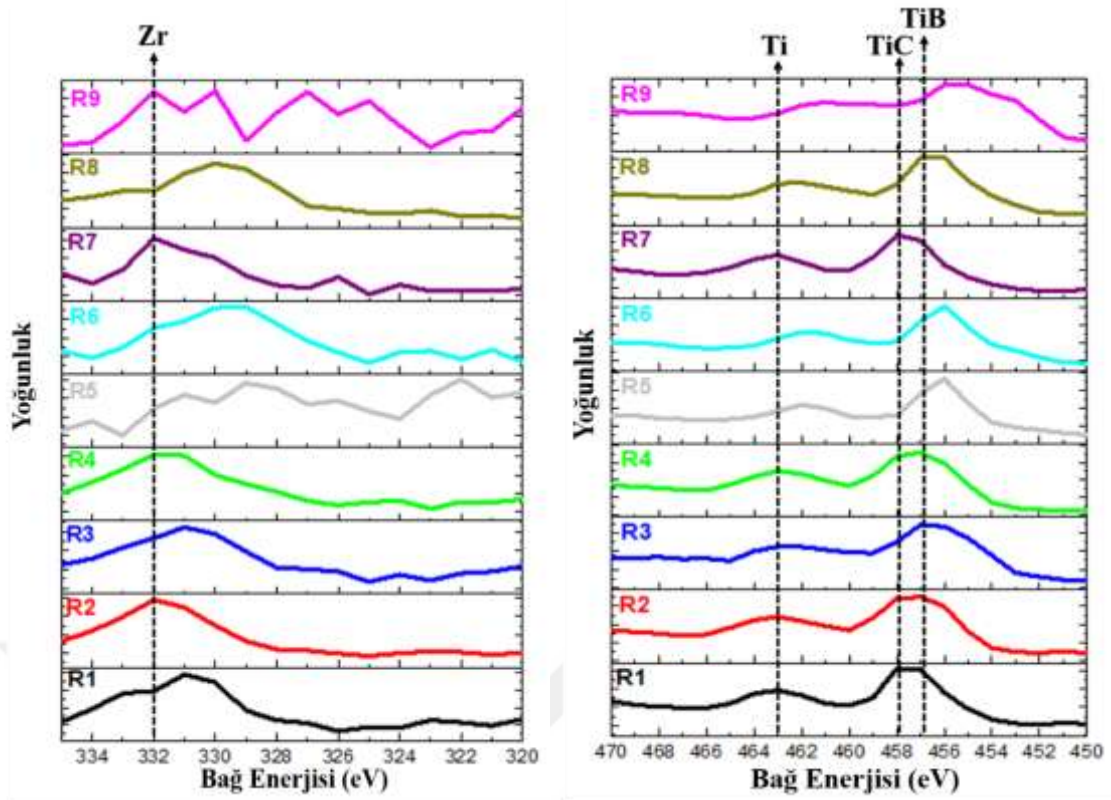
TiBCN:Zr kaplamalarının B (1s), N (1s), Zr (3p 5/2), Cr (2p 3/2), Ti(2p3/2) ve C (1s) bağlarını belirlemek ve elementlerin atomik yüzde miktarları (Tablo 11) için XPS analizi yapıldı. XPS analizinden elde edilen veriler Şekil 36, Şekil 37 Şekil 38 ve Şekil 39’da gösterilmektedir. XPS analizleri sonucu kaplama yüzeyinde bağlarının olduğu B, Cr, N, Zr, Ti ve C belirlendi. Oluşan bağların bağ yapısı ve bağ enerjisi Tablo 10’da verilmiştir (Aouadi vd 2002; Aouadi vd 2002; Neidhardt vd 2006; Ali vd 2011; Dreiling vd 2011; Constantin vd 2016; Feng vd 2017; Kimura vd 2018; Caicedo vd 2019)

**Tablo 11.** TiBCN:Zr Kaplamaların Elementlerin % Atomik miktarı

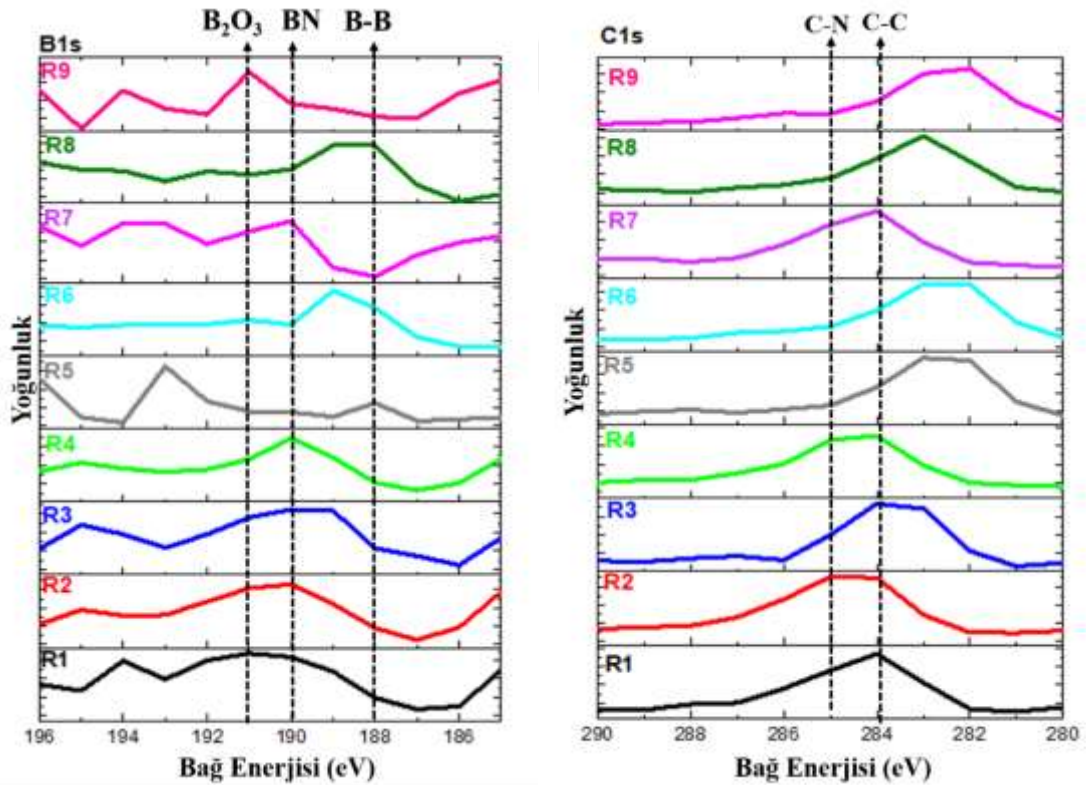
|                | R1     | R2     | R3     | R4     | R5     | R6    | R7    | R8     | R9     |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| <b>B</b>       | 14,990 | 13,103 | 12,988 | 12,199 | 10,103 | 7,489 | 12,81 | 13,895 | 8,102  |
| <b>%Atomik</b> |        |        |        |        |        |       |       |        |        |
| <b>C</b>       | 24,009 | 23,772 | 21,305 | 28,511 | 37,328 | 34,30 | 24,68 | 30,082 | 30,102 |
| <b>N</b>       | 29,367 | 36,014 | 37,270 | 31,792 | 16,641 | 26,33 | 25,72 | 24,259 | 30,202 |
| <b>Ti</b>      | 24,612 | 17,342 | 17,934 | 19,772 | 31,053 | 26,76 | 30,70 | 25,495 | 27,251 |
| <b>Zr</b>      | 3,602  | 5,339  | 5,632  | 3,267  | 1,304  | 2,445 | 1,771 | 3,673  | 1,240  |
| <b>Cr</b>      | 3,420  | 4,431  | 4,872  | 4,459  | 3,570  | 2,673 | 4,318 | 2,597  | 3,104  |



**Şekil 36.** TiBCN:Zr kaplamaların XPS grafikleri

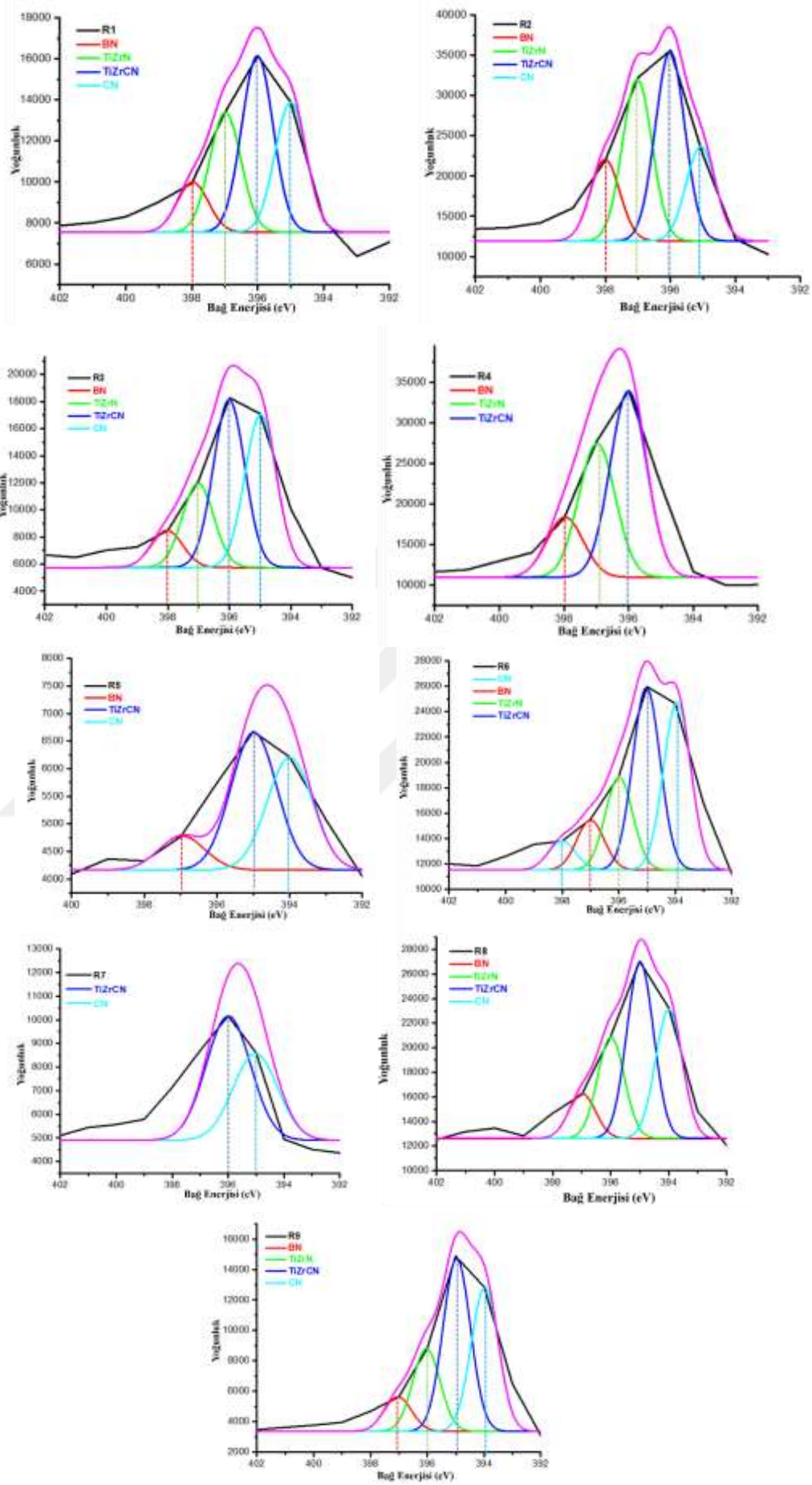


Şekil 37. TiBCN:Zr kaplamaların Zr 3p<sub>3/2</sub> ve Ti 2p<sub>3/2</sub> için XPS grafikleri



Şekil 38. TiBCN:Zr kaplamaların C 1s ve B 1s için XPS grafikleri

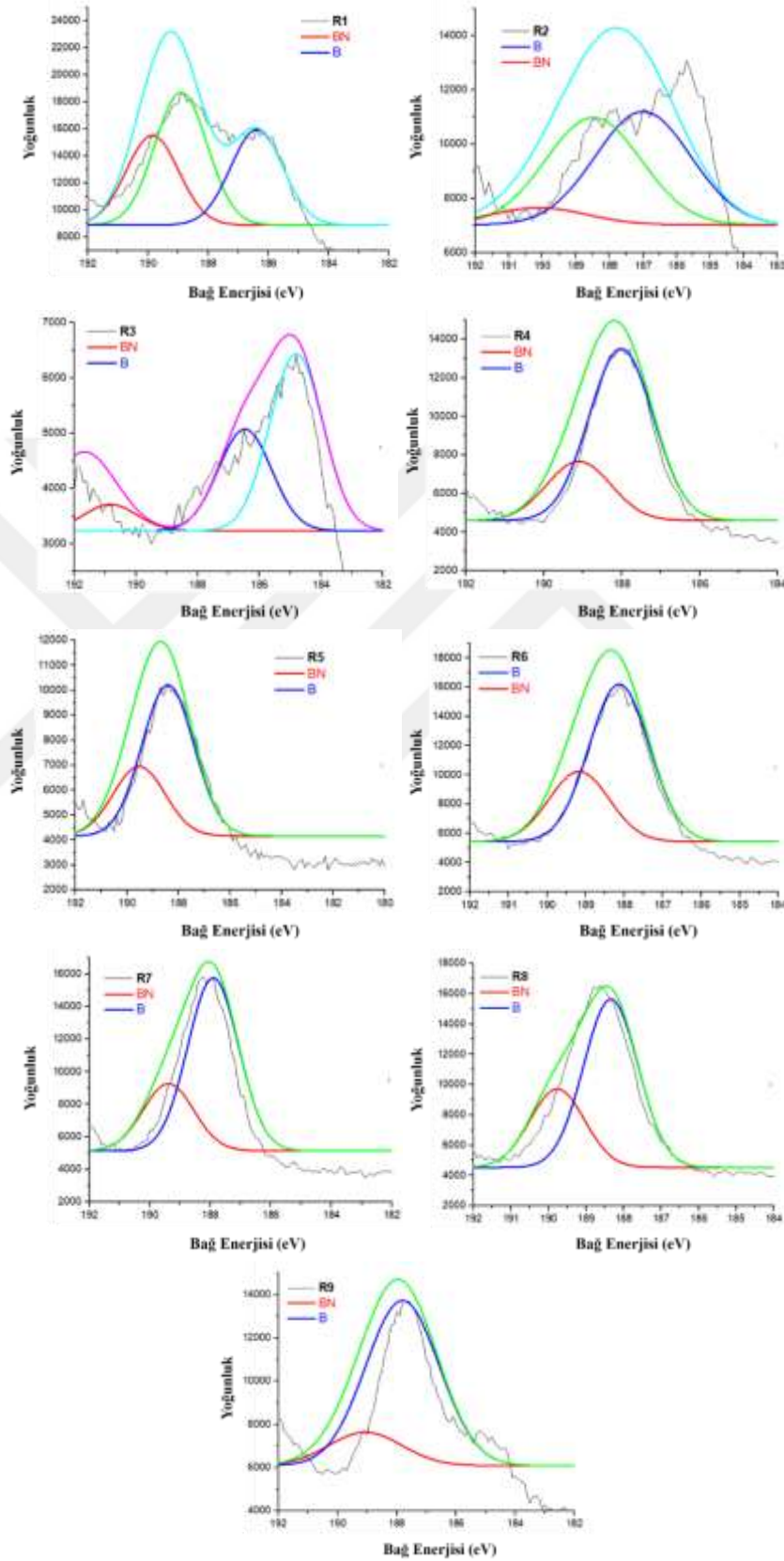
TiBCN:Zr tüm kaplamalarında TiZrCN fazları oluşken, R5 ve R7 hariç tüm kaplamalarda TiZrN fazı bulunmaktadır. Ek olarak R4 hariç tüm kaplamalarda ise CN fazı bulunmaktadır.



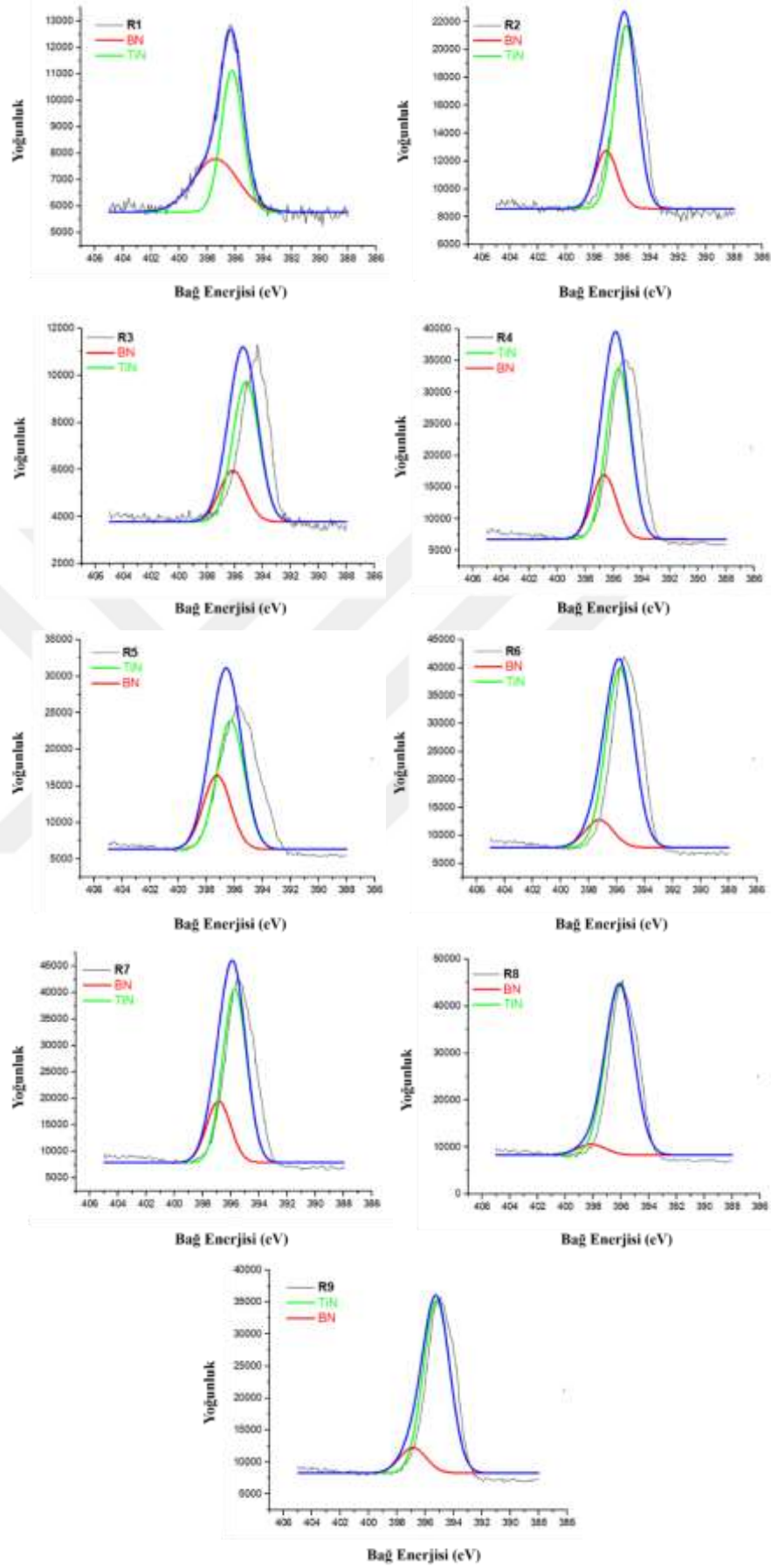
Şekil 39. R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R7, R8, R9 TiBCN:Zr kaplamaların N 1s için XPS grafiği

## TiBN:La-hBN Kaplamalar

TiBN:La-hBN tüm kaplamalarında TiN, B, BN fazları oluşken (Şekil 40, Şekil 41), R1 kaplamasında BN yoğunluğu fazla R3 kaplamasında en az olmaktadır.



**Şekil 40.** R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R7, R8, R9 TiBN:La-hBN kaplamaların B 1s için XPS grafiği



**Şekil 41.** R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R7, R8, R9 TiBN:La-hBN kaplamaların N 1s için XPS grafiği

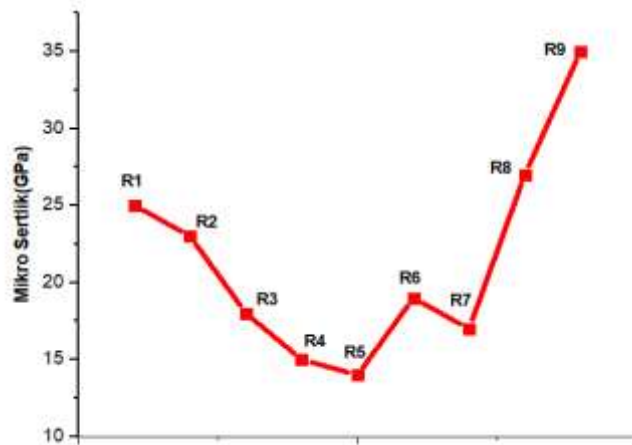
## Mikrosertlik Bulguları ve Tartışma

### *TiBCN:Nb kaplamalar*

Kaplamaların mikro sertlik değerleri incelendiğinde en yüksek sertlik R9 (35GPa) kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 3.5 sccm, taban gerilimi -70V, Nb gerilimi -700V) en düşük sertlik(14GPa) ise R5 kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 3 sccm, taban gerilimi -50V, Nb gerilimi -800V) elde edildi (Şekil 42).

Farklı materyaller arasında, bor bazlı bileşikler özellikle de bor nitrür kesinlikle ümit verici olmuştur TiN kaplamanın sertliğini daha da arttırmak için bor genellikle TiN filmlerine katılır. Son zamanlarda, nano boyutlu tanecikli TiBN ince filmlerinin sertliğini ve aşınma özelliklerini arttırdığı görülmüştür. TiBN nano-kompozit ince filmlerin mikro yapısı üzerindeki önceki araştırmalar, B' un eklenmesi bileşim ve kristal yapı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir. B içeriği ile ortalama tane büyüklüğü monoton olarak azalmıştır. (Pierson vd 2001). En yüksek sertlikte en iyi aşınma direnci sağlanır bu düşük iç gerilme ile de ilişkilendirilmektedir (Chaleix ve Machet 1997; Han vd 2017).

TiCN nanokompozit filmler ise amorf matrise sahip sert kaplama materyalleridir. Amorf matris sebebiyle TiN ve TiC filmlerden daha yüksek sertliğe ve daha düşük sürtünmeye sahiplerdir (Zhang vd 2010). Bu filmler kimyasal kararlılığa, üstün mekanik ve tribolojik özelliklere, düşük sürtünmeye, yüksek sertliğe, yüksek erime noktası (3050°C), yüksek aşınma ve korozyon direnci, iyi elektrik iletkenliğine sahiplerdir (Narasimhan vd 1995; Bull vd 2003; Yang vd 2010). Bunun sebebi karışık metalik, kovalent ve iyonik bağların varlığından kaynaklanmaktadır (Karlsson vd 2000).TiCN filmler kuru ve korozif ortamlarda iyi tribolojik özellikler gösterir. Nb, ısı ve aşınmaya çok yüksek direnç sağlayan beş (Ta, Mo, W, Re) ana refrakter metalden biridir. Nb sünek bir metaldir ve korozyona karşı direnç sağlayarak üçlü metallerin özelliklerini değiştirir.

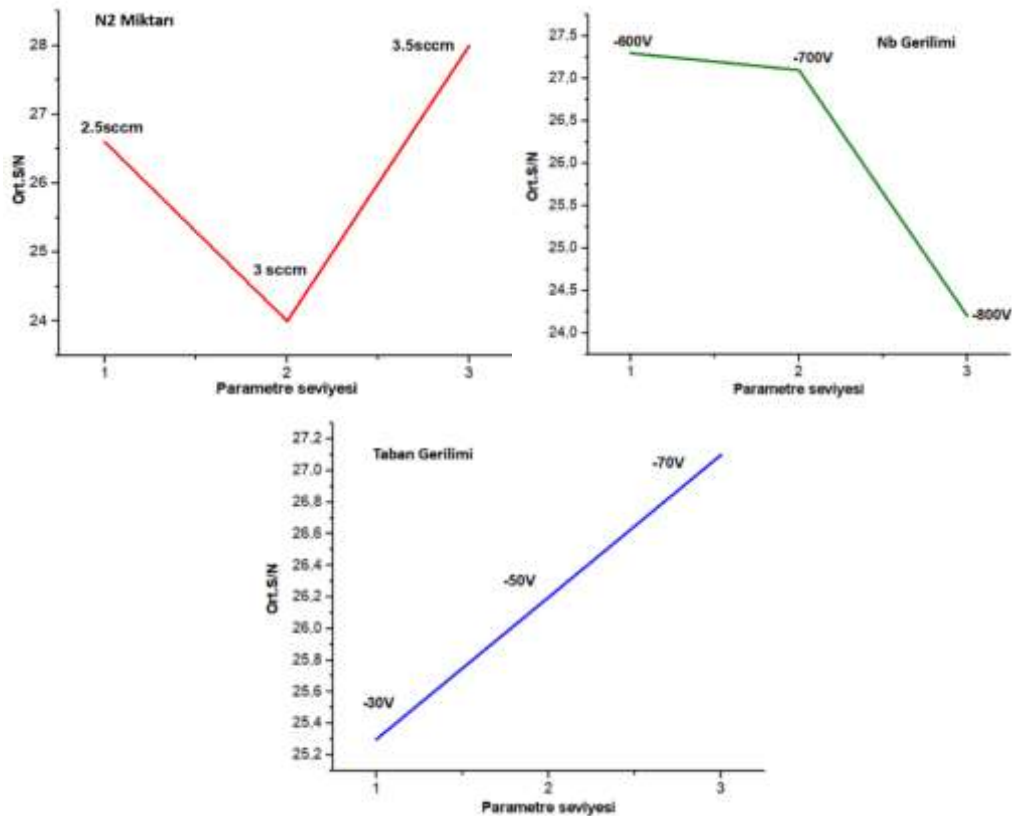


Şekil 42. TiBCN:Nb kaplamaların mikro sertlik değerleri

**Tablo 12.** TiBCN:Nb kaplamaların mikro sertlik değerleri, mikro sertlik için gürültü oranları ve parametre seviyeleri

| Kaplama No                 | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5               | R6       | R7   | R8   | R9 |
|----------------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|------------------|----------|------|------|----|
| <b>Mikro Sertlik (GPa)</b> | 25                     | 23       | 18                  | 15       | 14               | 19       | 17   | 27   | 35 |
| <b>S/N</b>                 | 28                     | 27       | 25                  | 23,5     | 23               | 25,5     | 24,6 | 28,6 | 31 |
| Parametre Seviyesi         | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | Nb Gerilimi (-V) |          |      |      |    |
|                            | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N       | Ort, S/N |      |      |    |
| 1                          | 80                     | 26,6     | 76,1                | 25,3     | 82,1             | 27,3     |      |      |    |
| 2                          | 72                     | 24       | 78,6                | 26,2     | 81,5             | 27,1     |      |      |    |
| 3                          | 84,2                   | 28       | 81,5                | 27,1     | 72,6             | 24,2     |      |      |    |

TiBCN:Nb filmlerin mikro sertlik için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Tablo 12’de verilmiştir ve parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 43’te verilmiştir. Mikro sertlik değerleri için optimum parametreler “en büyük en iyi” olarak alınmalıdır. S/N değeri  $-10\log(1/y^2)$  formülü ile hesaplanmıştır. Şekil 43’te görüldüğü gibi optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 3.5sccm; Nb gerilimi için -600V; Taban gerilimi için ise -70 V olarak elde edilmiştir.



**Şekil 43.** TiBCN:Nb filmlerin sertlik değerleri için parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği

### ***TiBCN:Zr Kaplamalar***

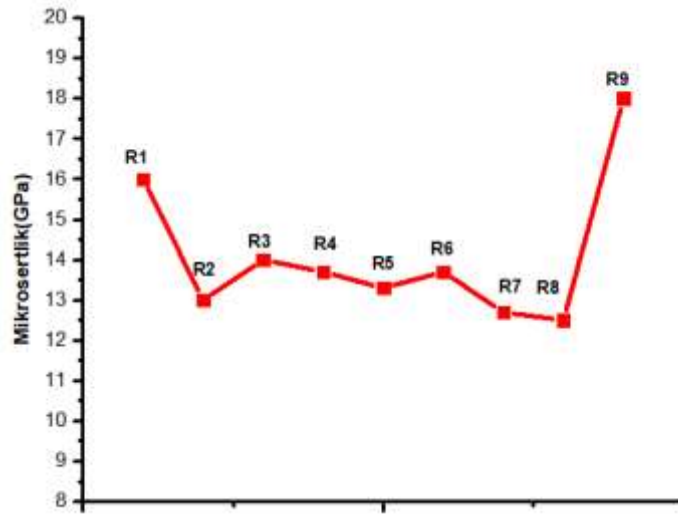
Kaplamaların mikro sertlik değerleri incelendiğinde en yüksek sertlik R9 (18GPa) kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 3.5 sccm, taban gerilimi -70V, Zr gerilimi -700V) en düşük sertlik(10GPa) ise R7 kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 3.5 sccm, taban gerilimi -30V, Zr gerilimi -800V) elde edildi (Şekil 44).

Nanoyapılı çok bileşenli ve çok fazlı ince film kaplamalar tipik olarak amorf veya nanokristalin bir matris içine gömülmüş nanometre boyutlu kristallerden oluşan bir bileşen karışımı ile oluşturulur. Bu malzemeler arasında ikili ve Ti-C-N ve Ti-B-N üçlü sistemlerin Ti geçiş metali nitrürleri ve karbürleri yüksek sertlikleri, yüksek erime noktaları, kimyasal inertlik, aşınma ve korozyon direnci nedeniyle cazip malzemelerdir (Zhong vd 2003). Daha ileri mekanik, korozyon ve tribolojik özelliklere sahip gelişmiş kaplamalara olan talep son zamanlarda özellikle Ti-B-C-N sistemi gibi daha karmaşık kaplamalara yol açmıştır (Tsai vd 2009).

TiCN üçlü karbo-nitrür birleşimine Zr, Nb alaşım elementlerin eklenmesiyle yüksek C/N kaplamaları hem kuru ve hem koroziv çevrelerde üstün tribolojik özellikler sergilemişlerdir. Kaplamalardaki yüksek karbon içeriği ile amorf serbest karbon fazı şekillenmesiyle tribolojik özellikler gelişmektedir (Jiang vd 2003; Polcar vd 2010). Ayrıca artan tane sınırları ile korozyona karşı direnç sağlanır (He vd 2001; Scully vd 2007; Schwierz 2010). Çok bileşenli ince filmlerin özellikleri ve performansı TiZrCN, TiNbCN gibi geçiş metal bazlı karbo-nitrürlerin en yaygın olarak kullanılan ikili veya üçlü sert kaplamalardan üstün olduğu görülmüştür. Genel olarak kompleks kaplama sistemleri spesifik bağlanma durumları ve nanokristal yapıları sergiler bu da yüksek sertlik, tokluk ve üstün tribolojik davranış ile sonuçlanır. (He vd 2001; Scully vd 2007; Schwierz 2010).

Zirkonyum nitrür ince filmler yüksek sertlik, iyi termal stabilite, aşınma direnci, yüksek erime ve kimyasal inertlik gibi mükemmel özelliklere sahiptir, kesme aletleri ve kalıplarda koruyucu kaplama olarak sıklıkla kullanılırlar(Liu ve Yang 2004; Baránková ve Bárdos 2010)

TiZrN filmleri, Ti ve Zr atomları arasındaki atomik boyut farkından kaynaklanan katı çözelti sertleşmesi nedeniyle ikili TiN ve ZrN filmlere kıyasla daha yüksek sertliğe sahiptir (Uglov vd 2004; Lin vd 2010). TiZrN ince filmleri TiN ve ZrN filmlerinden daha sert olduğu içindaha ince TiZrN kaplamaları, daha kalın ikili kaplamaların yerine kullanılabilir ve ikili muadilleriyle aynı hizmet ömrünü sürdürebilir.

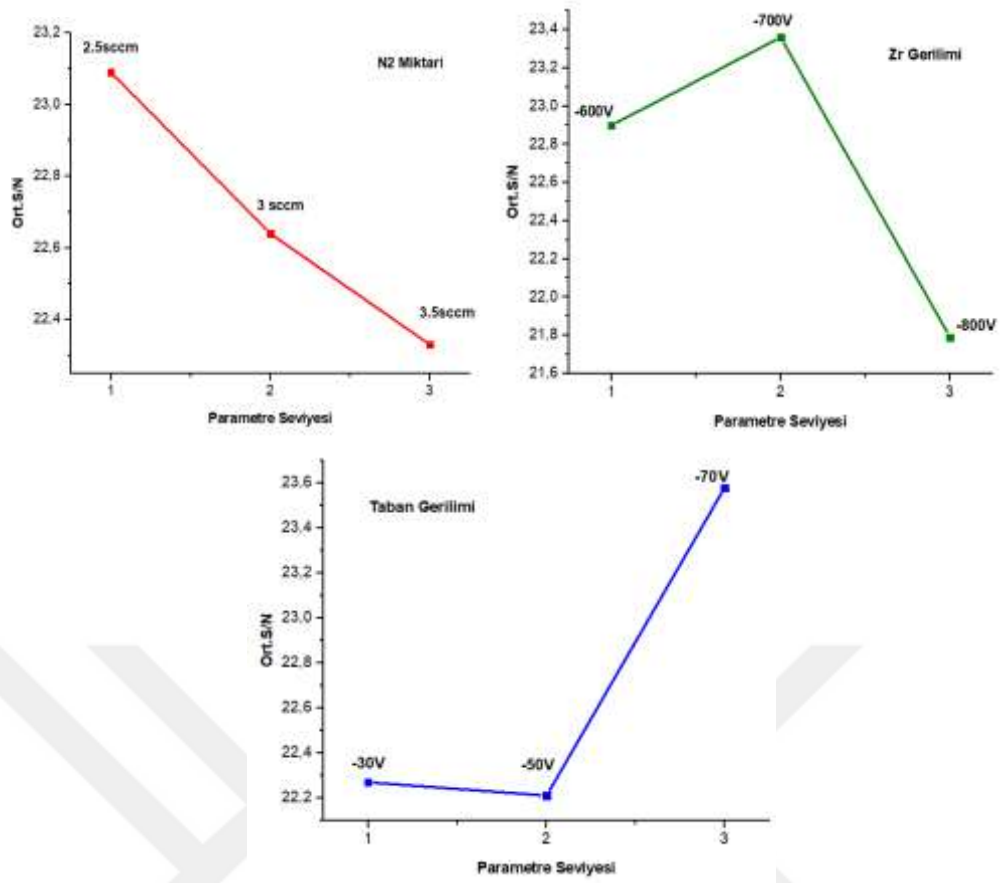


Şekil 44. TiBCN:Zr kaplamaların mikro sertlik değerleri

**Tablo 13.** TiBCN:Zr kaplamaların mikro sertlik değerleri, mikro sertlik için parametre seviyeleri ve gürültü oranları

| Kaplama No                 | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5               | R6       | R7   | R8   | R9   |
|----------------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|------------------|----------|------|------|------|
| <b>Mikro Sertlik (GPa)</b> | 16                     | 13       | 14                  | 13,7     | 13,3             | 13,7     | 12,7 | 12,5 | 18   |
| <b>S/N</b>                 | 24,1                   | 22,27    | 22,92               | 22,73    | 22,47            | 22,73    | 2    | 21,9 | 25,1 |
| Parametre Seviyesi         | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | Nb Gerilimi (-V) |          |      |      |      |
|                            | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N       | Ort, S/N |      |      |      |
| <b>1</b>                   | 69,27                  | 23,09    | 68,88               | 22,96    | 68,71            | 22,90    |      |      |      |
| <b>2</b>                   | 67,93                  | 22,64    | 66,64               | 22,21    | 70,1             | 23,36    |      |      |      |
| <b>3</b>                   | 69,07                  | 23,02    | 70,75               | 23,58    | 67,49            | 22,48    |      |      |      |

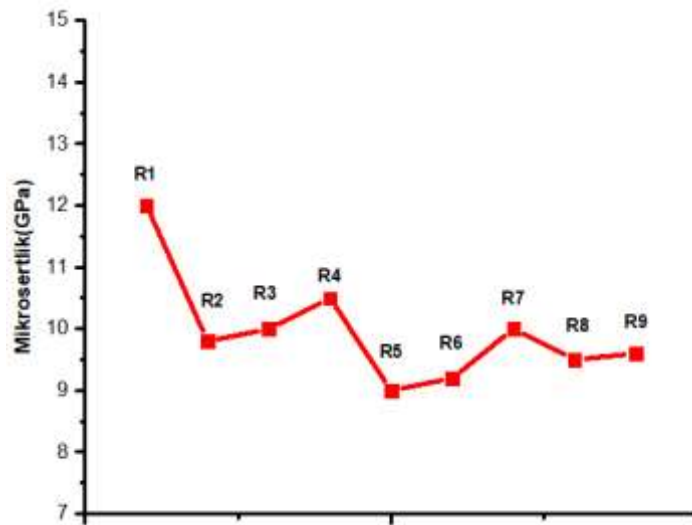
TiBCN:Zr filmlerin mikro sertlik için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Tablo 13'te verilmiştir ve parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 45'te verilmiştir. Mikro sertlik için optimum parametreler “en büyük en iyi” olarak alınmalıdır. S/N değeri  $-10\log(1/y^2)$  eşitliği ile hesaplanmıştır. Şekil 45'te görüldüğü gibi optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 2.5sccm; Zr gerilimi için -700V; Taban gerilimi için ise -70 V olarak elde edilmiştir.



Şekil 45. TiBCN:Zr filmlerin sertlik değerleri için parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği

#### ***TiBN:La-hBN Kaplamalar***

Kaplamaların mikro sertlik değerleri incelendiğinde en yüksek sertlik R1 (12GPa) kaplama parametrelerinde (N<sub>2</sub> miktarı 2 sccm, taban gerilimi -30V, LaB<sub>6</sub> Hedefe Uygulanan Akım 2A) en düşük sertlik (9GPa) ise R5 kaplama parametrelerinde (N<sub>2</sub> miktarı 3 sccm, taban gerilimi -50V, LaB<sub>6</sub> Hedefe Uygulanan Akım 3A) elde edildi (Şekil 46).

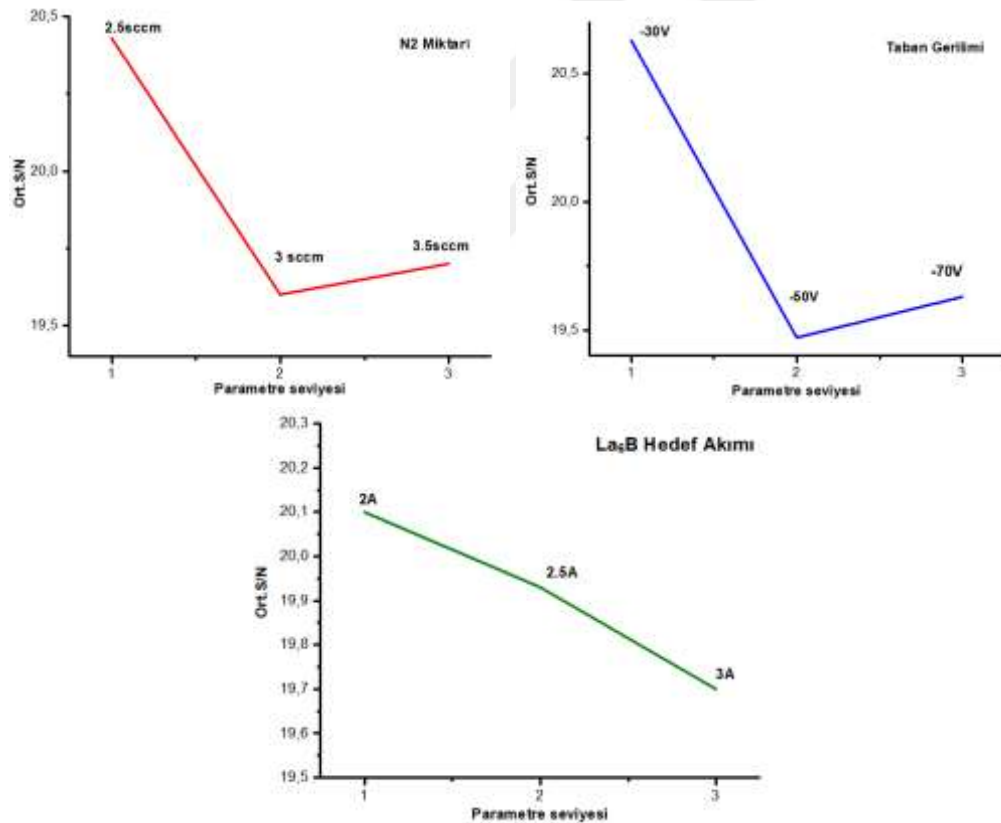


Şekil 46. TiBN:La-hBN kaplamaların mikro sertlik değerleri

Taguchi deney tasarımı kullanılarak kaplanan TiBN:La-hBN filmlerin mikrosertlik değerleri Tablo 14’te verilmiştir.

**Tablo 14.** Mikro sertlik değerleri ve mikro sertlik için gürültü oranları

| Kaplama No         | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5                                        | R6       | R7 | R8   | R9   |
|--------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|-------------------------------------------|----------|----|------|------|
| Sertlik (GPa)      | 12                     | 9,8      | 10                  | 10,5     | 9                                         | 9,2      | 10 | 9,5  | 9,6  |
| S/N                | 21,5                   | 19,8     | 20                  | 20,4     | 19,1                                      | 19,3     | 20 | 19,5 | 19,6 |
| Parametre Seviyesi | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | LaB <sub>6</sub> Hedef Uygulanan Akım (A) |          |    |      |      |
|                    | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N                                | Ort, S/N |    |      |      |
| 1                  | 61,3                   | 20,43    | 61,9                | 20,63    | 60,3                                      | 20,1     |    |      |      |
| 2                  | 58,8                   | 19,6     | 58,4                | 19,47    | 59,8                                      | 19,93    |    |      |      |
| 3                  | 59,1                   | 19,7     | 58,9                | 19,63    | 59,1                                      | 19,7     |    |      |      |



**Şekil 47.** TiBN:La-hBN filmlerin sertlik değerleri için parametre seviyesi-ortalama S/N grafiği

TiBN:La-hBN filmlerin mikro sertlik için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Tablo 14’te verilmiştir ve parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 47’de verilmiştir. Kritik yük değerleri için optimum parametreler “en büyük en iyi” olarak alınmalıdır. S/N değeri  $-10\log(1/y^2)$  eşitliği ile hesaplanmıştır. Şekil 47’de görüldüğü gibi optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 2.5sccm;

LaB<sub>6</sub> Hedefe Uygulanan Akım 2A; Taban gerilimi için ise -30 V olarak elde edilmiştir.

- TiBCN:Nb kaplamalarda en yüksek sertlik R9 (N<sub>2</sub> miktarı 3,5 sccm, taban gerilimi -70V, Nb gerilimi -700V) kaplamasında 35GPa değerinde en düşük sertlik R5(N<sub>2</sub> miktarı 3 sccm, taban gerilimi -50V, Nb gerilimi -800V) kaplamasında 14GPa değerleri elde edilmiştir.
- TiBCN:Zr kaplamalarda en yüksek sertlik R9 (N<sub>2</sub> miktarı 3,5 sccm, taban gerilimi -70V, Zr gerilimi -700V) kaplamasında 18GPa değerinde en düşük sertlik R7(N<sub>2</sub> miktarı 3.5 sccm, taban gerilimi -30V, Zr gerilimi -800V) kaplamasında 10GPa değerleri elde edilmiştir.
- Sertlik değerleri ile kaplama parametreleri birlikte incelendiğinde 1. etapta yapılan TiBCN:Nb kaplamalarında ve TiBCN:Zr kaplamalarında en yüksek sertlik değeri sırasıyla 35GPa ,18GPa olup bu sertlik değerleri en yüksek azot akışı (3.5sccm) ve en yüksek taban geriliminde(-70V) elde edilmiştir.
- Kaplamaların mikro sertlik değerleri incelendiğinde en yüksek sertlik R1 (12GPa) kaplama parametrelerinde (N<sub>2</sub> miktarı 2 sccm, taban gerilimi -30V, LaB<sub>6</sub> Hedefe Uygulanan Akım 2A) en düşük sertlik (9GPa) ise R5 kaplama parametrelerinde (N<sub>2</sub> miktarı 3 sccm, taban gerilimi -50V, LaB<sub>6</sub> Hedefe Uygulanan Akım 3A) elde edildi.

## Çizik (Scratch) Bulguları ve Tartışma

### *TiBCN:Nb Kaplamalar*

TiBCN:Nb kaplamaların adezyon özelliklerini belirlemek için scratch (çizik) testi yapıldı. Elde edilen kritik yük değerleri Tablo 15'te verilmiştir.

**Tablo 15.** TiBCN:Nb kaplamaların kritik yük değerleri

| Deney               | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 | R6 | R7 | R8 | R9 |
|---------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Kritik Yük (Lc) (N) | 55 | 50 | 53 | 58 | 54 | 40 | 35 | 44 | 47 |

Taguchi deney tasarımı ile büyütülmüş TiBCN:Nb kaplamaların adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme(scratch) testi sonuçları Şekil 48- Şekil 56 arasında verilmiştir. Kaplamaların adezyon değerleri kritik yük ile saptanmaktadır. Bu doğrultuda en yüksek adezyon değeri (58N), R4 kaplama parametrelerinde gözlemlenirken en düşük adezyon değeri (35N) R7 kaplama parametrelerinde görülmüştür. Oluşan iz üzerinden mikroskop görüntüleri incelendiğinde tüm kaplamalarda kenar hasarı oluşmadığı gözlemlenmiştir. Kaplamalarda adeziv hasar, chevron hasarı ve ara yüzey parçalanması (spallation) meydana gelmemiştir. Artan yük ile birlikte kaplama taban malzemedan ayrılmış kaplama kopmuştur.

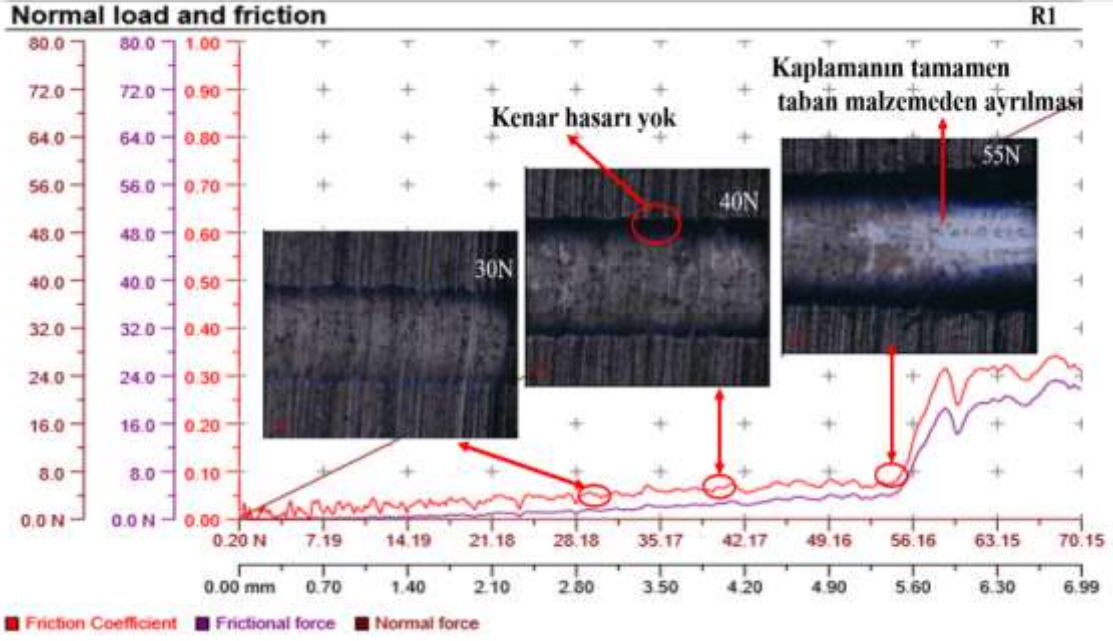
TiBN ve TiCN kaplamalar yüksek sertlik (40GPa-35.7GPa), yüksek termal kararlılık, iyi aşınma ve korozyon direnci, düşük bası iç gerilmeye (1GPa) sahip adezyonu yüksek kaplamalardır. (Saoula vd 2016; Han vd 2017). Nb demir ve diğer metaller ile kullanılmaktadır. Özellikle Ti ile kullanıldığında yüksek ısıya direnç gerektiren jet motorlarında kullanılır. TiCN filmlere Nb eklenmesi taban malzeme ile film arasındaki adezyonunu artırır.

TiNbCN filmler TiCN filmlerden daha düşük gerilmeye sahiptir. Düşük gerilmeden dolayı TiNbCN filmlerde yüksek adezyon elde edilir. TiCN filmlere Nb eklenmesi gözenekleri büyük oranda azaltır ve korozyon direncini artırır. Sonuçta Nb eklenmesi TiCN filmlerin korozyon direncini ve adezyonu artırmaktadır (Caicedo vd 2013; Constantin vd 2016; Pruncu vd 2017)

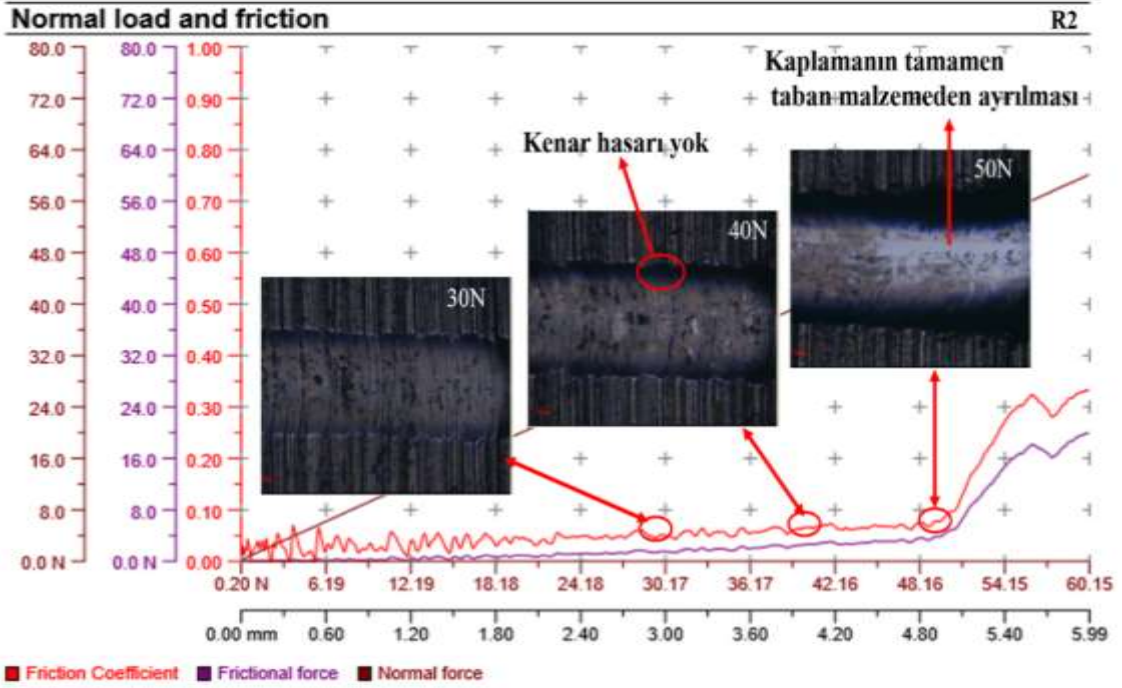
**Tablo 16.** TiBCN:Nb Kaplamaların kritik yük değerleri ve kritik yük için gürültü oranları

| Kaplama No         | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5               | R6       | R7    | R8    | R9    |
|--------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|------------------|----------|-------|-------|-------|
| Kritik yük (N)     | 55                     | 50       | 53                  | 58       | 54               | 40       | 35    | 44    | 47    |
| S/N                | 34,81                  | 33,98    | 34,49               | 35,27    | 34,65            | 32,04    | 30,88 | 32,87 | 33,45 |
| Parametre Seviyesi | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | Nb Gerilimi (-V) |          |       |       |       |
|                    | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N       | Ort, S/N |       |       |       |
| 1                  | 103,19                 | 34,42    | 100,96              | 33,65    | 99,79            | 33,26    |       |       |       |
| 2                  | 101,96                 | 33,98    | 101,41              | 33,80    | 102,51           | 34,17    |       |       |       |
| 3                  | 97,2                   | 32,4     | 99,95               | 33,32    | 100,02           | 33,34    |       |       |       |

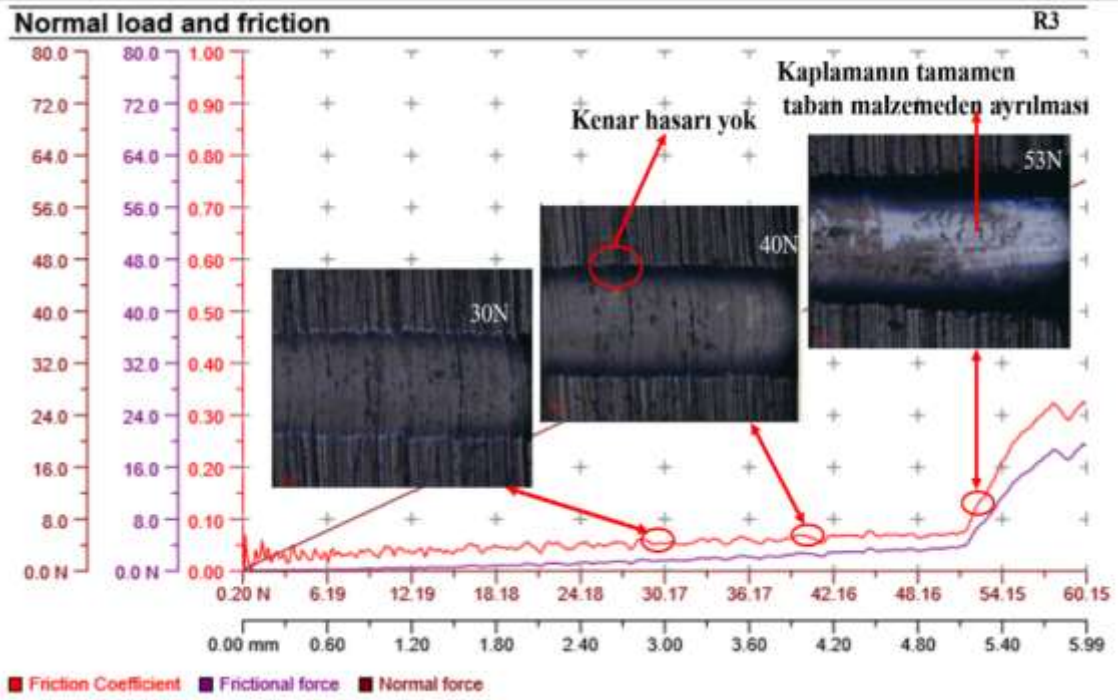
TiBCN:Nb filmlerin kritik yük değerleri için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Tablo 16’da ve parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 57’de verilmiştir. Kritik yük değerleri için optimum parametreler “en büyük en iyi” şeklinde belirlenmelidir. S/N değeri  $-10\log(1/y^2)$  formülü ile belirlenmiştir. Şekil 57’de görüldüğü gibi optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 2.5sccm; Nb gerilimi için -700V; Taban gerilimi için ise -50V olarak elde edilmiştir.



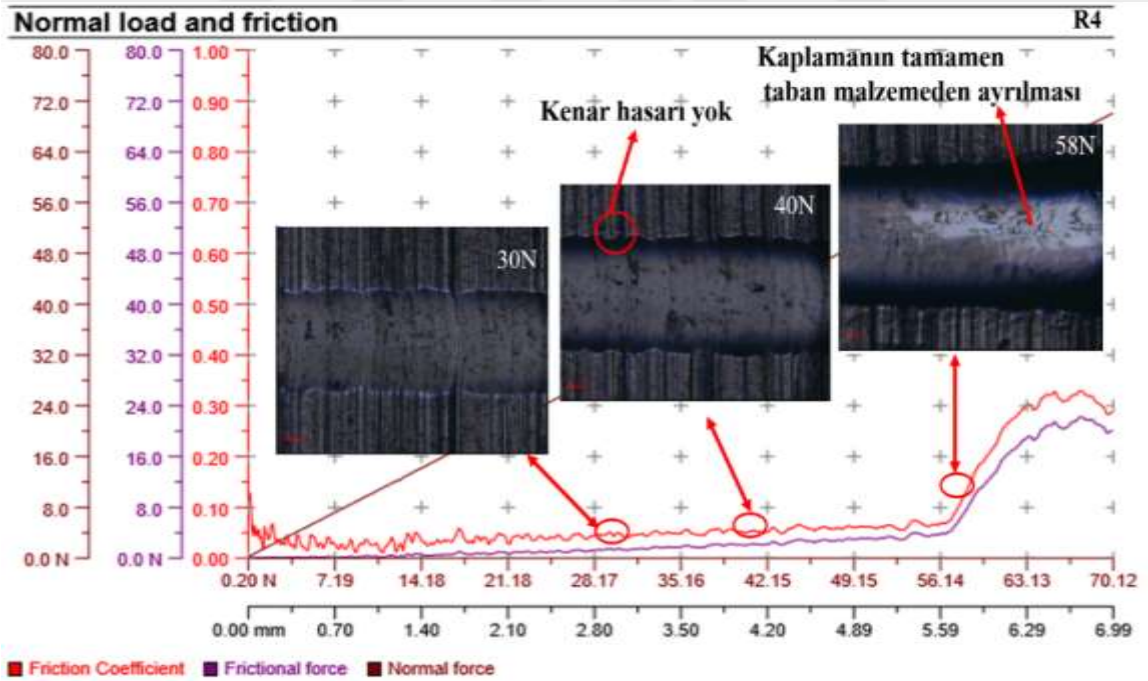
Şekil 48. R1 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



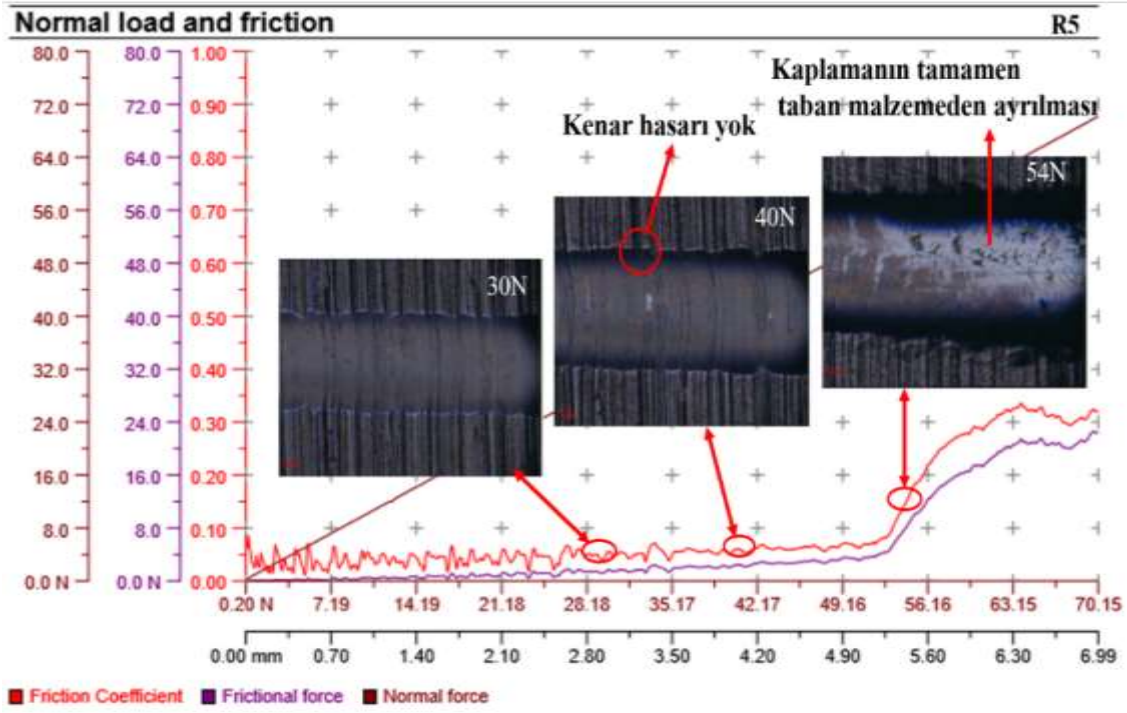
Şekil 49. R2 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



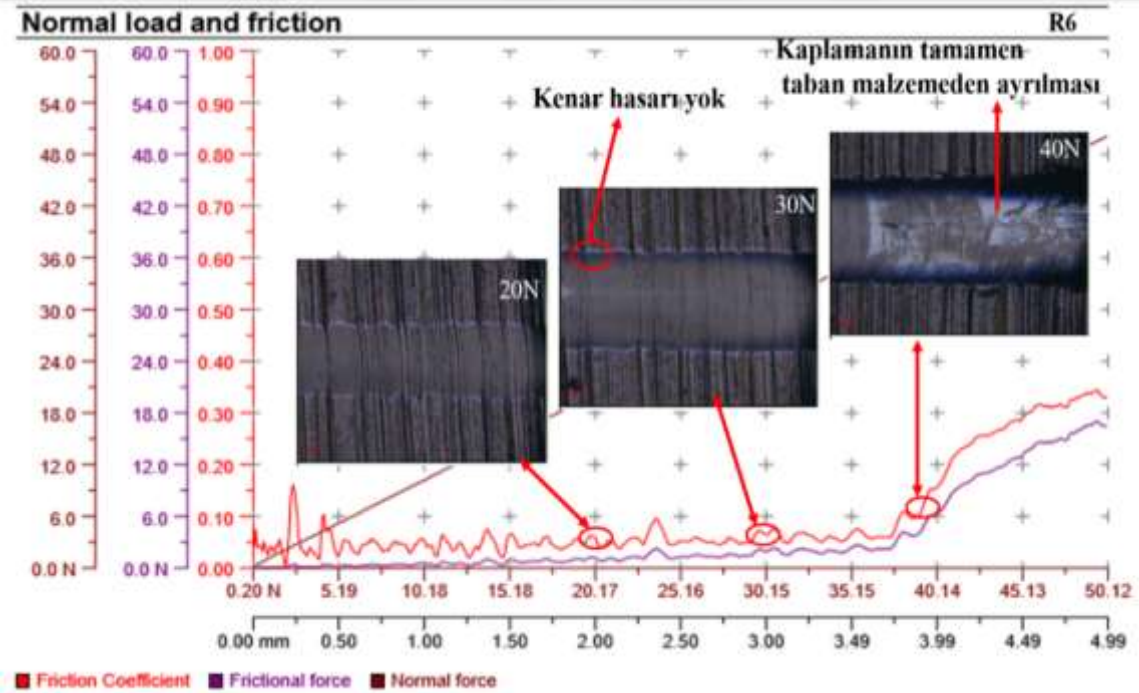
Şekil 50. R3 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



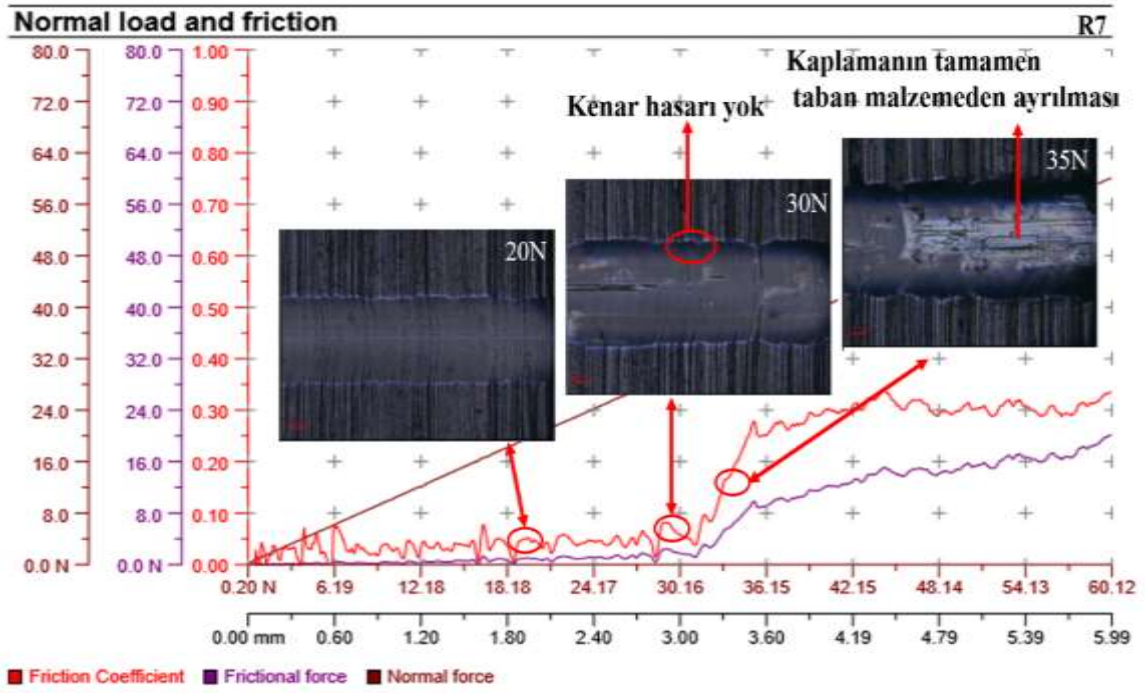
Şekil 51. R4 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



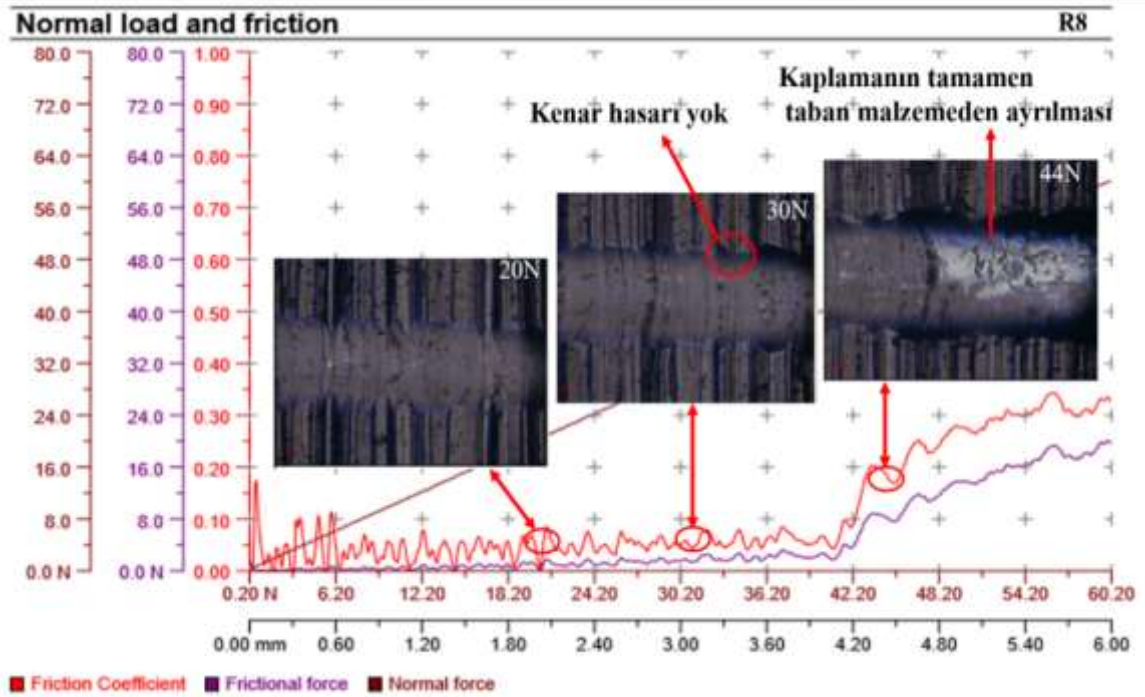
Şekil 52. R5 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



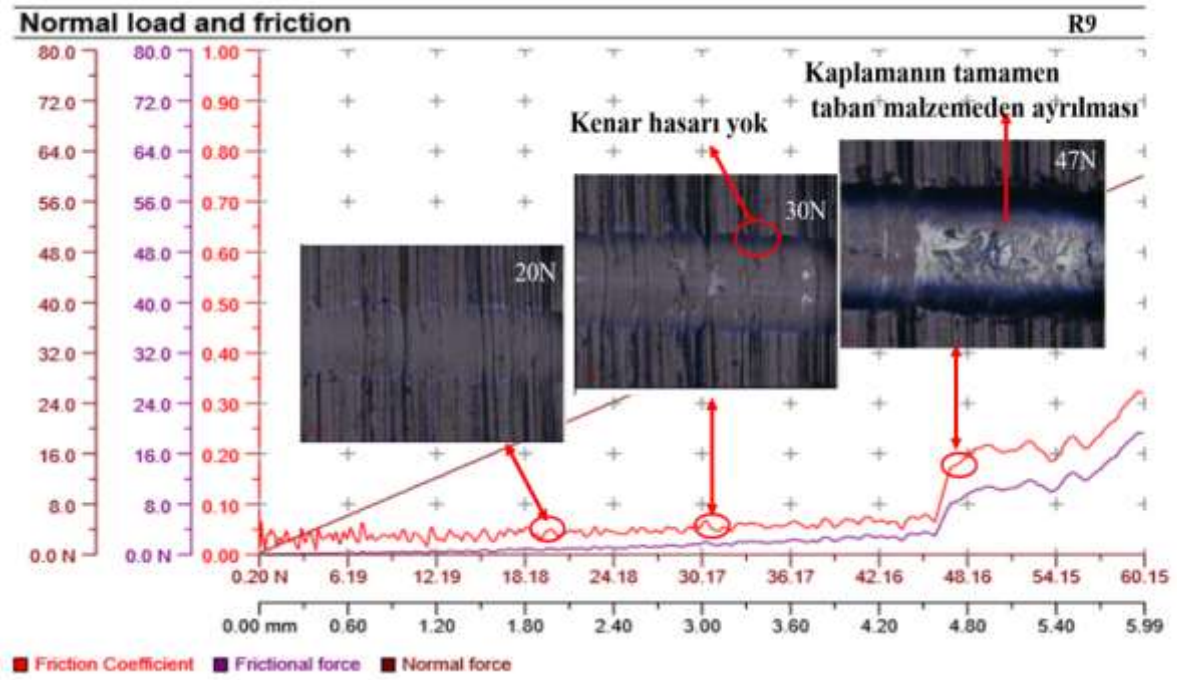
Şekil 53. R6 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



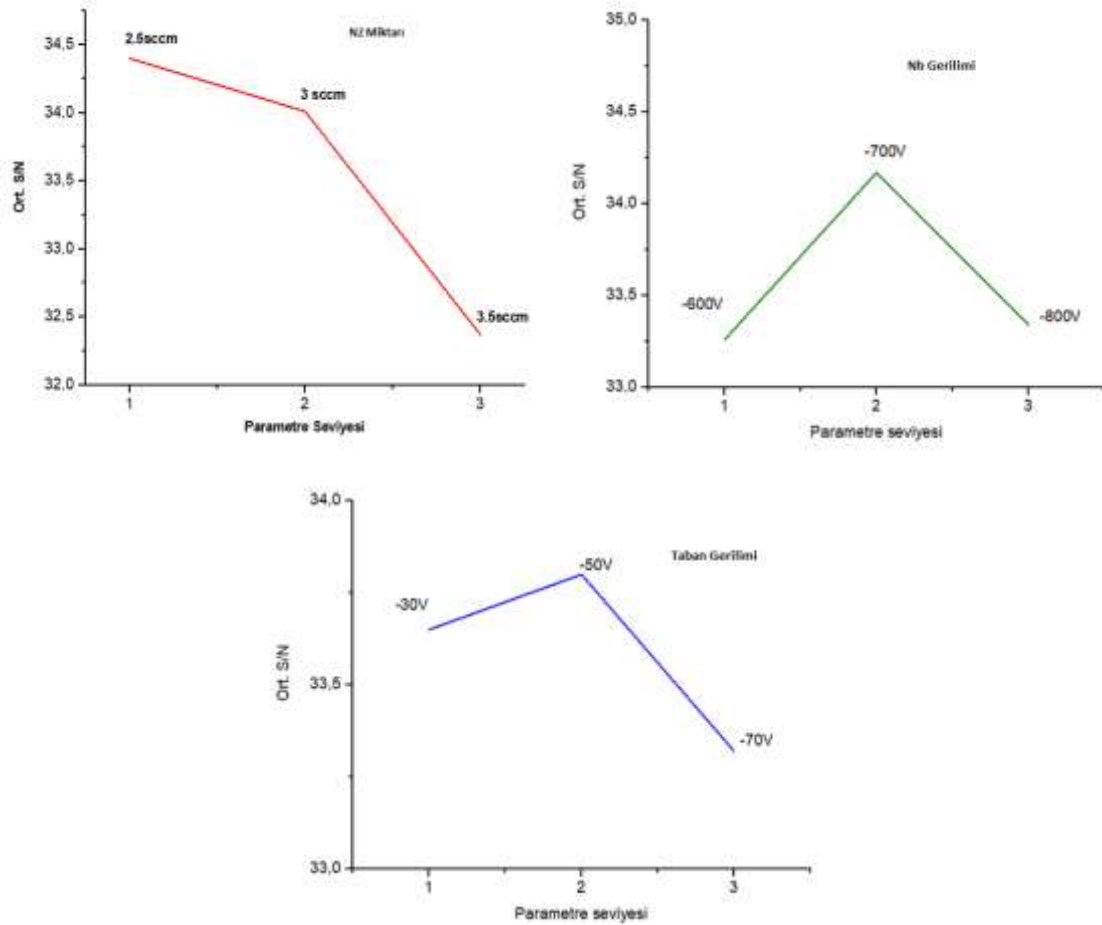
Şekil 54. R7 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



Şekil 55. R8 TiBCN:Nb kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



Şekil 56. R9 TiBCN:Nb kaplamanının scratch (çizik) testi sonucu



Şekil 57. TiBCN:Nb filmlerin kritik yük değerleri için parametre seviyesi ortalama S/N grafiği

### ***TiBCN:Zr Kaplamalar***

TiBCN:Zr kaplamaların adezyon özelliklerini belirlemek için scratch (çizik) testi yapıldı. Elde edilen kritik yük değerleri Tablo 17’de verilmiştir.

**Tablo 17.** (TiBC N)-Zr kaplamaların kritik yük değerleri

| Deney               | R1 | R2 | R3  | R4  | R5  | R6 | R7 | R8 | R9 |
|---------------------|----|----|-----|-----|-----|----|----|----|----|
| Kritik Yük (Lc) (N) | 80 | 65 | 100 | 125 | 110 | 60 | 95 | 65 | 80 |

Taguchi deney tasarımı ile büyütülmüş TiBCN:Zr kaplamaların adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonuçları Şekil 58-Şekil 66 arasında verilmiştir. Kaplamaların adezyon değerleri kritik yük ile belirlenmektedir ve bu doğrultuda en yüksek adezyon değeri (125N), R4 kaplama parametrelerinde elde edilirken en düşük adezyon değeri (60N) R6 kaplama parametrelerinde elde edildi. Çizik üzerinden mikroskop görüntüleri incelendiğinde tüm kaplamalarda kenar hasarı saptanmamıştır. Kaplamalarda çizik içinde; adeziv hasar, chevron hasarı ve ara yüzey parçalanması (spallation) meydana gelmemiştir. Artan yük ile birlikte kaplama taban malzemeden ayrılmıştır.

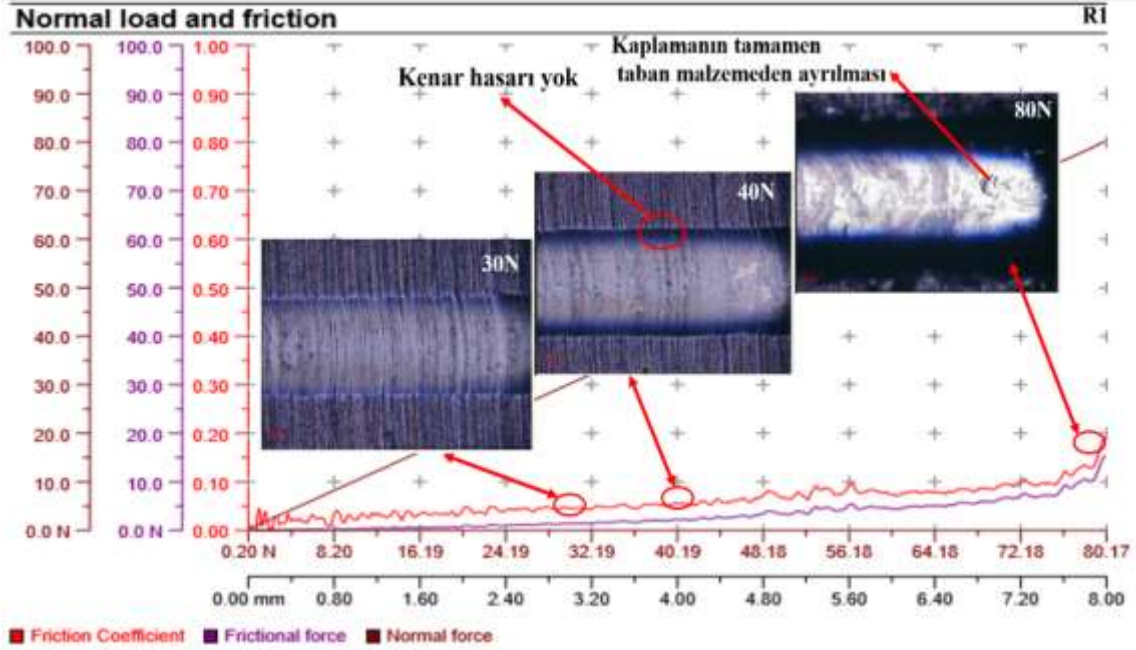
TiCN kaplamalarına Zr, Nb eklemesiyle kaplamaların adezyonu artmaktadır ve aynı zamanda da korozyon direnci artmaktadır. TiNbCN kaplamalar TiZrCN ile karşılaştırıldığında en iyi korozyon direnci sergiler (Pruncu vd 2017).

Purushotham ve arkadaşları, ayrıca TiN kaplamanın aşınma direncini ve adezyon değerini kaplamada TiZrN fazını oluşturmak için zirkonyum eklenerek artırılabilceğine dikkat çekmiştir (Purushotham vd 2008).

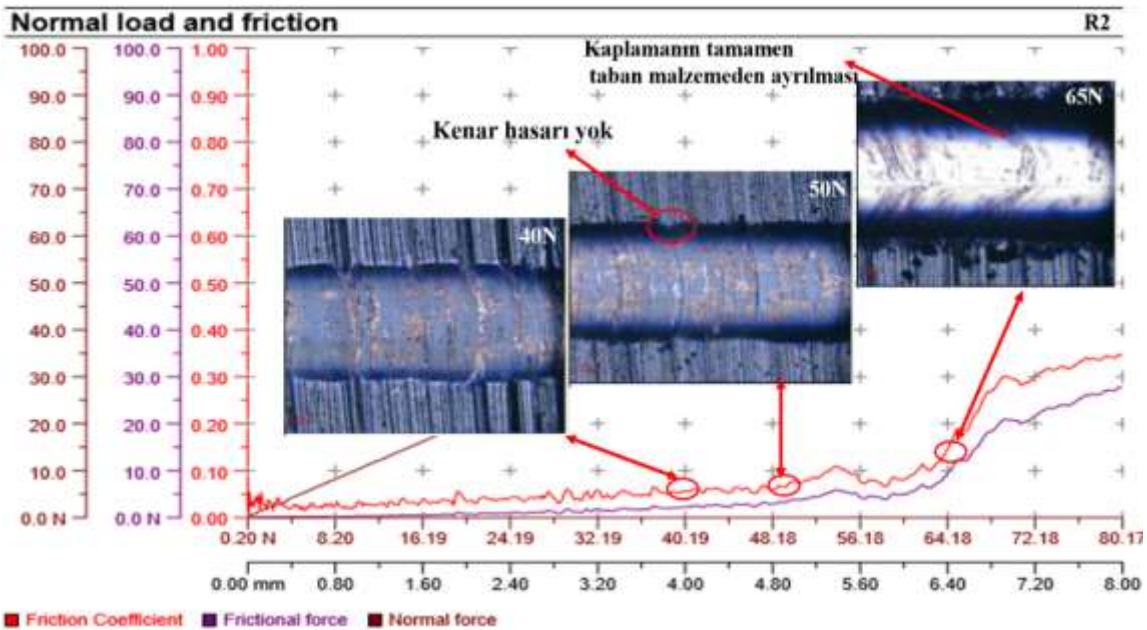
**Tablo 18.** TiBCN:ZrKaplamların kritik yük değerleri ve kritik yük için gürültü oranları

| Kaplama No         | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5               | R6       | R7    | R8    | R9    |
|--------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|------------------|----------|-------|-------|-------|
| Kritik yük (N)     | 80                     | 65       | 100                 | 125      | 110              | 60       | 95    | 65    | 80    |
| S/N                | 38,1                   | 36,25    | 40                  | 42       | 40,82            | 35,56    | 39,55 | 36,25 | 38,06 |
| Parametre Seviyesi | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | Nb Gerilimi (-V) |          |       |       |       |
|                    | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N       | Ort, S/N |       |       |       |
| 1                  | 114,3                  | 38,10    | 119,61              | 39,87    | 109,87           | 36,62    |       |       |       |
| 2                  | 118,38                 | 39,46    | 113,32              | 37,77    | 116,31           | 38,77    |       |       |       |
| 3                  | 113,86                 | 37,95    | 113,62              | 37,87    | 120,37           | 40,12    |       |       |       |

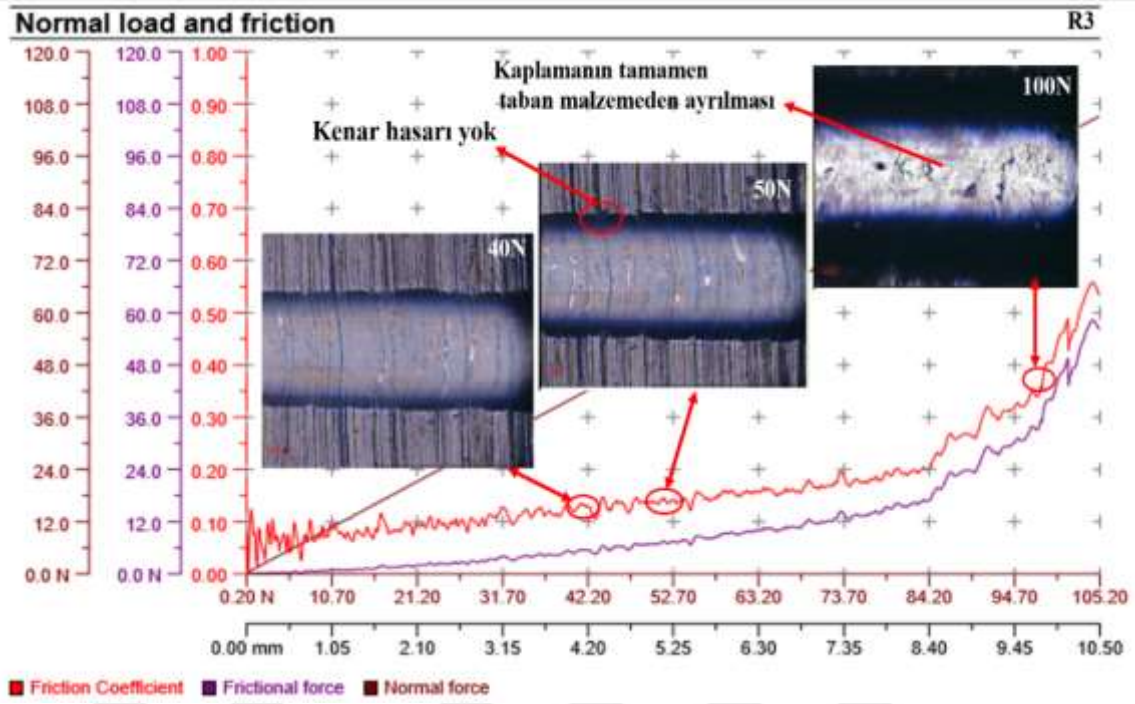
TiBCN:Zr filmlerin kritik yük değerleri için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Tablo 18’de ve parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 67’de verilmiştir. Kritik yük değerleri için optimum parametreler “en büyük en iyi” şeklinde belirlenmelidir. S/N değeri  $-10\log(1/y^2)$  formülü ile hesaplanmıştır. Şekil 67’de görüldüğü gibi optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 4.5 sccm; Zr gerilimi için -800V; Taban gerilimi için ise -30V olarak elde edilmiştir.



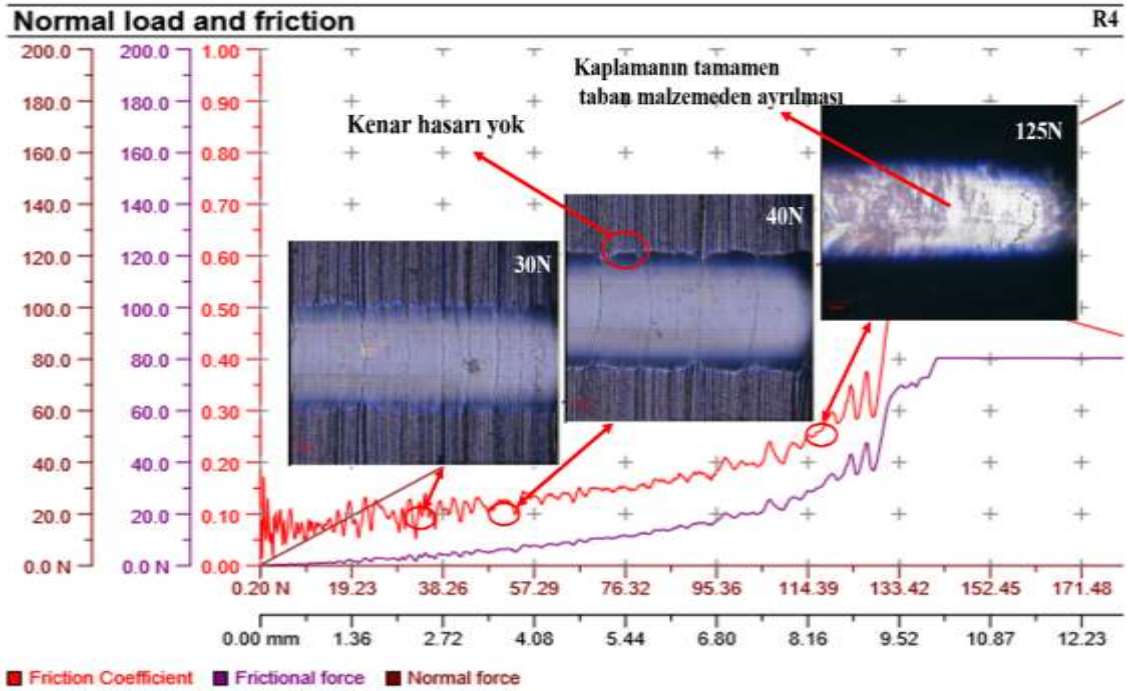
Şekil 58. R1 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



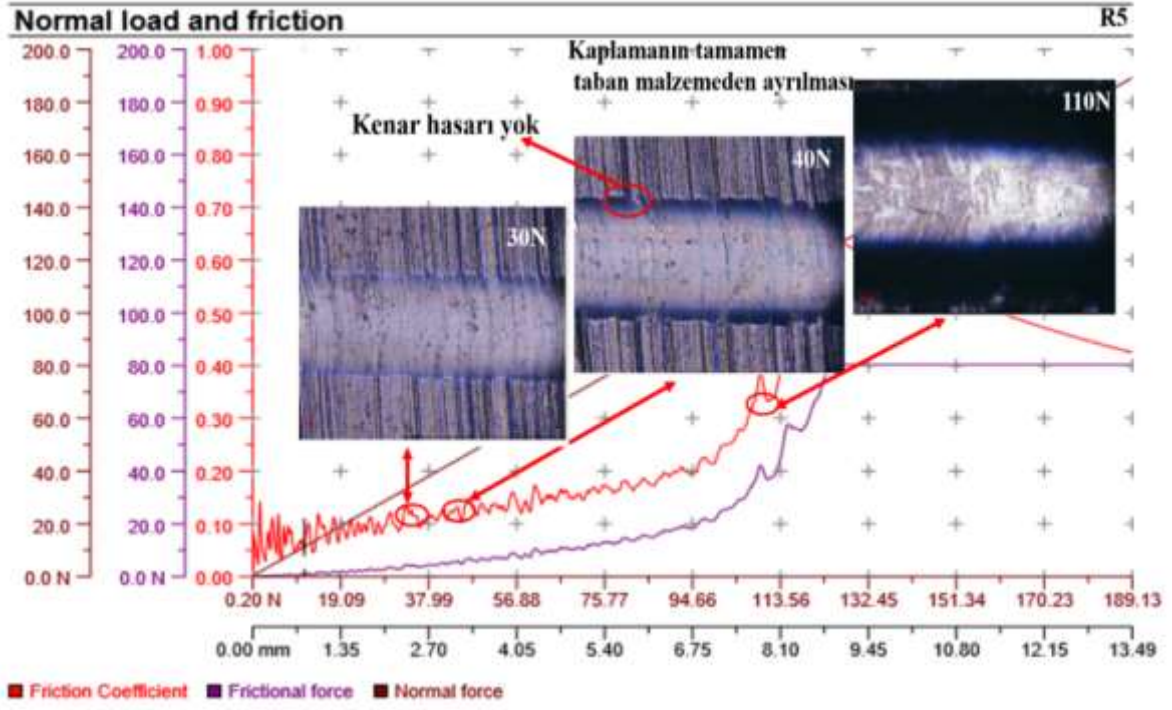
Şekil 59. R2 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



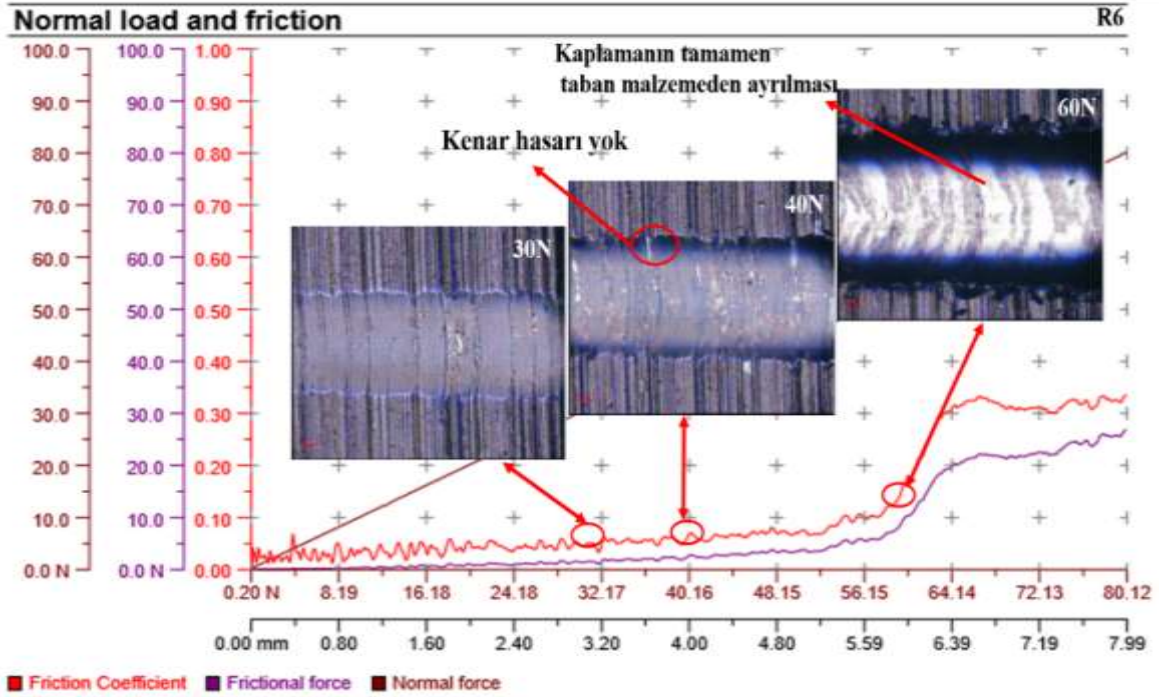
Şekil 60. R3 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



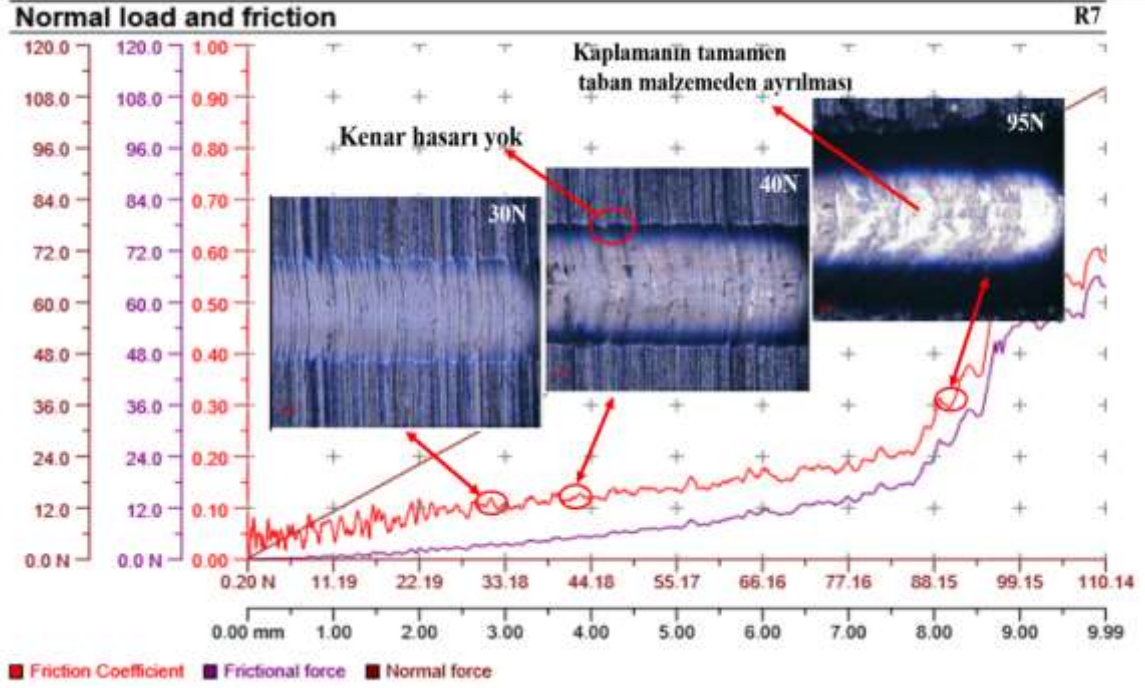
Şekil 61. R4 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



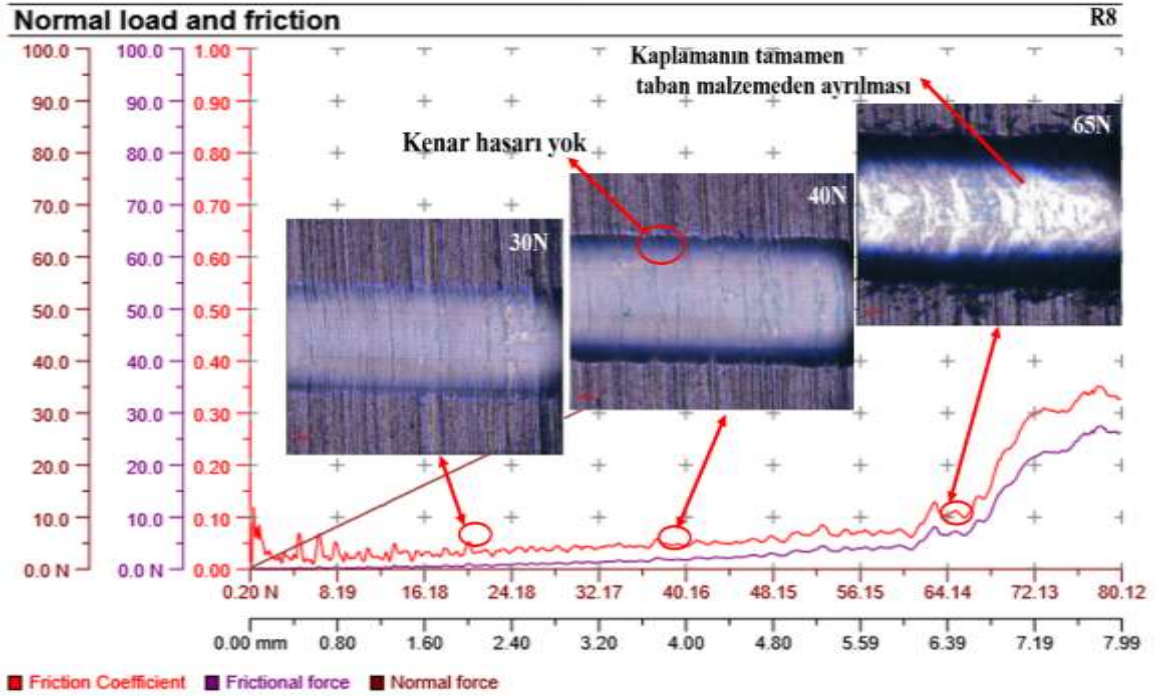
Şekil 62. R5 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



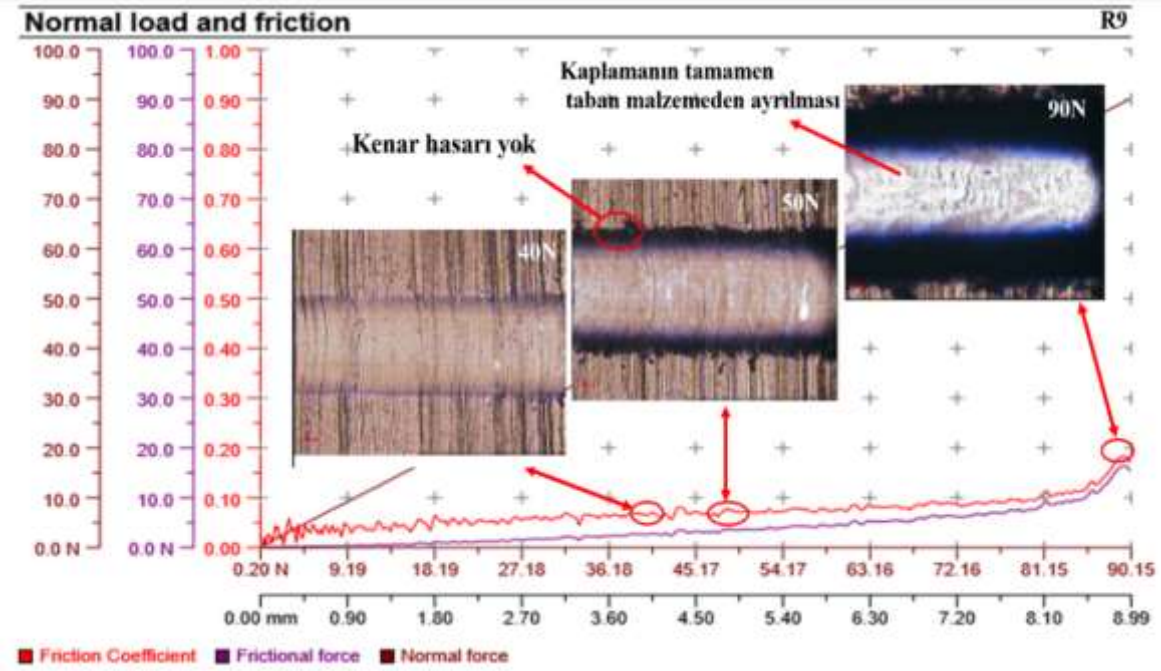
Şekil 63. R6 TiBCN:Zr kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



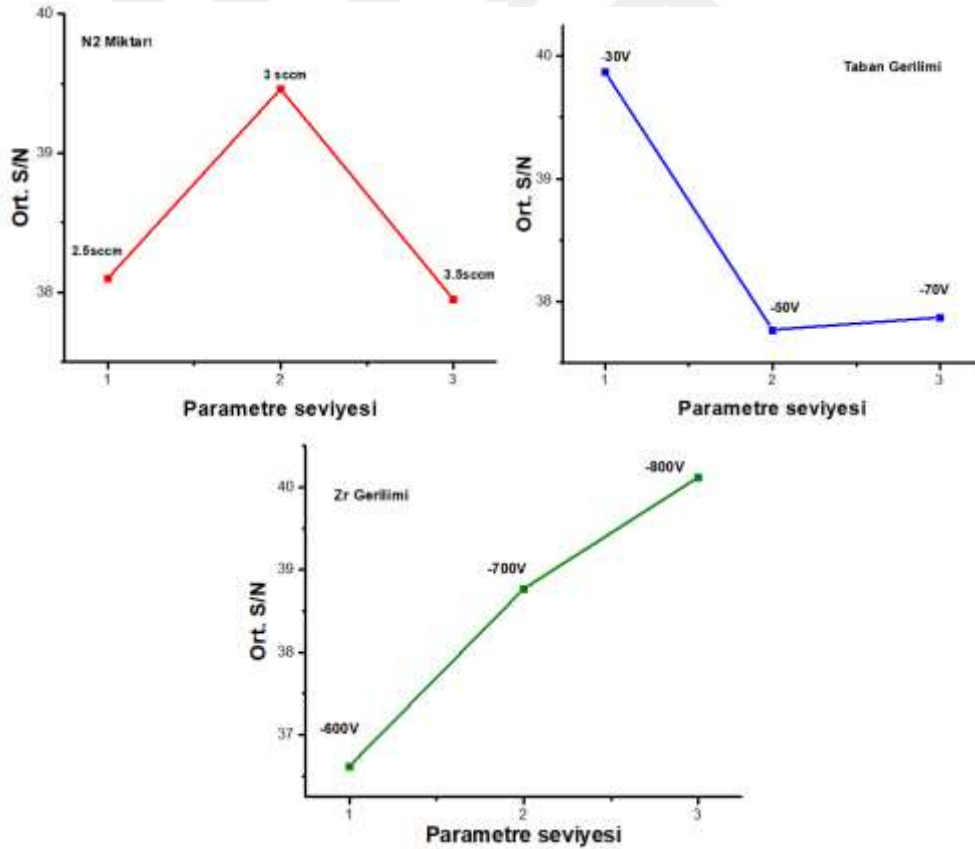
Şekil 64. R7 TiBCN:Zr kaplamanasının scratch (çizik) testi sonucu



Şekil 65. R8 TiBCN:Zr kaplamanasının scratch (çizik) testi sonucu



Şekil 66. R9 TiBCN:Zr kaplamanasının scratch (çizik) testi sonucu



Şekil 67. TiBCN:Zr filmlerin kritik yük değerleri için parametre seviyesi ortalama S/N grafiği

### ***TiBN:La-hBN Kaplamalar***

TiBN:La-hBN kaplamaların adezyon özelliklerini belirlemek için scratch (çizik) testi yapıldı. Elde edilen kritik yük değerleri Tablo 19'da verilmiştir.

**Tablo 19.** TiBN:La-hBN kaplamaların kritik yük değerleri

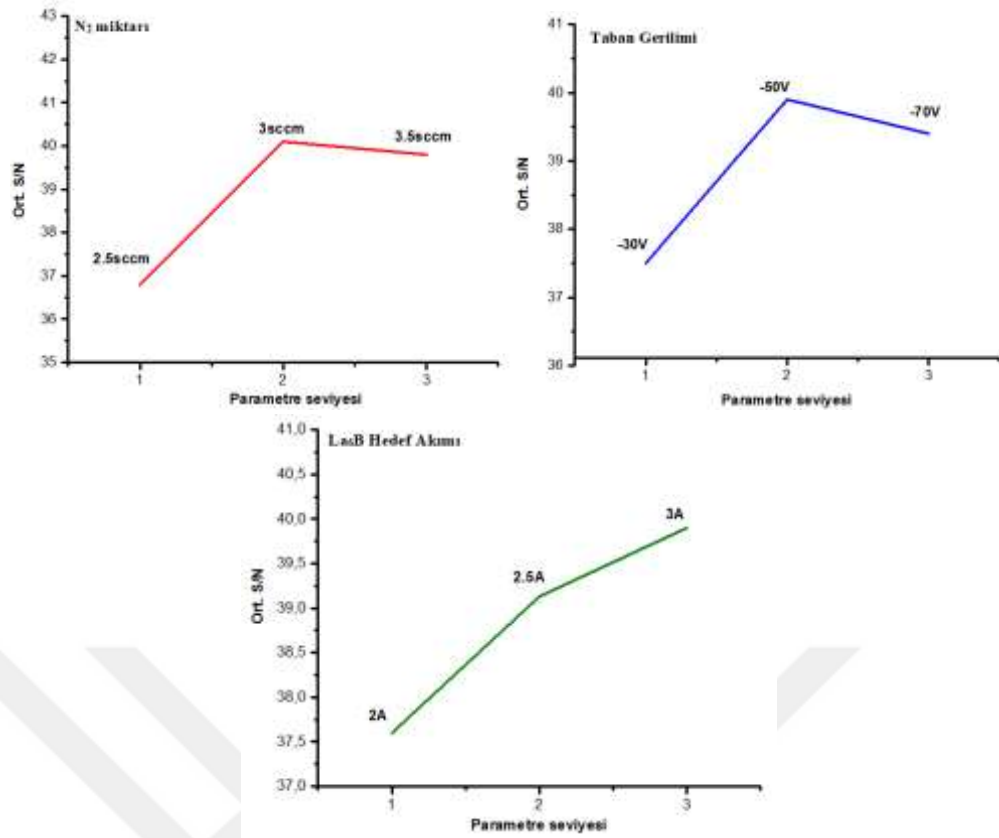
| Deney                          | R1 | R2 | R3 | R4  | R5  | R6 | R7 | R8  | R9 |
|--------------------------------|----|----|----|-----|-----|----|----|-----|----|
| <b>Kritik Yük (Lc)<br/>(N)</b> | 50 | 88 | 92 | 100 | 112 | 93 | 95 | 107 | 93 |

Taguchi deney tasarımı ile büyütülmüş TiBN:La-hBN kaplamaların adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonuçları Şekil 69 - Şekil 77 arasında verilmiştir. Kaplamaların adezyon değerleri kritik yük ile belirlenmektedir ve bu doğrultuda en yüksek adezyon değeri (112N), R5 kaplama parametrelerinde elde edilirken en düşük adezyon değeri (50N) R1 kaplama parametrelerinde elde edildi. Çizik üzerinden mikroskop görüntüleri incelendiğinde tüm kaplamalarda kenar hasarı görülmemiştir. Kaplamalarda adeziv hasar, chevron hasarı ve ara yüzey parçalanması (spallation) meydana gelmemiştir. Artan yük ile birlikte kaplama taban malzemeden ayrılmıştır (Mitterer vd 1996). LaB<sub>6</sub> filmlerin nanokristal ve yoğun bir yapıda ve az miktarda oksijen ihtiva ettiğini ve film sertliğinin ve adezyonun iyi olduğunu rapor etmişlerdir (Craciun vd 2016).

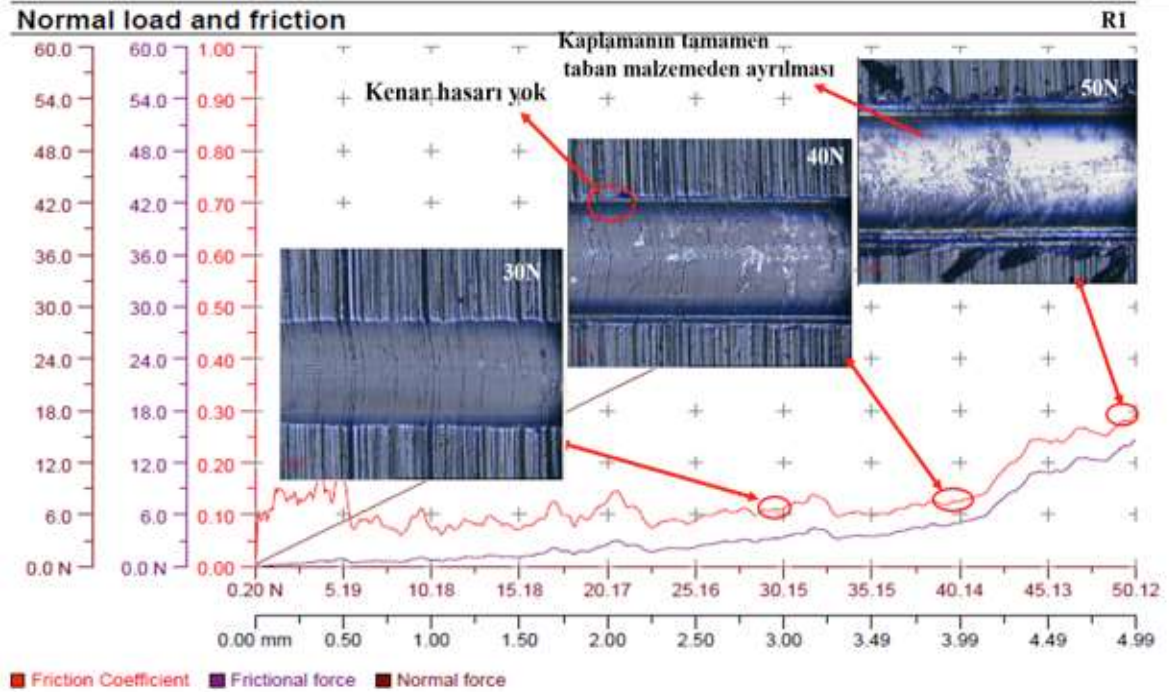
TiBN:La-hBN filmlerin kritik yük değerleri için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Tablo 20’de ve parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 68’de verilmiştir. Kritik yük değerleri için optimum parametreler “en büyük en iyi” olarak alınmalıdır. S/N değeri  $-10\log(1/y^2)$  eşitliği ile hesaplanmıştır. Şekil 68’de görüldüğü gibi optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 3sccm; LaB<sub>6</sub> Hedef Akımı 3A; Taban gerilimi için ise -50V olarak elde edilmiştir.

**Tablo 20.** Kritik yük değerleri ve kritik yük için gürültü oranları

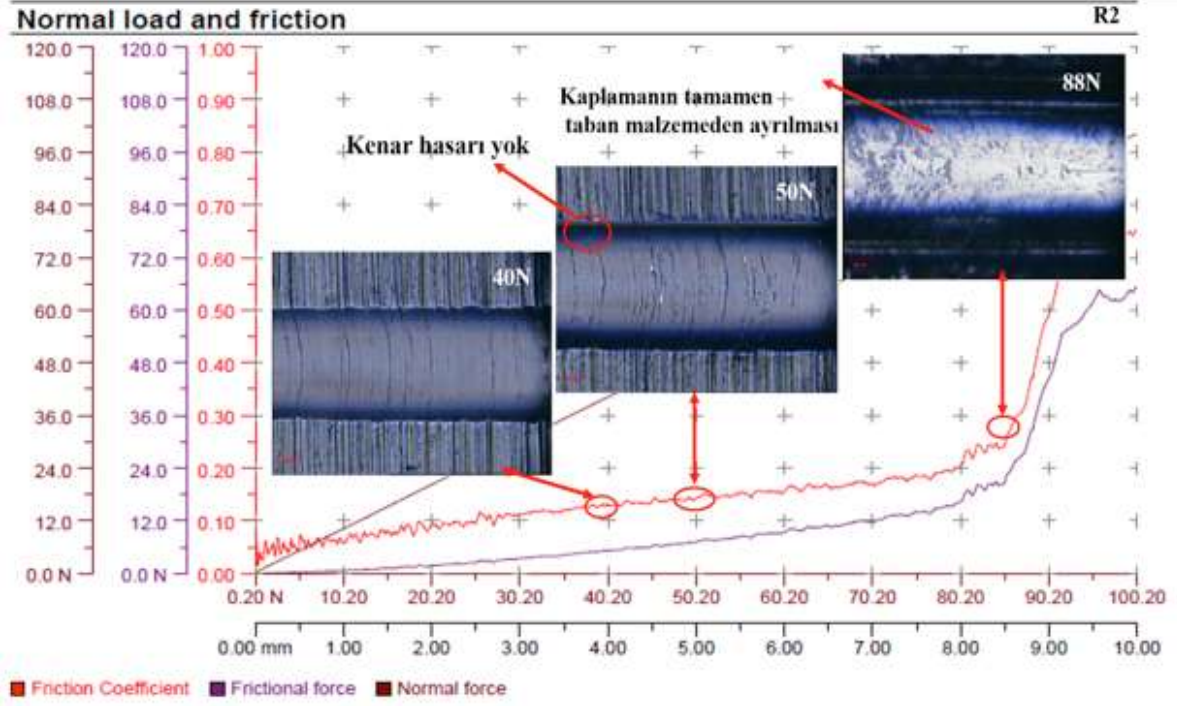
| Kaplama No                | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5                                        | R6       | R7   | R8   | R9   |
|---------------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|-------------------------------------------|----------|------|------|------|
| <b>Kritik yük<br/>(N)</b> | 50                     | 88       | 92                  | 100      | 112                                       | 93       | 95   | 107  | 93   |
| <b>S/N</b>                | 33                     | 38       | 39,3                | 40       | 41                                        | 39,4     | 39,5 | 40,6 | 39,4 |
| Parametre Seviyesi        | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | LaB <sub>6</sub> Hedef Uygulanan Akım (A) |          |      |      |      |
|                           | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N                                | Ort, S/N |      |      |      |
| <b>1</b>                  | 110,3                  | 36,8     | 112,5               | 37,5     | 113                                       | 37,6     |      |      |      |
| <b>2</b>                  | 120,4                  | 40,1     | 119,6               | 39,9     | 117,4                                     | 39,13    |      |      |      |
| <b>3</b>                  | 119,5                  | 39,8     | 118,1               | 39,4     | 119,8                                     | 39,9     |      |      |      |



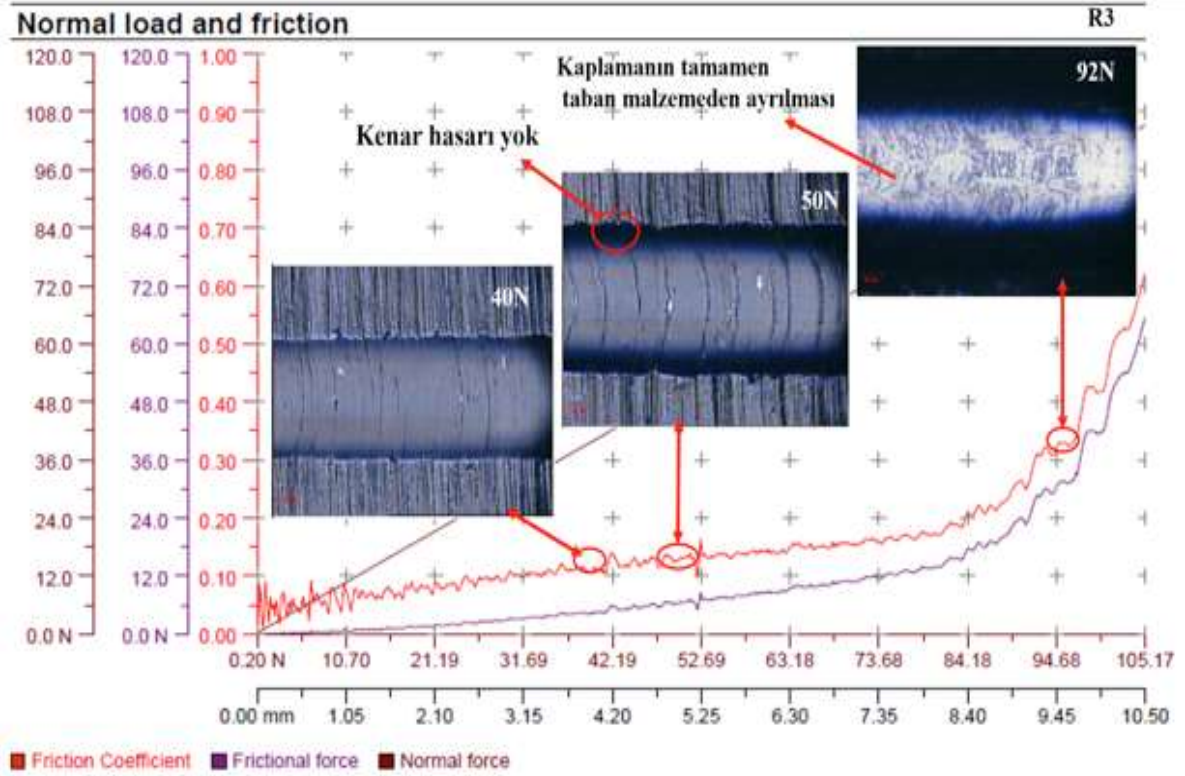
Şekil 68. TiBN:La-hBN filmlerin kritik yük değerleri için parametre seviyesi ortalama S/N grafiği



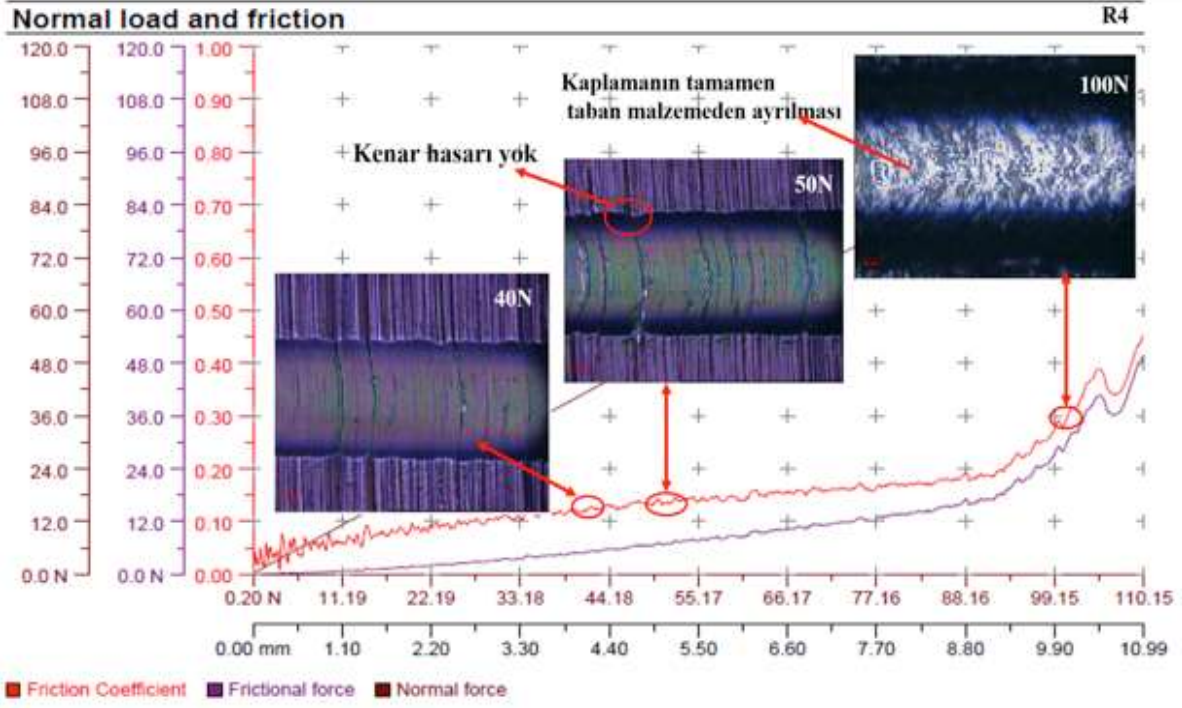
Şekil 69. R1 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



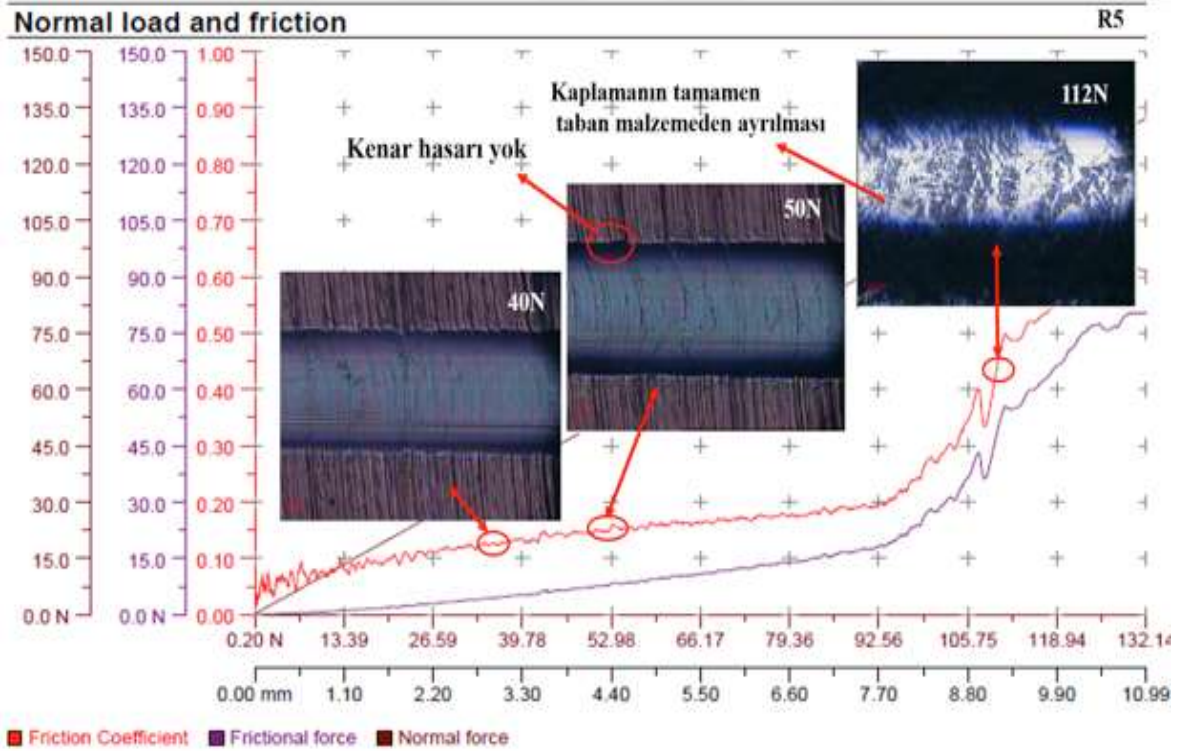
Şekil 70. R2 kaplamanının scratch (çizik) testi sonucu



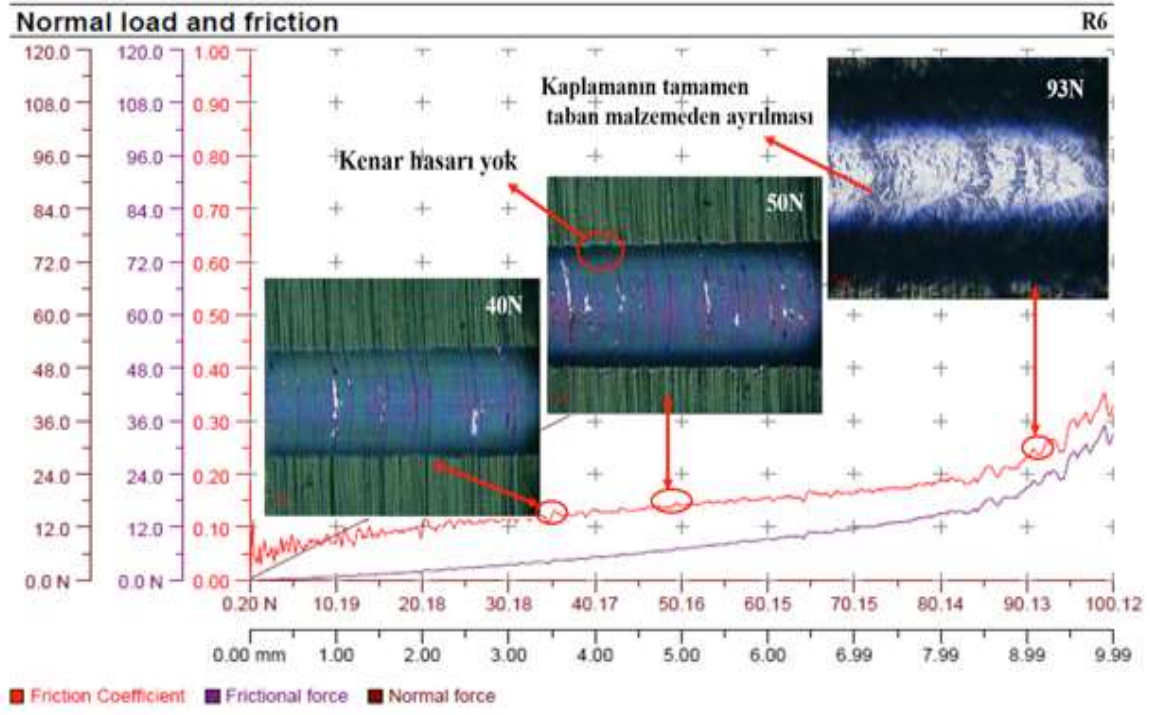
Şekil 71. R3 kaplamanının scratch (çizik) testi sonucu



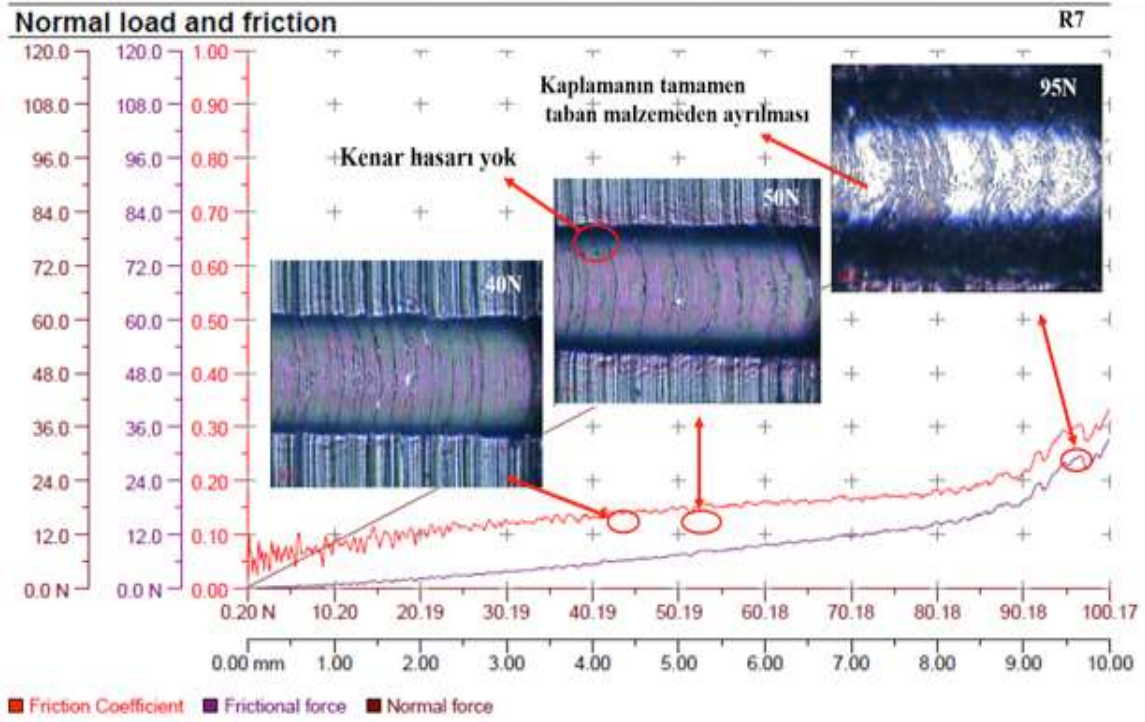
Şekil 72. R4 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



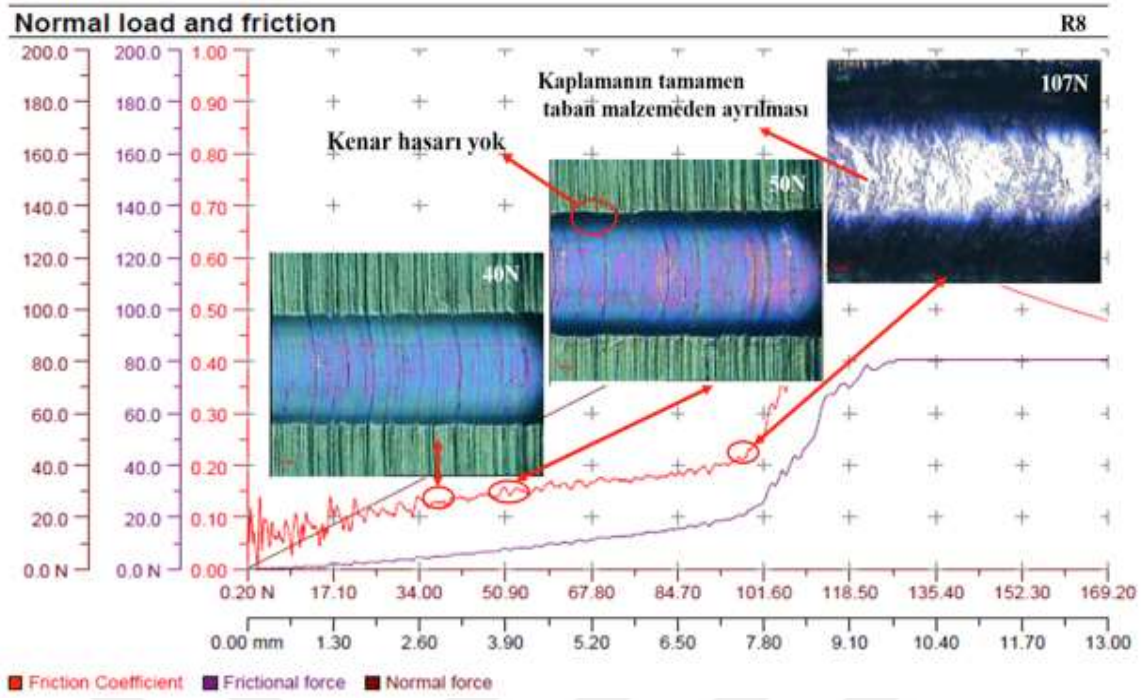
Şekil 73. R5 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



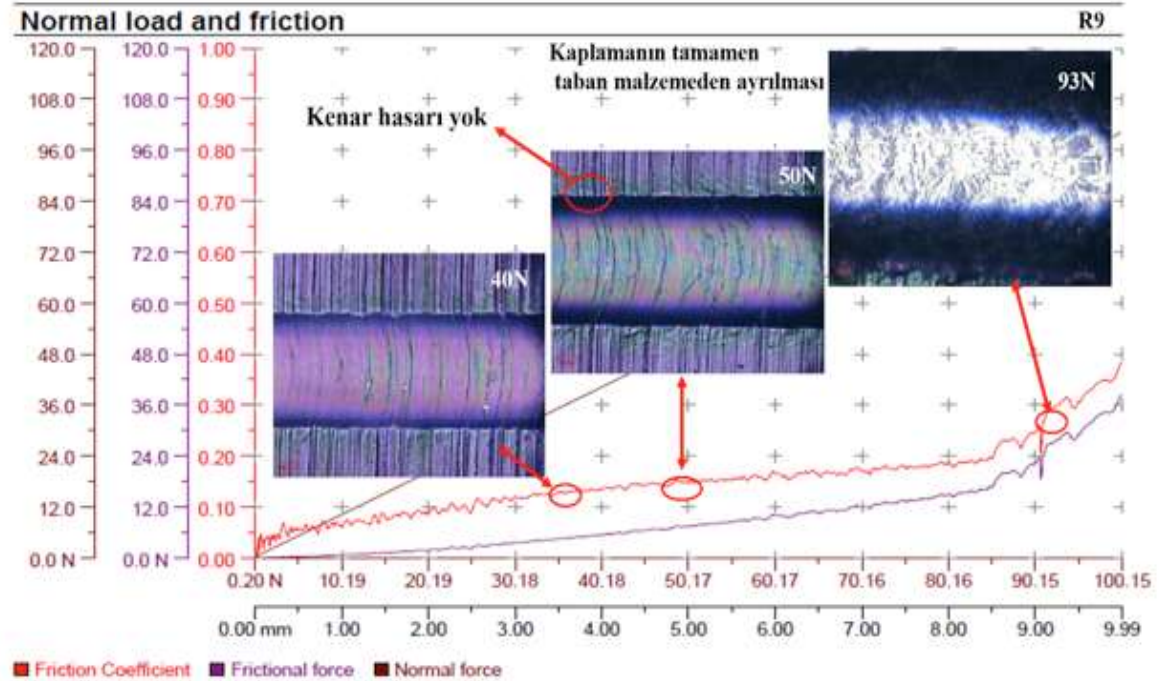
Şekil 74. R6 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



Şekil 75. R7 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



Şekil 76. R8 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu



Şekil 77. R9 kaplamasının scratch (çizik) testi sonucu

- TiBCN:Nb kaplamalarda adezyon değerleri kritik yük ile belirlenmektedir ve bu doğrultuda en yüksek adezyon değeri R4 (58N) kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 3 sccm, taban gerilimi -30V, Nb gerilimi -700V) elde edilirken en düşük adezyon değeri R7 (35N) kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 3.5 sccm, taban gerilimi -30V, Nb gerilimi -800V) elde edildi.

- TiBCN:Zr kaplamaların tümünde scratch (çizik) testi sonuçlarında film kenar hasarı meydana gelmemiştir. R4 (N<sub>2</sub> miktarı 3 sccm, taban gerilimi -30V, Zr gerilimi -700V) kaplamasında en yüksek adezyon değeri 125N, R6(N<sub>2</sub> miktarı 3 sccm, taban gerilimi -70V, Zr gerilimi -600V) kaplamasında ise en düşük adezyon değeri 60N olarak elde edilmiştir.
- Kaplamaların adezyon değerleri kritik yük ile belirlenmektedir ve bu doğrultuda en yüksek adezyon değeri TiBN:La-hBN kaplamalarında R5 (L<sub>c</sub>:112N) kaplama parametrelerinde (N<sub>2</sub> miktarı 2.5sccm, taban gerilimi -50V, LaB<sub>6</sub> hedef akımı için 3A) elde edilirken en düşük adezyon değeri R1 (L<sub>c</sub>:50N ) kaplama parametrelerinde (N<sub>2</sub> miktarı 2.5sccm, taban gerilimi -30V, LaB<sub>6</sub> hedef akımı için 2A) elde edildi.Bütün kaplamaların çizik profilleri incelendiğinde; kritik yük değerine ulaşmaya kadar, iz kenarlarında herhangi bir türde hasarın (mikro çatlak oluşumu, adezif formunda filmin tabandan ayrılması vb) oluşmadığı gözlemlenmiştir. Çizik profilinin iç yüzeylerinde, kritik yük değerine (film-taban malzeme arayüzey) ulaşmaya kadar kaplama film incelirken, kaplama filmde belirgin bir hasarın meydana gelemediği görülmektedir.

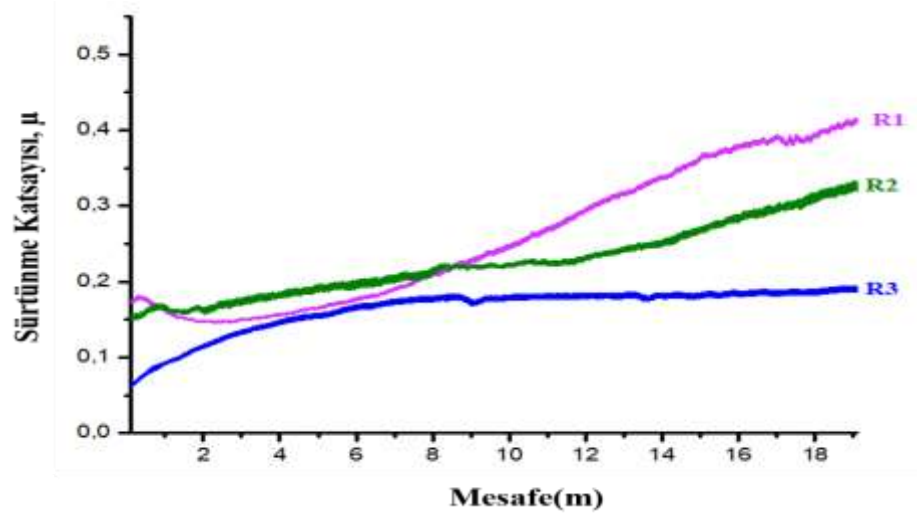
## **Tribo-Test Bulguları ve Tartışma**

### ***TiBCN:Nb Kaplamalar***

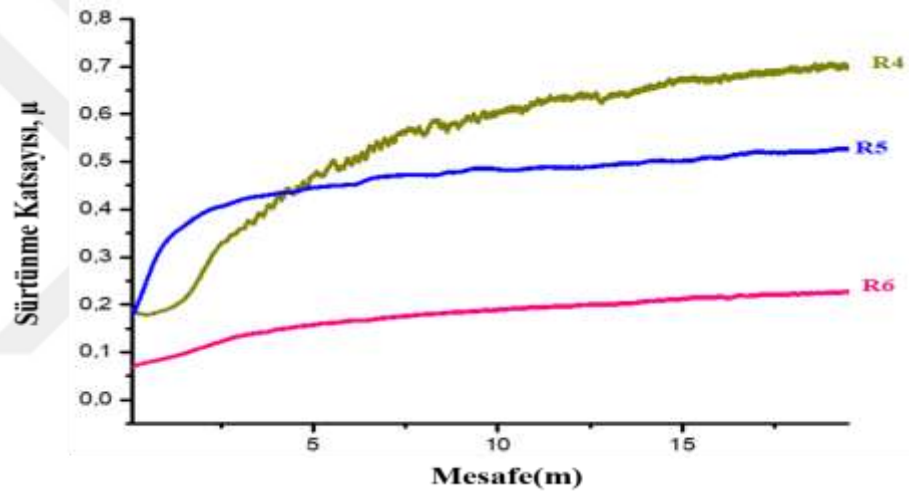
Şekil 78- Şekil 80 arasında TiBCN:Nb kaplamaların sürtünme katsayısı ve mesafe grafikleri verilmiştir. TiBCN:Nb kaplamaların sürtünme katsayıları (Tablo 21) incelendiğinde en düşük sürtünme katsayısı R3(N<sub>2</sub> miktarı 2.5sccm; Nb gerilimi -800V; Taban gerilimi -70 V) kaplamasında en yüksek sürtünme katsayısı ise R4 (N<sub>2</sub> miktarı 3 sccm; Nb gerilimi -700V; Taban gerilimi -30 V) kaplamasında gözlemlenmiştir.

**Tablo 21.** TiBCN:Nb kaplamaların ortalama sürtünme katsayıları

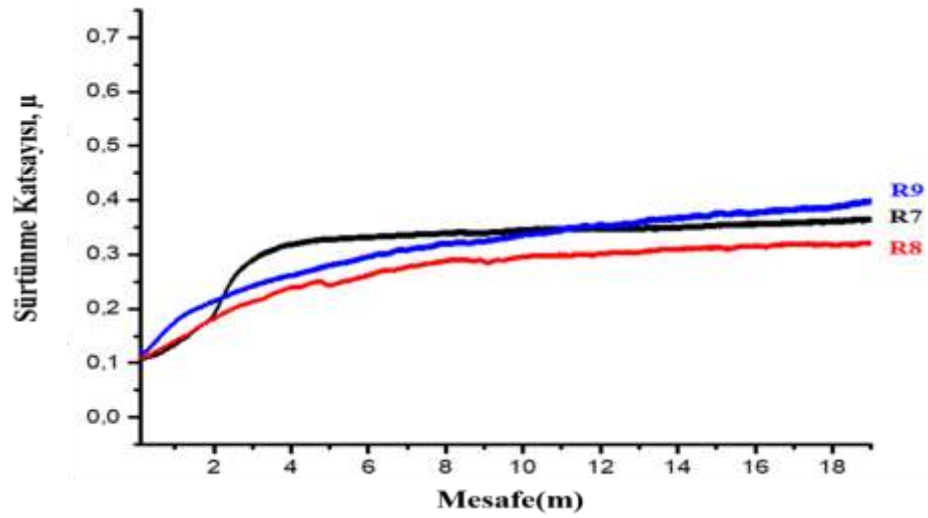
| <b>Kaplama No</b>   | <b>R1</b> | <b>R2</b> | <b>R3</b> | <b>R4</b> | <b>R5</b> | <b>R6</b> | <b>R7</b> | <b>R8</b> | <b>R9</b> |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Ortalama CoF</b> | 0,264     | 0,230     | 0,163     | 0.545     | 0,463     | 0,178     | 0,319     | 0,272     | 0,318     |



Şekil 78. TiBCN:Nb Kaplamaların (R1, R2, R3) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği



Şekil 79. TiBCN:Nb Kaplamaların (R4, R5, R6) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği

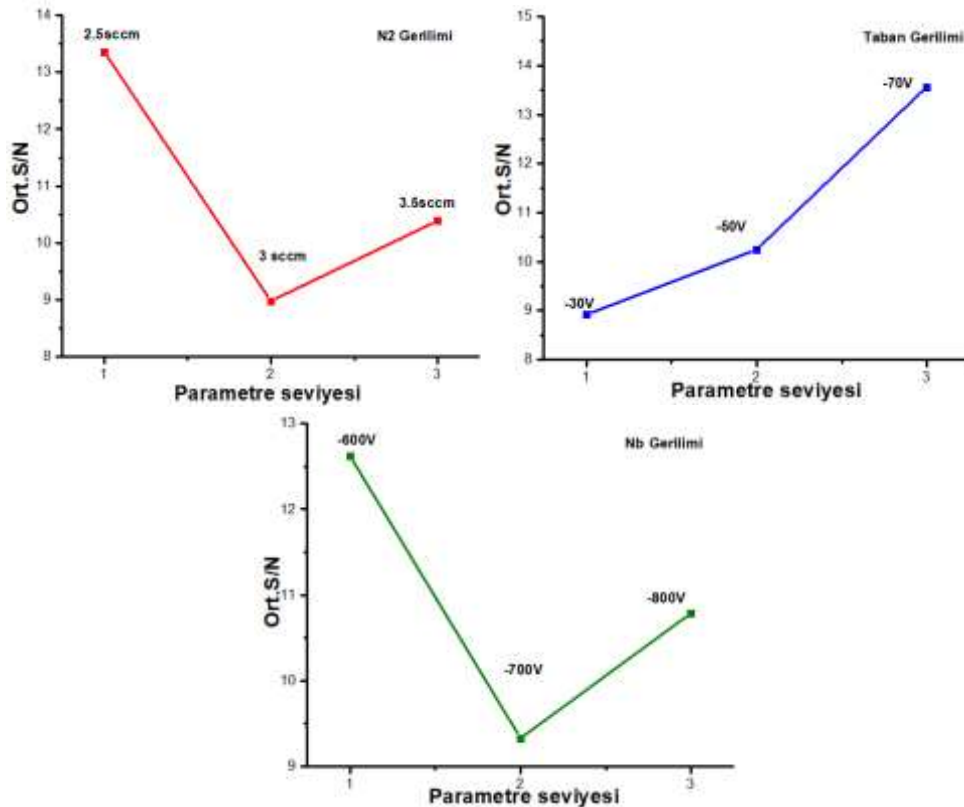


Şekil 80. TiBCN:Nb Kaplamaların (R7, R8, R9) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği

**Tablo 22.** TiBCN:Nb Kaplamaların Sürtünme katsayısı ve sürtünme katsayısı değerleri için hesaplanan gürültü oranları

| Kaplama No         | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5               | R6       | R7    | R8    | R9    |
|--------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|------------------|----------|-------|-------|-------|
| CoF                | 0,264                  | 0,230    | 0,163               | 0,545    | 0,463            | 0,178    | 0,319 | 0,272 | 0,318 |
| S/N                | 11,57                  | 12,77    | 15,76               | 5,27     | 6,69             | 14,99    | 9,92  | 11,30 | 9,95  |
| Parametre Seviyesi | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | Nb Gerilimi (-V) |          |       |       |       |
|                    | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N       | Ort, S/N |       |       |       |
| 1                  | 40,1                   | 13,36    | 26,76               | 8,92     | 37,86            | 12,62    |       |       |       |
| 2                  | 26,95                  | 8,98     | 30,76               | 10,25    | 27,99            | 9,33     |       |       |       |
| 3                  | 31,17                  | 10,39    | 40,7                | 13,57    | 32,37            | 10,79    |       |       |       |

TiBCN:Nb 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. TiBCN:Nb filmlerin sürtünme katsayı değerleri için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Tablo 22’ de görülmektedir. Parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 81’de seçilmelidir. Bu sebeple, S/N değeri  $-10\log(y^2)$  formülü ile hesaplanmıştır. Şekil 81’de görüldüğü gibi optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 2,5sccm; Taban gerilimi için ise -70V; Nb gerilimi -600V için olarak elde edilmiştir



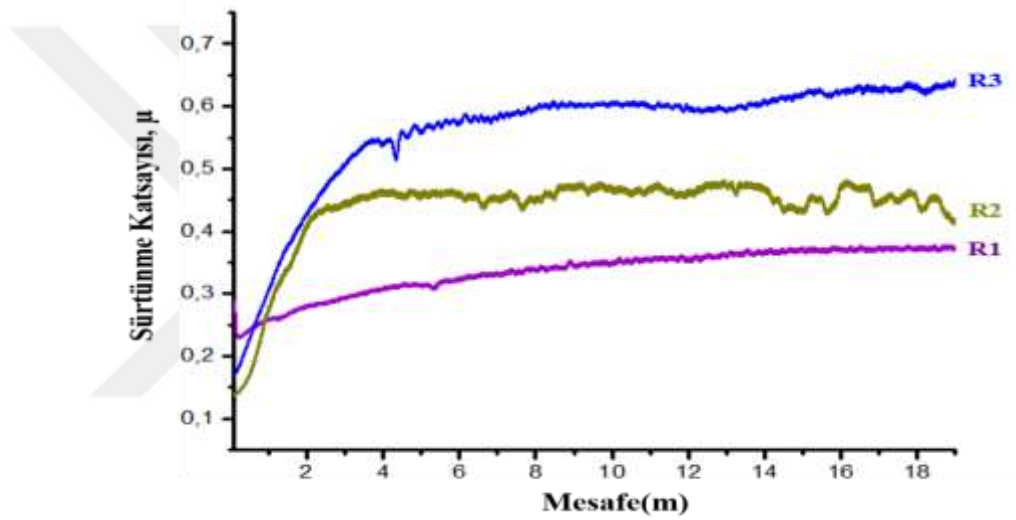
**Şekil 81.** TiBCN:Nb filmleri sürtünme katsayıları için parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği

### TiBCN:Zr Kaplamalar

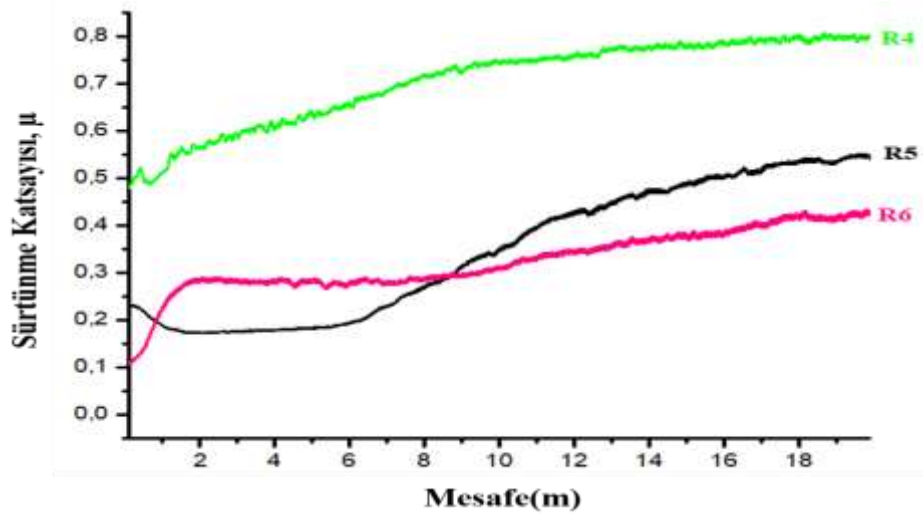
Şekil 82- Şekil 84 arasında TiBCN:Zr kaplamaların sürtünme katsayısı ve mesafe grafikleri verilmiştir. TiBCN:Zr kaplamaların sürtünme katsayıları incelendiğinde (Tablo 23) en düşük sürtünme katsayısı R9(N<sub>2</sub> miktarı 3.5sccm; Zr gerilimi -700V; Taban gerilimi -70 V) kaplamasında en yüksek sürtünme katsayısı ise R8(N<sub>2</sub> miktarı 3.5sccm; Zr gerilimi -600V; Taban gerilimi -50 V) kaplamasında gözlemlenmiştir.

**Tablo 23.** TiBCN:Zr kaplamaların ortalama sürtünme katsayıları

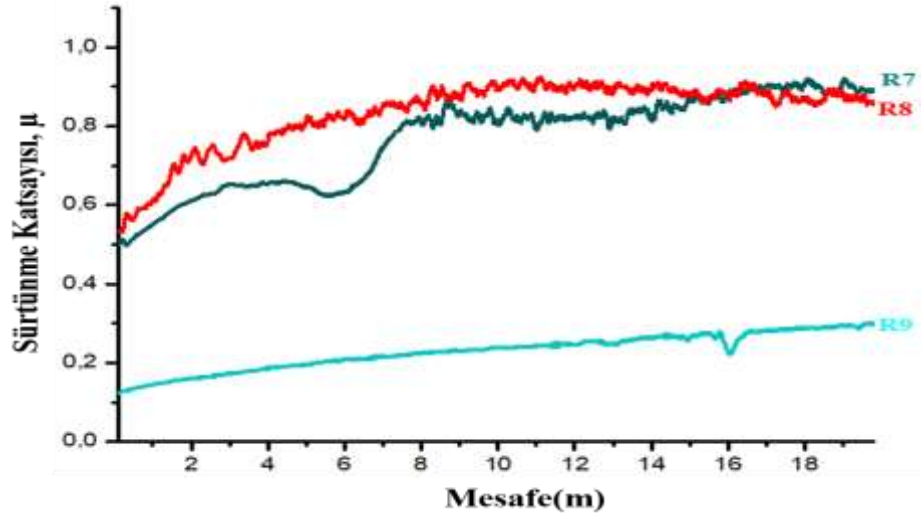
| Kaplama No   | R1    | R2    | R3    | R4    | R5    | R6    | R7    | R8    | R9    |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ortalama CoF | 0,337 | 0,436 | 0,563 | 0,705 | 0,348 | 0,323 | 0,769 | 0,948 | 0,314 |



**Şekil 82.** TiBCN:Zr Kaplamaların (R1, R2, R3) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği



**Şekil 83.** TiBCN:Zr Kaplamaların (R4, R5, R6) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği

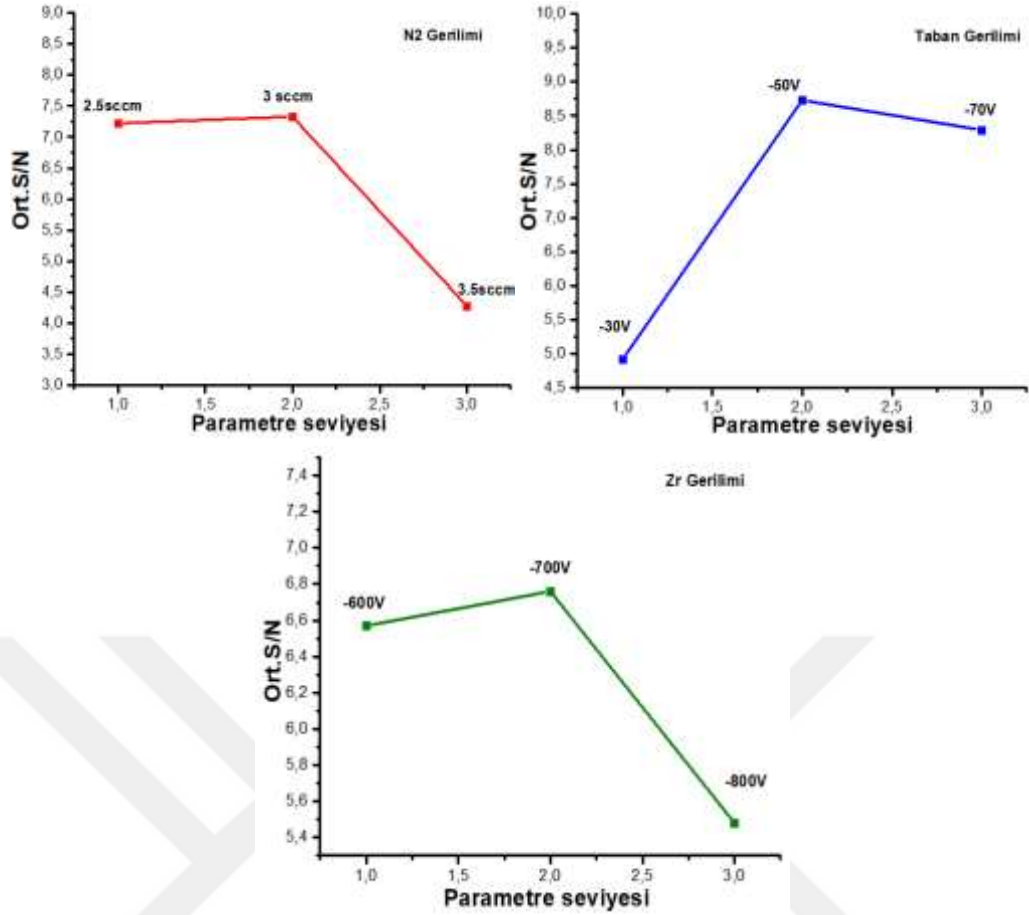


Şekil 84. TiBCN:Zr Kaplamaların (R7, R8, R9) Sürtünme katsayısı- mesafe grafiği

Tablo 24. TiBCN:Zr Kaplamaların Sürtünme katsayısı ve sürtünme katsayısı değerleri için hesaplanan gürültü oranları

| Kaplama No         | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5               | R6       | R7   | R8    | R9    |
|--------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|------------------|----------|------|-------|-------|
| CoF                | 0,337                  | 0,436    | 0,563               | 0,71     | 0,35             | 0,32     | 0,77 | 0,948 | 0,314 |
| S/N                | 9,45                   | 7,21     | 5                   | 3,03     | 9,17             | 9,81     | 2,28 | 0,464 | 10,06 |
| Parametre Seviyesi | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | Zr Gerilimi (-V) |          |      |       |       |
|                    | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N       | Ort, S/N |      |       |       |
| 1                  | 21,66                  | 7,22     | 14,761              | 4,92     | 19,72            | 6,57     |      |       |       |
| 2                  | 22,01                  | 7,33     | 26,19               | 8,73     | 20,3             | 6,76     |      |       |       |
| 3                  | 12,835                 | 4,278    | 24,87               | 8,29     | 16,451           | 5,48     |      |       |       |

TiBCN)-Zr filmlerin sürtünme katsayı değerleri için optimum parametreler Taguchi deney tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Optimum parametreler Taguchi kayıp fonksiyonu olarak tanımlanan gürültü oranı (S/N) kullanılarak saptanmıştır. TiBCN:Zr filmlerin sürtünme katsayı değerleri için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Tablo 24 'te verilmiştir. Parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 85' te verilmiştir. Sürtünme katsayısı değerleri için optimum parametreler “en küçük en iyi” şeklinde belirlenmelidir. Dolayısıyla, S/N değeri  $-10\log(y^2)$  formülü ile hesaplanmıştır. Şekil 85' te görüldüğü gibi optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 3 sccm; Taban gerilimi için ise -50V; Zr gerilimi -700V için olarak elde edilmiştir



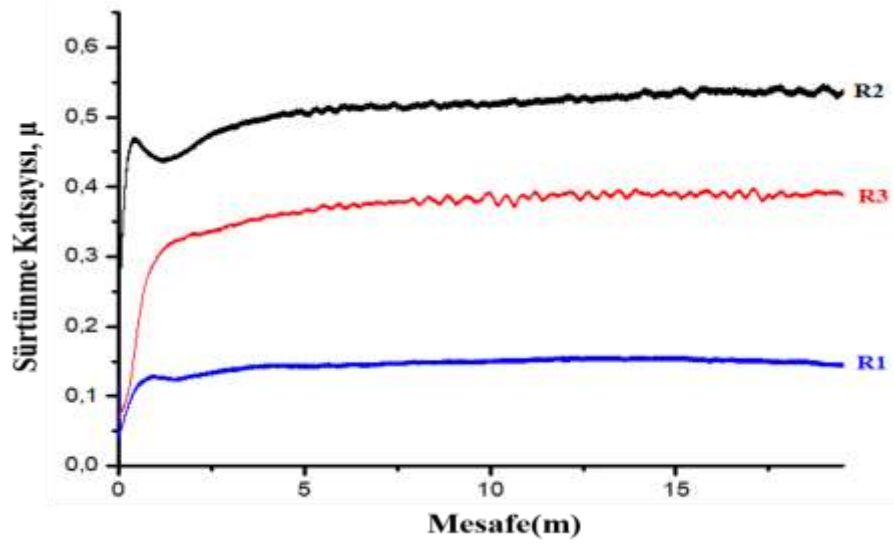
Şekil 85. TiBCN:Zr filmleri sürtünme katsayıları için parametre seviyesi -ortalama S/N grafiği

### ***TiBN:La-hBN Kaplamalar***

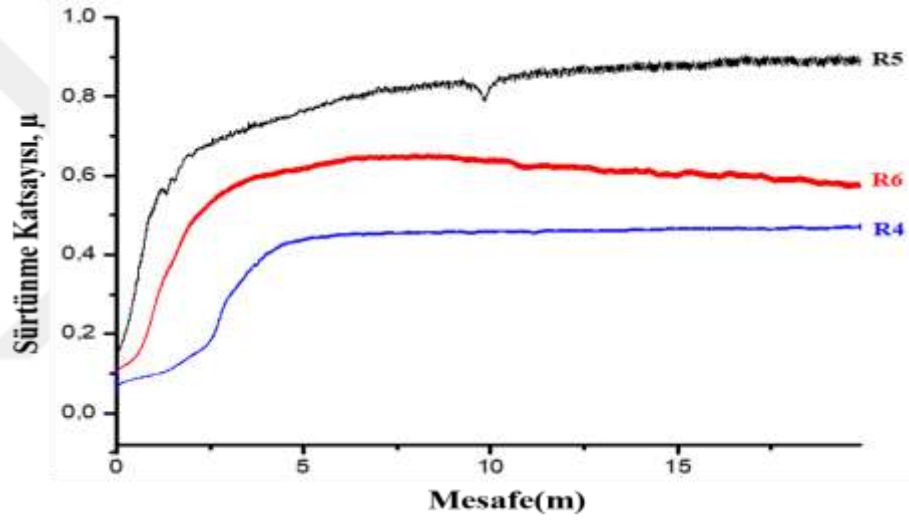
Şekil 86- Şekil 88 arasında TiBN:La-hBN kaplamaların sürtünme katsayısı ve mesafe grafikleri verilmiştir. TiBN:La-hBN kaplamaların sürtünme katsayıları incelendiğinde en düşük sürtünme katsayısı R1 (N<sub>2</sub> miktarı 2sccm; LaB<sub>6</sub> Hedefe Uygulanan Akım 2A; Taban gerilimi - 30 V) kaplamasında, en yüksek sürtünme katsayısı ise R8 (N<sub>2</sub> miktarı 3 sccm, taban gerilimi - 50V, LaB<sub>6</sub> Hedefe Uygulanan Akım 3A) kaplamasından elde edilmiştir.

**Tablo 25.** TiBN:La-hBN kaplamaların ortalama sürtünme katsayıları

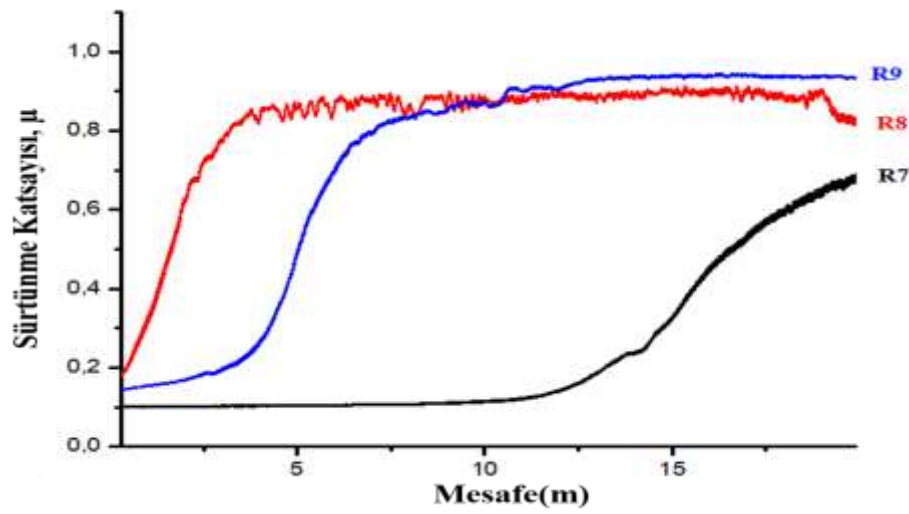
| Kaplama No   | R1    | R2    | R3    | R4    | R5    | R6    | R7    | R8    | R9    |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ortalama CoF | 0,143 | 0,511 | 0,366 | 0,403 | 0,589 | 0,576 | 0,233 | 0,813 | 0,712 |



Şekil 86. TiBN:La-hBN Kaplamaların (R1, R2, R3) Sürtünme katsayısı-mesafe grafiği



Şekil 87. TiBN:La-hBN Kaplamaların (R4, R5, R6) Sürtünme katsayısı-mesafe grafiği

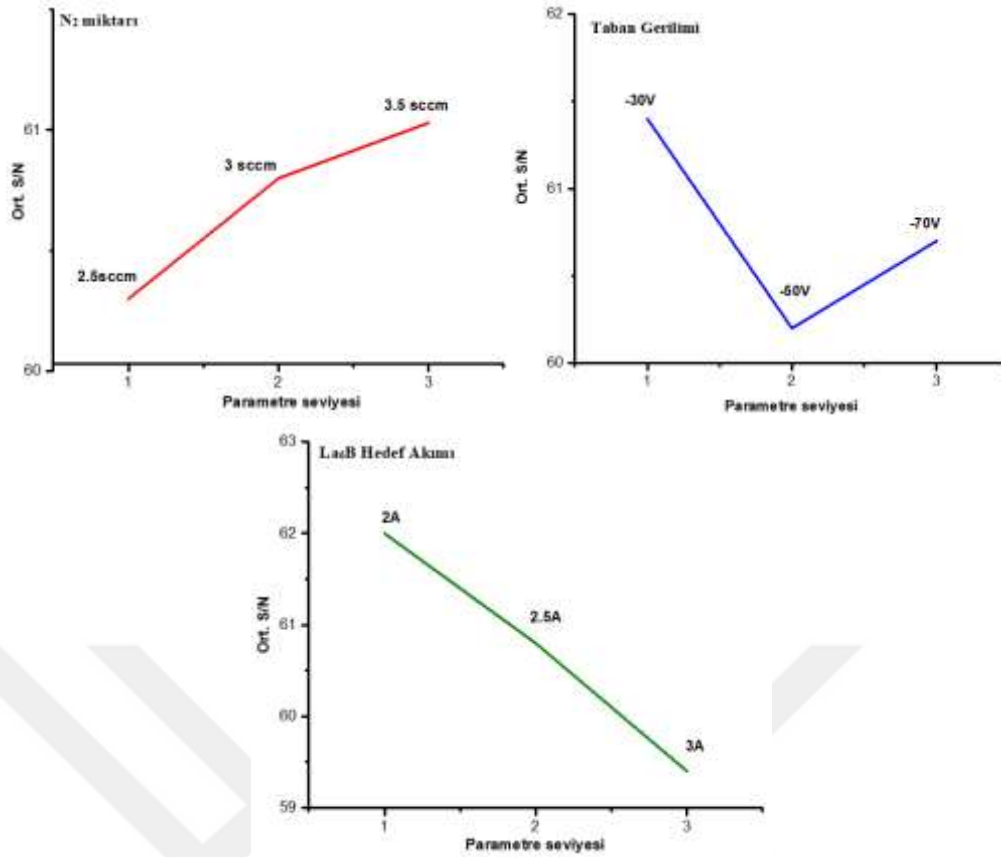


Şekil 88. TiBN:La-hBN Kaplamaların (R7, R8, R9) Sürtünme katsayısı-mesafe grafiği

**Tablo 26.** TiBN:La-hBN Kaplamaların Sürtünme katsayısı ve sürtünme katsayısı değerleri için hesaplanan gürültü oranları

| Kaplama No         | R1                     | R2       | R3                  | R4       | R5                                        | R6       | R7         | R8       | R9         |
|--------------------|------------------------|----------|---------------------|----------|-------------------------------------------|----------|------------|----------|------------|
| CoF                | 0,143                  | 0,511    | 0,366               | 0,403    | 0,793                                     | 0,576    | 0,233      | 0,813    | 0,712      |
| S/N                | 17                     | 5,8      | 8,7                 | 7,9      | 2,01                                      | 4,8      | 12,65      | 1,8      | 3          |
| Parametre Seviyesi | N <sub>2</sub> miktarı |          | Taban Gerilimi (-V) |          | LaB <sub>6</sub> Hedef Uygulanan Akım (A) |          |            |          |            |
|                    | Toplam S/N             | Ort, S/N | Toplam S/N          | Ort, S/N | Toplam S/N                                | Ort, S/N | Toplam S/N | Ort, S/N | Toplam S/N |
| 1                  | 31,5                   | 10,5     | 37,55               | 12,5     | 23,6                                      | 7,9      |            |          |            |
| 2                  | 14,71                  | 4,9      | 9,61                | 3,2      | 16,7                                      | 5,6      |            |          |            |
| 3                  | 17,45                  | 5,9      | 16,5                | 5,5      | 23,36                                     | 7,79     |            |          |            |

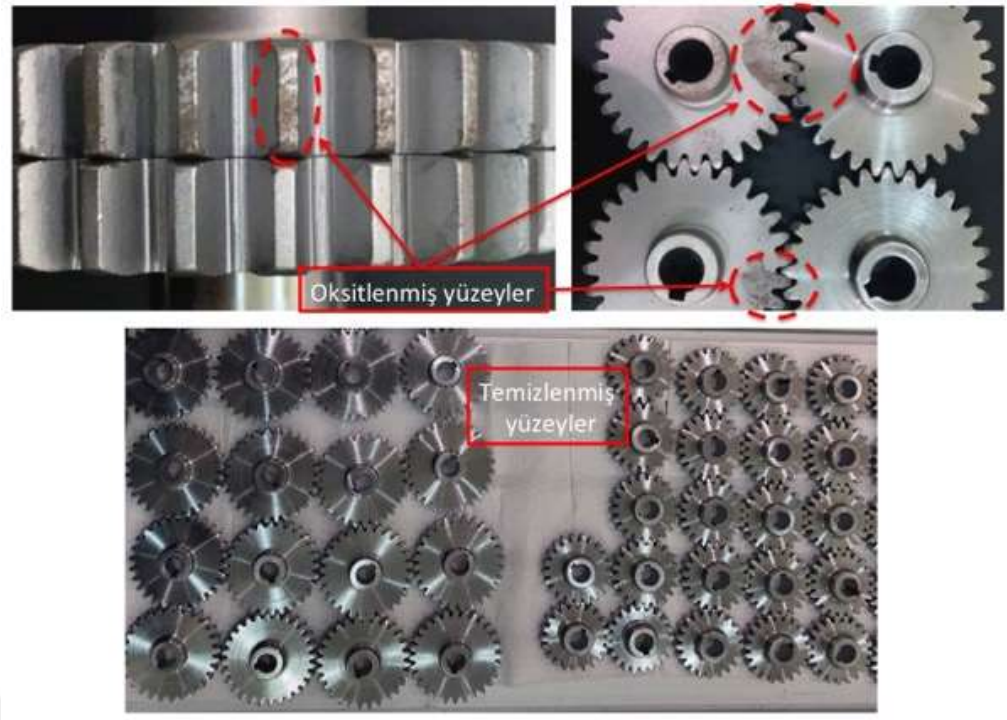
TiBN:La-hBN filmlerin sürtünme katsayı değerleri için optimum parametreler Taguchi deney tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Optimum parametreler Taguchi kayıp fonksiyonu olarak tanımlanan gürültü oranı (S/N) kullanılarak elde edilmiştir. TiBN:La-hBN filmlerin sürtünme katsayı değerleri için hesaplanan S/N oranları ve her bir ortak seviye için belirlenen ortalama S/N değerleri Tablo 26’da verilmiştir. Parametre seviyelerine göre belirlenen ortalama S/N seviyeleri Şekil 89’ 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 89’da görüldüğü gibi optimum parametreler N<sub>2</sub> miktarı için 2.5 sccm; Taban gerilimi için ise -30V; LaB<sub>6</sub> Hedef Uygulanan Akım 2A için olarak elde edilmiştir.



**Şekil 89.** TiBN:La-hBN filmleri sürtünme katsayıları için parametre seviyesi-ortalama S/N grafiği

- TiBCN:Zr kaplamalarda sertlik değerleri ve sürtünme katsayıları karşılaştırıldığında en sert (18GPa) R9 kaplamasında sürtünme katsayısı değeri en düşük ( $0,314\mu$ ) olarak elde edilmiştir. Ek olarak bu kaplamada adezyon değeri ise 80N dur.
- TiBCN:Nb kaplamalarda en düşük sürtünme katsayısı R3(N<sub>2</sub> miktarı 2,5 sccm, taban gerilimi -70V, Nb gerilimi -800V) da  $0,163\mu$ , en yüksek sürtünme katsayısı değeri R5(N<sub>2</sub> miktarı 3 sccm, taban gerilimi -50V, Nb gerilimi -800V) de  $0,545\mu$  olarak elde edilmiştir.
- TiBN:La-hBN kaplamaların sürtünme katsayıları incelendiğinde en düşük sürtünme katsayısı R1 ( $0,143$ ) (N<sub>2</sub> miktarı 2sccm; LaB<sub>6</sub> Hedef Uygulanan Akım 2A; Taban gerilimi -30V) kaplamasında elde edilmiştir.

TiBCN:Nb/ Zr ve TiBN:La-hBN kaplamalar toplam 27 kaplama olarak uygulandı. Gerekli mikroyapısal mekanik ve tribolojik analizler yapıldı. Çalışmanın son etabında her bir kaplama türünden optimum verilere sahip olanları seçilerek ASELSAN tarafından gönderilen asıl ürünler olan dişli takımları üzerine kaplandı. Kaplama yapılmadan önce iki farklı ölçüye sahip dişlilerin yüzeylerinde numunelere uygulanan temizleme ve dağlama işlemleri yapıldı (Şekil 90).



**Şekil 90.** Yüzeyleri TiBCN-Zr, TiBCN-Nb ve TiBN:La-hBN kaplamaları ile kaplanacak örnek dişli görüntüleri

**Tablo 27.** Ürünler (Dişli takımları) üzerine uygulanacak proses parametreleri

|                    |    | Hedef Gerilimi<br>(-V)       | Taban Gerilimi<br>(-V) | N <sub>2</sub> Akışı<br>(sccm) |
|--------------------|----|------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| <b>TiBCN:Nb</b>    | R1 | 600                          | 30                     | 2.5                            |
|                    | R2 | 700                          | 50                     | 2.5                            |
|                    | R3 | 800                          | 70                     | 2.5                            |
|                    |    | LaB <sub>6</sub> Hedef Akımı | Taban Gerilimi<br>(-V) | N <sub>2</sub> Akışı<br>(sccm) |
| <b>TiBN:La-hBN</b> | R1 | 3                            | 70                     | 2.5                            |
|                    | R2 | 3                            | 50                     | 3                              |
|                    | R3 | 3                            | 30                     | 3.5                            |
|                    |    | Hedef Gerilimi<br>(-V)       | Taban Gerilimi<br>(-V) | N <sub>2</sub> Akışı<br>(sccm) |
| <b>TiBCN:Zr</b>    | R1 | 600                          | 30                     | 2.5                            |
|                    | R2 | 700                          | 50                     | 2.5                            |
|                    | R3 | 800                          | 70                     | 2.5                            |

## Tuz Sisi Korozyon Dayanım Testi Bulguları ve Tartışma

Özellikle ağır koşullarda (örn. yüksek sıcaklıklar ve aşındırıcı ortam) korozyon ve aşınma ihtiyaçları sorun olmaya devam etmektedir. Bu sorunların üstesinden gelmek için sert kaplamalara odaklanan geniş bir yüzey mühendisliği yelpazesi gelişmektedir. Sert kaplamaların korozyon direnci, kaplama mikro yapısından, yüzey pürüzlülüğünden, kimyasal bileşimden ve kusurların varlığından (örneğin, boşluklar, gözenekler, mikro çatlaklar, kaba taneler ve safsızlıklar) önemli ölçüde etkilenir. Kaplamalardaki bu kusurlar ve homojen olmamaları, korozyon direncini azaltma yolunda potansiyel oluşturlar.

Geçiş metallerinin karbo-nitrürleri, nitrür ve karbür kaplamaların özelliklerinin bir kombinasyonunu sunar böylelikle sertliği, termal kararlılığı, aşınma ve korozyon direncini artırır ve oksidasyonu azaltır. TiCN üçlü karbon-nitrit bileşiğine Nb ve Zr alaşım elementleri eklenmesiyle üstün tribolojik performans göstermektedirler. TiCN kaplamalarına Zr ve Nb alaşım elementleri eklenmesiyle korozyon direnci artmaktadır ve bunlar arasında TiNbCN kaplamalarında en iyi korozyon direnci elde edilmiştir. TiNbCN kaplamanın, düşük kalıntı gerilimi ve taban malzeme ile yüksek adezyon sağladığından en iyi korozyon direncine sahiptir (Purushotham vd 2008; Caicedo vd 2013; Constantin vd 2016; Pruncu vd 2017). Taban malzeme üzerinde TiCN/TiNbCN çok katmanlı kaplamaların biriktirilmesi ile de korozyon direncinde kayda değer bir artış gözlemlenmiştir. TiN/TiCN kompozit filmlerin yapıları  $C_2H_2$  akışının değiştirilmesiyle değişiklik gösterdiği ve korozyon direnci büyük ölçüde iyileştirdiği ortaya çıkmıştır (Li vd 2016). TiBN kaplamaları ise 55 GPa'ya kadar üstün sertlik değeri ve iyi korozyon direnci göstermektedirler (Son vd 2002).

hBN içerikli kaplamaların düşük sürtünme katsayısı nedeniyle çeşitli kaplamalarda kullanılan yaygın bir katkı maddesi olduğunu ve ayrıca hBN ilavelerinin özellikle yüksek sıcaklıktaki çalışma koşullarında iyi korozyon direnci sağladığı da bildirilmiştir (Sharma vd 2020).

Aşınma ve korozyon direnci gerektiren uygulamalara ilişkin film özelliklerini iyileştirmek için küçük miktarlarda alaşım elementleri LaB<sub>6</sub> filmin yapısına katkılандırılmaktadır. LaB<sub>6</sub> temelli karmaşık sert kaplamaların çeşitli uygulama alanlarında önemli bir gelişme potansiyeline sahip olduğu gözlemlenmiştir (Mitterer vd 1996). Ultra yüksek karbonlu martensitik paslanmaz çeliklere ısıtılma işleminden sonra sertlik, eğilme mukavemeti ve korozyon direnci ağırlıkça LaB<sub>6</sub> ilavesi ile iyileştirilmiştir (Shen vd 2018).

TiBCN:Nb/ Zr ve TiBN:La-hBN kaplamalar toplam 27 kaplama olarak uygulandı. Ardından yapılan deneyler sonucu optimum özellikler belirlendi sonra dişliler üzerine bu parametreler ile yeniden kaplama yapıldı. Dişlilere tuz tisi korozyon dayanım testi yapıldı ve en iyi TiBN:La-hBN kaplamalarda korozyon direnci elde edildi.

R1



R2



R3



**Şekil 91.** Yüzeyleri TiBCN-Zr kaplanmış ve tuz sisi korozyon dayanım testine tabi tutulmuş dişliler

**R1**



**R2**



**R3**



**Şekil 92.** Yüzeyleri TiBCN-Nb kaplanmış ve tuz sisi korozyon dayanım testine tabi tutulmuş dişliler



**R1**



**R2**



**R3**

**Şekil 93.** Yüzeyleri TiBN:La-hBN kaplanmış ve tuz sisi korozyon dayanım testine tabi tutulmuş dişliler

### *TiBN:La-hBN Kaplamaların Tuz Sisi Korozyon Dayanım Doğrulama Testi*



**Şekil 94.** TiBN:La-hBN Kaplamaların Tuz Sisi Korozyon Dayanım Doğrulama Testi

Dişlilere tuz tisi korozyon dayanım testi yapıldıktan sonra en iyi TiBN:La-hBN kaplamalarda korozyon direnci elde edildi. Bu kaplamalar doğrulama testi için ürün üzerine uygulandı. Ürün üzerine yapılan kaplamalar ile doğrulama testleri birbirine oldukça uyum sağladı. Özellikle R1 (taban gerilimi :-70V, N<sub>2</sub> akışı: 2.5sccm, LaB<sub>6</sub> hedef akımı:3A) kaplamasının korozyon dayanımı daha yüksek olduğu görüldü. Ayrıca TiBN:La-hBN kaplamaları hem kaplanamış numuneye hemde MnP kaplı numune üzerine biriktirildi. Sonuçlar karşılaştırıldığında MnP kaplı numunelerin korozyon dayanımı daha iyi olduğu her üç kaplama parametresinde de görüldü.

### ***Tasarımı ve Üretimi Yapılan Tribo-test Sistemi:***

Kaplamaların kullanım senaryosunda test edilebilmesi amacıyla ASELSAN tarafından bir Tribo Test Sistemi tasarımı ve üretimi yapılmıştır. Test sistemi (Şekil 94), daha önceden belirlenmiş olan dişlilerin bağlanabileceği ve bir dişliden giriş gücü verilmesi ile diğer dişliden çıkış gücü alınması şeklinde testin gerçekleştirilebileceği şeklinde tasarlanmıştır. Test sırasında daha önceden belirlenmiş olan dişli çiftinin çalışma senaryosu olan 1380 rpm dönüş hızı ve 3 Nm tork değerlerinin kullanılması planlanmıştır. Test süresince giriş değerleri (hız ve tork) ile çalışma süresi ve çevrim sayısı bir ekran üzerinden izlenebilir şekilde tasarım yapılmıştır. Fakat test sonuçlarının geneline baktığımızda korozyon isterini sağlayan bir kaplama tipi ortaya çıkaramadığımız için bu sistemi kullanamadık, gelecek çalışmalarla korozyon isterlerinin daha da artırılmasıyla bu sistemi kullanabileceğimiz ön görülmektedir.



**Şekil 95.** Tribo-test sistem

## SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### Sonuçlar

#### *TiBCN:Nb Kaplamalar*

- Mikro yapı analizlerinde en yüksek kaplama kalınlığı R6 kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 3 sccm, taban gerilimi en yüksek -70V, Nb gerilimi en düşük -600V) 1183 nm, en düşük kaplama kalınlığı ise R7 kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 3.5 sccm, taban gerilimi en düşük -30V, Nb gerilimi en yüksek -800V) 418.85 nm olarak elde edilmiştir.
- XRD grafiklerinde tüm kaplamalarda; NbN kristali büyüme göstermiştir. NbN kristalinin büyümesi R1 kaplamasında en yüksek yoğunluğa ulaşmıştır. Diğer tüm kaplamalarda TiCN, TiN ve h-BN kristalleri oluşmuştur (Tsai vd 2009; Li vd 2016).
- XPS grafiklerinde tüm kaplamalarda TiN fazları oluşken (Şekil 35), R5 hariç tüm kaplamalarda Ti(N,C) fazı bulunmaktadır. Ek olarak R4 hariç tüm kaplamalarda ise NbN fazı bulunmakta ve R1, R2, R3, R6, R7 kaplamalarında ise belirgin şekilde CN fazı oluşmaktadır (Constantin vd 2016).
- En yüksek sertlik R9 ( $N_2$  miktarı 3,5 sccm, taban gerilimi -70V, Nb gerilimi -700V) kaplamasında 35GPa değerinde en düşük sertlik R5 ( $N_2$  miktarı 3 sccm, taban gerilimi -50V, Nb gerilimi -800V) kaplamasında 14GPa değerleri elde edilmiştir.
- En yüksek adezyon değeri R4 (58N) kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 3 sccm, taban gerilimi -30V, Nb gerilimi -700V) elde edilirken en düşük adezyon değeri R7 (35N) kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 3.5 sccm, taban gerilimi -30V, Nb gerilimi -800V) elde edildi. Bütün kaplamaların çizik profilleri incelendiğinde; kritik yük değerine ulaşmaya kadar, iz kenarlarında herhangi bir türde hasarın (mikro çatlak oluşumu, adeziv formunda filmin tabandan ayrılması vb) oluşmadığı gözlemlenmiştir. Çizik profilinin iç yüzeylerinde, kritik yük değerine ulaşmaya kadar kaplama film incelirken, kaplama filmde belirgin bir hasarın meydana gelmediği görülmektedir.
- En düşük sürtünme katsayısı R3 kaplamasında ( $N_2$  miktarı 2,5 sccm, taban gerilimi -70V, Nb gerilimi -800V) 0,163, en yüksek sürtünme katsayısı değeri R5 ( $N_2$  miktarı 3 sccm, taban gerilimi -50V, Nb gerilimi -800V) de 0,545 olarak elde edilmiştir.

#### *TiBCN:Zr Kaplamalar*

- Yapılan mikro yapı analizlerinde en yüksek kaplama kalınlığı R1 kaplama parametrelerinde ( $N_2$  miktarı 2.5 sccm, taban gerilimi -30V, Zr gerilimi -600V) 1496

nm, en düşük kaplama kalınlığı ise R3(N<sub>2</sub> miktarı 2.5 sccm, taban gerilimi -70V, Zr gerilimi en yüksek -800V) kaplama 759.2 nm olarak elde edilmiştir.

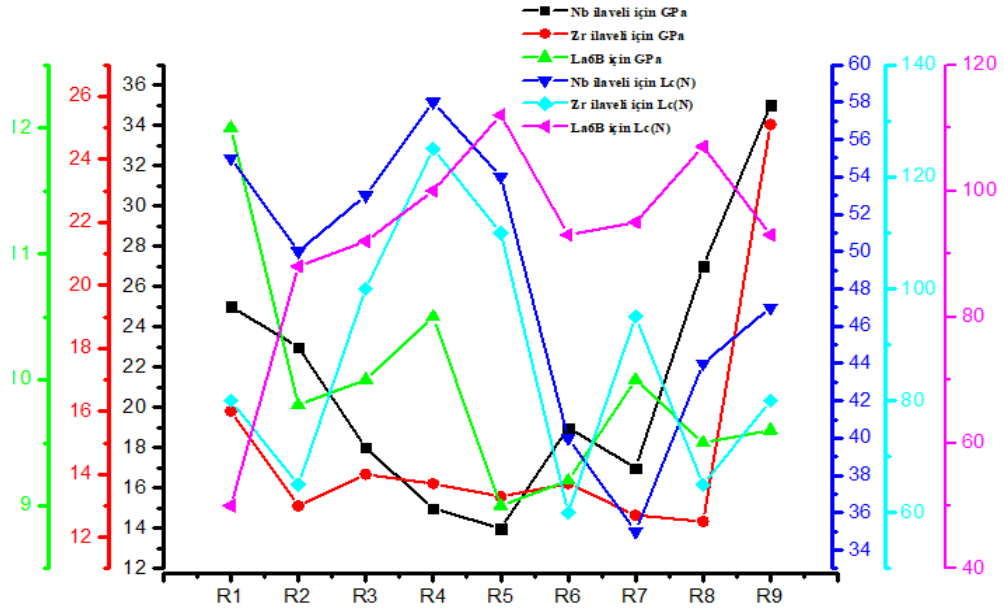
- XRD grafiklerinde tüm kaplamalarda; ZrN kristaller büyüme göstermiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyushmaktadır (Constantin vd 2016). ZrN kristalinin büyümesi R1, R4 ve R7 kaplamasında tercihli büyüyerek yüksek yoğunluklara ulaşmıştır. Diğer tüm kaplamalarda TiCN, TiN, Zr ve h-BN kristalleri oluşmuştur (Tsai vd 2009; Li vd 2016).
- XPS grafiklerinde tüm kaplamalarda TiZrCN fazları oluşken, R5 ve R7 hariç tüm kaplamalarda TiZrN fazı bulunmaktadır. Ek olarak R4 hariç tüm kaplamalarda ise CN fazı bulunmaktadır (Constantin vd 2016).
- En yüksek sertlik R9 (N<sub>2</sub> miktarı 3,5 sccm, taban gerilimi -70V, Zr gerilimi -700V) kaplamasında 18GPa değerinde en düşük sertlik R7(N<sub>2</sub> miktarı 3.5 sccm, taban gerilimi -30V, Zr gerilimi -800V) kaplamasında 10GPa değerleri elde edilmiştir.
- Sertlik değerleri ile kaplama parametreleri birlikte incelendiğinde 1. etapta yapılan TiBCN:Nb kaplamalarında ve TiBCN:Zr kaplamalarında en yüksek sertlik değeri sırasıyla 35GPa ,18GPa olup bu sertlik değerleri en yüksek azot akışı (3.5sccm) ve en yüksek taban geriliminde(-70V) elde edilmiştir.
- TiBCN:Zr kaplamaların tümünde scratch (çizik) testi sonuçlarında film kenar hasarı oluşmamaktadır. R4 (N<sub>2</sub> miktarı 3 sccm, taban gerilimi -30V, Zr gerilimi -700V) kaplamasında en yüksek adezyon değeri 125N, R6(N<sub>2</sub> miktarı 3 sccm, taban gerilimi -70V, Zr gerilimi -600V) kaplamasında ise en düşük adezyon değeri 60N olarak elde edilmiştir. Bütün kaplamaların çizik profilleri incelendiğinde; kritik yük değerine ulaşmaya kadar, iz kenarlarında herhangi bir türde hasarın (mikro çatlak oluşumu, adeziv formunda filmin tabandan ayrılması vb) oluşmadığı gözlemlenmiştir.
- TiBCN:Zr kaplamalarda sertlik değerleri ve sürtünme katsayıları karşılaştırıldığında en sert (18GPa) R9 kaplamasında sürtünme katsayısı değeri en düşük (0,314) olarak elde edilmiştir. Ek olarak bu kaplamada adezyon değeri ise 80N dur.

#### ***TiBN:La-hBN Kaplamalar***

- Yapılan mikro yapı analizlerine en yüksek kaplama kalınlığı R3 (N<sub>2</sub> miktarı için 2.5 sccm; LaB<sub>6</sub> hedef akımı için 3A, taban gerilimi için ise -70V) kaplama parametrelerinde 764nm, en düşük kaplama kalınlığı ise R6 (N<sub>2</sub> miktarı için 3 sccm; LaB<sub>6</sub> hedef akımı için 2A, taban gerilimi için ise -70V) kaplamasında 419.3nm olarak elde edilmiştir.
- XRD grafiklerinde; LaB<sub>6</sub> yapının amorf büyüme yönünde bir eğilim olduğu bütün kaplamalarda gözükürken; çok az miktarlarda, LaB<sub>6</sub>'ın (200)/(220)/320)/(311)/(321)

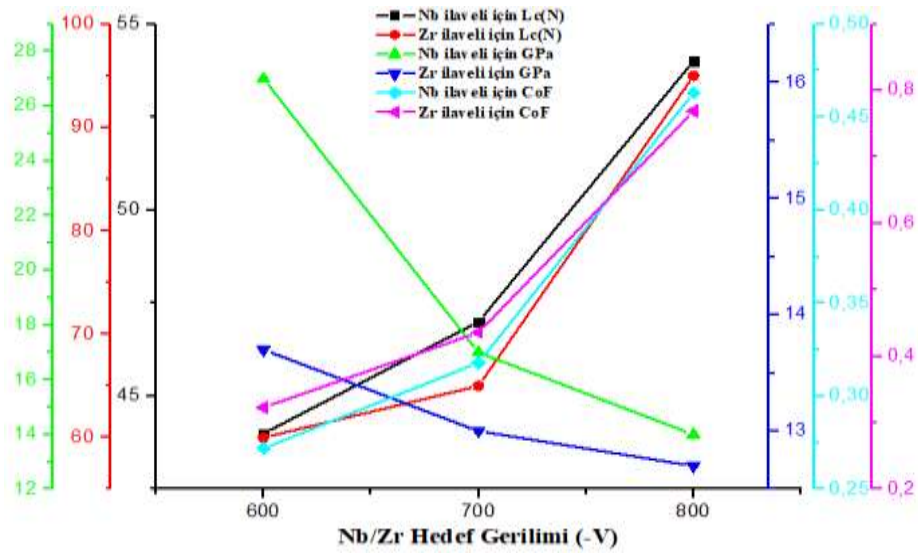
yönlerinde kristalleşme oluştuğuna yönelik işaretlerin olduğu gözlenmiştir. LaB<sub>6</sub> filmlerinin tercihi olarak (100) formunda büyüdüğü rapor edilmiştir (Craciun, 2005; Jing vd 2009).

- XPS grafiklerinde tüm kaplamalarda TiN, B, BN fazları oluşken R1 kaplamasında BN yoğunluğu fazla R3 kaplamasında en az olmaktadır.
- Kaplamaların mikro sertlik değerleri incelendiğinde en yüksek sertlik R1 (12GPa) kaplama parametrelerinde (N<sub>2</sub> miktarı 2 sccm, taban gerilimi -30V, LaB<sub>6</sub> Hedefe Uygulanan Akım 2A) en düşük sertlik (9GPa) ise R5 kaplama parametrelerinde (N<sub>2</sub> miktarı 3 sccm, taban gerilimi -50V, LaB<sub>6</sub> Hedefe Uygulanan Akım 3A) elde edildi.
- Kaplamaların adezyon değerleri kritik yük ile belirlenmektedir ve bu doğrultu da en yüksek adezyon değeri R5 (L<sub>c</sub>:112N) kaplama parametrelerinde (N<sub>2</sub> miktarı 2.5sccm, taban gerilimi -50V, LaB<sub>6</sub> hedef akımı için 3A) elde edilirken en düşük adezyon değeri R1 (L<sub>c</sub>:50N) kaplama parametrelerinde (N<sub>2</sub> miktarı 2.5sccm, taban gerilimi -30V, LaB<sub>6</sub> hedef akımı için 2A) elde edildi. Bütün kaplamaların çizik profilleri incelendiğinde; kritik yük değerine ulaşıncaya kadar, iz kenarlarında herhangi bir türde hasarın (mikro çatlak oluşumu, adezif formunda filmin tabandan ayrılması vb) oluşmadığı gözlemlenmiştir. Çizik profilinin iç yüzeylerinde, kritik yük değerine (film-taban malzeme arayüzey) ulaşıncaya kadar kaplama film incelirken, kaplama filmde belirgin bir hasarın meydana gelemediği görülmektedir.
- TiBN:La-hBN kaplamaların sürtüme katsayıları incelendiğinde en düşük sürtünme katsayısı R1 (0.143) (N<sub>2</sub> miktarı 2sccm; LaB<sub>6</sub> Hedefe Uygulanan Akım 2A; Taban gerilimi -30V) kaplamasında elde edilmiştir.



**Şekil 96.** TiBCN:Nb/Zr ve TiBN:La-hBN kaplamaların taguchi deney tasarımı kullanılarak sertlik ve adezyon değerlerinin karşılaştırması

Şekil 96’te Nb ve Zr katkılı TiBCN esaslı kaplamaların sertlik ve adezyon değerlerikarşılaştırmalı olarak verilmiştir. Veriler incelendiğinde genel olarak Zr ilaveli kaplamaların sertliği Nb ilaveli kaplamaların sertliğinden daha düşük olduğu görülmektedir. Adezyon değerlerine bakıldığında ise Zr ilaveli kaplamaların adezyon değerleri Nb ilavelilere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 96’da verilen TiBCN:Nb/Zr kaplamaların uygulanan hedef gerilimine bağlı olarak Nb ve Zr hedefine uygulanan en yüksek -800V de yüksek adezyon, düşük sertlik ve yüksek sürtünme katsayıları elde edilmiştir. Uygulanan hedef gerilim -600 V olduğunda ise adezyon değerlerinde düşüş, sertlik değerlerinde artış ve sürtünme katsayısında düşüş olduğu gözlemlendi (Purushotham vd 2008; Caicedo vd 2013; Constantin vd 2016; Pruncu vd 2017). TiBN:La-hBN kaplamaların ise uygulanan hedef akımıyla adezyon değerlerinde artışlar gözlemlenmiştir. Böylece LaB<sub>6</sub> ilavesiyle kaplamaların adezyonunda iyileşmeler elde edilir (Jing vd 2009; Craciun vd 2016).



**Şekil 97.** TiBCN:Nb/Zr kaplamaların uylunanan hedef gerilimine bağılı değişen adezyon sertlik ve sürtünme katsayısı değerleri

## Öneriler

Taguchi deney tasarımı kullanılarak 4140 takım çeliği üzerine kaplanan; TiBCN:Nb/Zr ve TiBN:La-hBN kaplamalarda genel olarak adezyon değerleri yüksek gözlemlenirken, sırasıyla; (TiBCN):Nb, (TiBCN):Zr, ve TiBN:La-hBN kaplamalar daha yüksek adezyon değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada öncelikli kritik olan sürtünme katsayısı, adezyon ve korozyon özellikler dikkate alındığında, en düşük sürtünme katsayısı ve iyi korozyon direncinin TiBN:La-hBN kaplamalar ile ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Geliştirilen TiBCN:Nb/Zr ve TiBN:La-hBN ince film kaplamaların kullanılacağı endüstriyel ve savunma sanayii amaçlı mühendislik uygulamaları için servis ömrünü ve performansın artırılması noktasında potansiyele sahip olduklarını not etmek gerekir. Üzerinde araştırma yapılan üç farklı kompozisyon ve mimari yapıdaki kaplamalardan, öncelikli olarak, TiBN:La-hBN üzerinde daha detaylı Ar&Ge çalışmasının yapılması, yapıda bulunan “La” elementinin kimyasal, mekanik ve tribolojik özelliklere etkisinin araştırılması öngörülmektedir. Açık literatürde, LaB<sub>6</sub> ince filmin mekanik-tribolojik özellikler ile olan ilişkiye yönelik bir çalışmanın olmadığı dikkate alınarak, özellikle stratejik uygulamalar için potansiyel özelliklere sahip olacağı öngörülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abadias, G., Koutsokeras, L.E., Dub, S.N., Tolmachova, G.N., Debelle, A., Sauvage, T. and Villechaise, P., 2010. Reactive magnetron cosputtering of hard and conductive ternary nitride thin films: Ti–zr–n and ti–ta–n. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 28(4), 541-551.
- Ali, R., Alkhateeb, E., Kellner, F., Virtanen, S. and Popovska-Leipertz, N., 2011. Chemical vapor deposition of titanium based ceramic coatings on low carbon steel: Characterization and electrochemical evaluation. *Surface and Coatings Technology*, 205(23-24), 5454-5463.
- 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.
- 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
- Aouadi, S.M., Chladek, J.A., Namavar, F., Finnegan, N. and Rohde, S.L., 2002. Characterization of ti-based nanocrystalline ternary nitride films. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20(5).
- Aouadi, S.M., Namavar, F., Gorishnyy, T.Z. and Rohde, S.L., 2002. Characterization of tibn films grown by ion beam assisted deposition. 160, 145–151.
- Arnell, R.D. and Kelly, P.J., 1997. Recent developments in magnetron sputtering systems. *Advances in surface engineering. Process Technology*, 2 (14), 19-30.
- Baker, M.A., 2007. Advanced characterisation of nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201 (13), 6105-6111.
- Balogun, M.-S., Huang, Y., Qiu, W., Yang, H., Ji, H. and Tong, Y., 2017. Updates on the development of nanostructured transition metal nitrides for electrochemical energy storage and water splitting. *Materials Today*, 20(8), 425-451.
- Baránková, H. and Bárdos, L., 2010. Chapter 17 - atmospheric pressure plasma sources and processing. In: *Handbook of deposition technologies for films and coatings (third edition)*, P. M. Martin, (Ed.). William Andrew Publishing, Boston: pp: 865-880.
- Barshilia, H.C. and Rajam, K., 2006. Reactive sputtering of hard nitride coatings using asymmetric-bipolar pulsed DC generator. *Surface and Coatings Technology*, 201 (3-4), 1827-1835.
- Bayón, R., Igartua, A., Fernández, X., Martínez, R., Rodríguez, R.J., García, J.A., de Frutos, A., Arenas, M.A. and de Damborenea, J., 2009. Corrosion-wear behaviour of pvd cr/crn multilayer coatings for gear applications. *Tribology International*, 42(4), 591-599.
- Biswas, B., Purandare, Y., Khan, I. and Hovsepian, P.E., 2018. Effect of substrate bias voltage on defect generation and their influence on corrosion and tribological properties of hipims deposited crn/nbn coatings. *Surface and Coatings Technology*, 344, 383-393.
- Bouzakis, K.D., Makrimalakis, S., Katirtzoglou, G., Skordaris, G., Gerardis, S., Bouzakis, E., Leyendecker, T., Bolz, S. and Koelker, W., 2010. Adaption of graded cr/crn-interlayer thickness to cemented carbide substrates' roughness for improving the adhesion of hppms pvd films and the cutting performance. *Surface and Coatings Technology*,

205(5), 1564-1570.

- Bunshah, R.F., 2001. Handbook of hard coatings: deposition technologies, properties and applications. William Andrew Publishing.
- Bull, S.J., Bhat, D.G. and Staia, M.H., 2003. Properties and performance of commercial ticn coatings. Part 2: Tribological performance. 163–164, 507–514.
- Caicedo, J.C., Aperador, W. and Y., A., 2013. Tribological performance evidence on ternary and quaternary nitride coatings applied for industrial steel. 59, 364–373.
- Caicedo, J.C., Guerrero, A. and Aperador, W., 2019. Determination of multilayer effect evidence on metal carbon-nitride system. Journal of Alloys and Compounds, 785, 178-190.
- Chaleix, L. and Machet, J., 1997. Study of the composition and of the mechanical properties of tibn films obtained by d.C. Magnetron sputtering. 91, 4-82.
- Chen, Y.-I., Chang, S.-C. and Chang, L.-C., 2017. Oxidation resistance and mechanical properties of zr–si–n coatings with cyclic gradient concentration. Surface and Coatings Technology, 320, 168-173.
- Chu, K., Shum, P.W. and Shen, Y.G., 2006. Substrate bias effects on mechanical and tribological properties of substitutional solid solution (Ti, Al) N films prepared by reactive magnetron sputtering. Materials Science and Engineering: B, 131 (1- 3), 62-71.
- 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.
- Clarke, G., Mishra, A., Kelly, P.K., Bradley, J.B. 2009. “Cathode Current Density Distributions in High Power Impulse and Direct Current Magnetron Sputtering Modes”, Plasma Process. Polym., 6, 548–553.
- Constantin, L., Braic, M., Dinu, M., Balaceanu, M., Braic, V., Farcau, C. and Vladescu, A., 2016. Effects of zr, nb, or si addition on the microstructural, mechanical, and corrosion resistance of ticn hard coatings. Materials and Corrosion, 67(9), 929-938.
- Craciun V., Craciun D., 2005. Pulsed laser deposition of crystalline LaB6 thin films. Applied Surface Science 247 384–389.
- Craciun V., Cristea G., Lambers E., Trusca R., Fairchild S. Back T. Gruen G. and Craciun D., 2016. Characteristics of LaB6 thin films grown by pulsed laser deposition. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 34, 051509.
- Cremer, R. and Neuschütz, D., 2001. A combinatorial approach to the optimization of metastable multicomponent hard coatings. Surface and Coatings Technology 146–147 229–236.
- Daniel, R., Musil, J., Zeman, P. and Mitterer, C., 2006. Thermal stability of magnetron sputtered zr–si–n films. Surface and Coatings Technology, 201(6), 3368-3376.
- Depla, D., Mahieu, S., Greene, J., 1991. Sputter deposition processes, Handb. Depos. Technol. Film. Coatings. 281
- Derflinger V.-H., Waldhauser W., Mitterer C., Schmtlz P., Störi H., 1996. LaB6-based, Zr-alloyed, decorative hardcoatings. Thin Solid Films 286 188-195.
- 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.

- Dreiling, I., Raisch, C., Glaser, J., Stiens, D. and Chassé, T., 2011. Characterization and oxidation behavior of mtcvd ti-b-n coatings. *Surface and Coatings Technology*, 206(2-3), 479-486.
- Echavarría, A.M., Calderón, J.A. and Gilberto Bejarano, G., 2018. Characterization of the structure and electrochemical behavior of ag-tan nanostructured composite coating for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, 345, 1-12.
- Elders, J., Quist, P.A., Rooswijk, B., Vanvoorst, J.D.W., Vannieuwkoop, J., 1991. CO<sub>2</sub>-laser-induced chemical vapor-deposition of TiB<sub>2</sub>. *Surface & Coatings Technology*, 45, (1-3), 105-113.
- Feng, X., Zhang, Y., Hu, H., Zheng, Y., Zhang, K. and Zhou, H., 2017. Comparison of mechanical behavior of tin, tinc, crn/tinc, tin/tinc films on 9cr18 steel by pvd. *Applied Surface Science*, 422, 266-272.
- 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.
- Gariboldi, E., 2003. Drilling a magnesium alloy using pvd coated twist drills. *Journal of Materials Processing Technology*, 134(3), 287-295.
- 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.
- Gissler, W., 1994. Structure and properties of Ti-BN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 68, 556-563.
- Gudmundsson, J.T., 2010. The high power impulse magnetron sputtering discharge as an ionized physical vapor deposition tool. *Vacuum*, 84, (12), 1360-1364.
- Han, Z., Tian, J., Lai, Q., Yu, X., Li, G., 2003. Effect of N<sub>2</sub> partial pressure on the microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered CrN<sub>x</sub> films. *Surface & Coatings Technology*, 162, 189-193.
- Han, B., Neena, D., Wang, Z., Kondamareddy, K.K., Li, N., Zuo, W., Yan, S., Liu, C. and Fu, D., 2017. Investigation of structure and mechanical properties of plasma vapor deposited nanocomposite tibn films. *Plasma Science and Technology*, 19(4).
- He, G., Bian, Z. and Chen, G., 2001. Corrosion behavior of a zr-base bulk glassy alloy and its crystallized counterparts. *Materials Transactions*, 42(6), 1109-1111.
- Helmersson, U., Lattemann, 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.
- Hoerling, A., Sjöln, J., Willmann, H., Larsson, T., Odén, M. and Hultman, L., 2008. Thermal stability, microstructure and mechanical properties of ti1-xzrxn thin films. *Thin Solid Films*, 516(18), 6421-6431.
- Holmberg, K., Matthews, A., 1994. *Coatings tribology*, Elsevier Science.
- Holubar, P., Jilek, M. and Sima, M., 2000. Present and possible future applications of superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 145-151.
- Huang, J.-H., Chen, Y.-F. and Yu, G.-P., 2019. Evaluation of the fracture toughness of ti1-xzrxn hard coatings: Effect of compositions. *Surface and Coatings Technology*, 358, 487-496.
- Jiang, J., Zhang, S. and Arnell, R.D., 2003. The effect of relative humidity on wear of a

- diamond-like carbon coating. *Surface and Coatings Technology*, 167(2), 221-225.
- Jilie H., Lin Z., Lin J., Min G., 2013. Annealing effect on the microstructure and mechanical properties of LaB<sub>6</sub> films. *Applied Mechanics and Materials Vols. 303-306* pp 2514-2518.
- 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.
- Jing X., Guang-hui M., Li-jie HU., Xiao-hua Z. YU Hua-shun Y., 2009. Dependence of characteristics of LaB<sub>6</sub> films on DC magnetron sputtering power. *Trans. Nonferrous Metals Society of China*, 19 952-955.
- Jing X., Min G., Zhao X., Hu L., YU, H., 2009. The Influence of Sputtering Bias-Voltage on LaB<sub>6</sub> Film's Characteristics. *International Journal of Modern Physics B Vol. 23, Nos. 6 & 7* 1835–1840.
- Jing X., Min, G., YU H., Li J. The Influence of Sputtering Argon Pressure on LaB<sub>6</sub> Films Characteristics. *Advanced Materials Research Vols 287-290* (2011) pp 2244-2247.
- Jing X., 2013. Influential Factors on Microstructure of LaB<sub>6</sub> Films. *Applied Mechanics and Materials Vols. 385-386* pp 3-6.
- Karlsson, L., Hultman, L., Johansson, M.P., Sundgren, J.E. and Ljungcrantz, H., 2000. Growth, microstructure, and mechanical properties of arc evaporated  $\text{Ti}_{1-x}\text{N}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) films. *Surface and Coatings Technology*, 126(1), 1-14.
- Kajiwara T., Urakabe T., Sano K., Fukuyama K., and Watanabe K., 1990. Mechanical and electrical properties of rf sputtered LaB<sub>6</sub> thin films on glass substrates. Vol. 41, numbers 4-6, pages 1224 to 1228
- Kelly, P.J., 1994. *The Theory and Applications of Unbalanced Magnetron Sputtering*.
- Kelly, P. and Arnell, R.D., 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56 (3), 159-172.
- 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.
- Kim, K.-S., Kim, H.-K., La, J.-H. and Lee, S.-Y., 2016. Effects of interlayer thickness and the substrate material on the adhesion properties of Cr<sub>2</sub>N coatings. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(1S).
- Kimura, T., Yoshida, R., Azuma, K. and Nakao, S., 2018. Preparation of titanium carbon nitride films by reactive high power pulsed sputtering penning discharges. *Vacuum*, 157, 192-201.
- Knotek, O., Löffler, F. and Krämer, G., 1996. Cutting performance of multicomponent and multilayer coatings on cemented carbides and cermets for interrupted cut machining. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 14(1), 195-202.
- 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.
- Late D.J., Singh V.R., Sinha S., More M.A., Dasgupta K., Joag D.S., 2009. Synthesis of LaB<sub>6</sub> micro/nano structures using picosecond (Nd:YAG) laser and its field emission investigations. *Appl Phys A* 97: 905–909.
- Late D.J., Karmakar S., More M.A., Bhoraskar S.V., Joag D.S., 2010. Arc plasma synthesized

- LaB6 nanocrystallite film on various substrates as a field emitter. *J Nanopart Res* 12:2393–2403.
- Lattermann, 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.
- Li, H., Rong, S., Sun, P. and Wang, Q., 2016. Microstructure, residual stress, corrosion and wear resistance of vacuum annealed tcn/tin/ti films deposited on az31. *Metals*, 7(1).
- Lijie H., Lin Z., Zhaoc G., Lind J., and Min G., 2013. Effect of argon pressure on the structure and resistivity of dc magnetron sputtered LaB6 films. *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 303-306, 2519-23.
- Lin, Y.-W., Huang, J.-H. and Yu, G.-P., 2010. Microstructure and corrosion resistance of nanocrystalline tizrn films on aisi 304 stainless steel substrate. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 28(4), 774-778.
- Lin, J., Mishra, B., Moore, J., Pinkas, M. and Sproul, W., 2008. Structure and properties of Ti-BCN nanocomposite coatings synthesized using pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS). *Surface and Coatings Technology*, 203 (5-7), 588-593.
- Liu, C.-P. and Yang, H.-G., 2004. Deposition temperature and thickness effects on the characteristics of dc-sputtered zrx films. *Materials Chemistry and Physics*, 86(2), 370-374.
- Liu L., Yiu Y.M., Sham T.K., Yang D., Zuin L., 2010. Electronic structure of nanopolycrystalline pulsed laser deposited LaB6 films and single crystals: The boron perspective. *J. Appl. Phys.* 107, 043703.
- 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 WB2(N) Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. *Journal of Materials Science & Technology*, 31, (12), 1217-1225.
- López-Cartes, C., Martínez-Martínez, D., Sánchez-López, J.C., Fernández, A., García-Luis, A., Brizuela, M. and Oñate, J.I., 2007. Characterization of nanostructured ti–b–(n) coatings produced by direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515(7-8), 3590-3596.
- Martin, P.M., 2010. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*.
- Mayrhofer, P.H., Clemens, H. and Mitterer, C., 2005. Interfaces in nanostructured thin films and their influence on hardness. *Zeitschrift für Metallkunde*, 96(5), 468-480.
- Mattox, D.M., 1988. *Handbook of Physical Vapor Deposition Processing*, Noyes Publications.
- Mattox, D.M., 2003. *The Foundations of Vacuum Coating Technology*, William Andrew Publishing,
- Mitterer C., Ott H.-H., Komenda-Stallmaier J., Schmölz R., Werner W.S.M., Störi H., 1996. Sputtered decorative hard coatings within the system LaB6-ZrB2. *Journal of Alloys and Compounds* 239 183 192.
- Mitterer, C., Losbichler, P., Hofer, F., Warbichler, P., Gibson, P. and Gissler, W., 1998.
- Monaghan, D. and 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.
- Möhring, H.-C., Brecher, C., Abele, E., Fleischer, J. and Bleicher, F., 2015. Materials in machine tool structures. *CIRP Annals*, 64(2), 725-748.
- Musil, J., 1998. Low-pressure magnetron sputtering. *Vacuum*, 50 (3-4), 363-372.
- Munro, R.G., 2000. Material properties of titanium diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105, (5), 709-720
- Narasimhan, K., Boppana, S.P. and Bhat, D.G., 1995. Development of a graded ticn coating for cemented carbide cutting tools—a design approach. *Wear*, 188(1), 123-129.
- Neidhardt, J., Czigány, Z., Sartory, B., Tessadri, R., O'Sullivan, M. and Mitterer, C., 2006. Nanocomposite ti-b-n coatings synthesized by reactive arc evaporation. *Acta Materialia*, 54(16), 4193-4200.
- Nie, X., Leyland, A. and Matthews, A., 2000. Low temperature deposition of cr(n)/tio<sub>2</sub> coatings using a duplex process of unbalanced magnetron sputtering and micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 331-337.
- Oks E.M., and Anders A., 2012. Boron-rich plasma by high power impulse magnetron sputtering of lanthanum hexaboride. *Journal of Applied Physics*, 112, 086103.
- 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.
- Panich, N., Wangyao, P., Visutti pitukul, P., Sricharoenchai, P. and Sun, Y., 2008. Improvement in adhesion of sputtered tib nano-composite coatings onto high speed steel by a chromium interlayer. *Materials Transactions*, 49(10), 2331-2334.
- PalDey, S. and Deevi, S.C., 2003. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review. *Materials Science and Engineering A*, 342 (1-2), 58-79.
- Pierson, J.F., Bertran, F., Bauer, J.P. and Jolly, J., 2001. Structural and electrical properties of sputtered titanium boronitride films. *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 906-910.
- Polcar, T., Martinez, R., Vítů, T., Kopecký, L., Rodriguez, R. and Cavaleiro, A., 2009. High temperature tribology of crn and multilayered cr/crn coatings. *Surface and Coatings Technology*, 203(20), 3254-3259.
- Polcar, T., Novák, R. and Šíroky, P., 2006. The tribological characteristics of ticn coating at elevated temperatures. *Wear*, 260(1-2), 40-49.
- Polcar, T., Vitu, T., Cvrcek, L., Vyskocil, J. and Cavaleiro, A., 2010. Effects of carbon content on the high temperature friction and wear of chromium carbonitride coatings. *Tribology International*, 43(7), 1228-1233.
- Pradhan, S.K., Nouveau, C., Vasin, A. and Djouadi, M.A., 2005. Deposition of crn coatings by pvd methods for mechanical application. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4), 141-145.
- 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.

- Pruncu, C.I., Braic, M., Dearn, K.D., Farcau, C., Watson, R., Constantin, L.R., Balaceanu, M., Braic, V. and Vladescu, A., 2017. Corrosion and tribological performance of quasi-stoichiometric titanium containing carbo-nitride coatings. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(7), 1015-1028.
- Purushotham, K.P., Ward, L.P., Brack, N., Pigram, P.J., Evans, P., Noorman, H. and Manory, R.R., 2008. The effect of mevva ion implantation of zr on the corrosion behaviour of pvd tin coatings. *Corrosion Science*, 50(1), 8-14.
- 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.
- Rebholz, C., Leyland, A., Larour, P., Charitidis, C., Logothetidis, S. and Matthews, A., 1999. The effect of boron additions on the tribological behaviour of tin coatings produced by electron-beam evaporative pvd *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 648-653.
- Rossnagel, S., Sproul, W., Legg, K., 1995. *Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering*. Switzerland, Technomic Publishing Co. Switzerland.
- Saoula, N., Madaoui, N., Tadjine, R., Erasmus, R.M., Shrivastava, S. and Comins, J.D., 2016. Influence of substrate bias on the structure and properties of tcn films deposited by radio-frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 616, 521-529.
- 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.
- Sasaki, Y. and Takashiri, M., 2016. Effects of cr interlayer thickness on adhesive, structural, and thermoelectric properties of antimony telluride thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 619, 195-201.
- Schwierz, F., 2010. Graphene transistors. *Nat. Nanotechnol.*, 5, 487.
- Scully, J.R., Gebert, A. and Payer, J.H., 2007. Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses. *Journal of Materials Research*, 22(2), 302-313.
- Senna, L.F., Achetea, C.A., Hirschb, T. and Jr.F.L., F., 1997. Structural, chemical, mechanical and corrosion resistance characterization of tcn coatings prepared by magnetron sputtering. 1997, 390-397.
- Shan, L., Wang, Y., Li, J., Chen, J., 2014. Effect of N<sub>2</sub> flow rate on microstructure and mechanical properties of PVD CrN<sub>x</sub> coatings for tribological application in seawater. *Surface and Coatings Technology*, 242, 74-82
- Sharma, D., Mohanty, S., Das, A.K., 2020. Surface modification of titanium alloy using hBN powder mixed dielectric through micro-electric discharge machining. *Surface and Coatings Technology*, 381, 125157.
- Shan, L., Wang, Y., Li, J. and Chen, J., 2014. Effect of n<sub>2</sub> flow rate on microstructure and mechanical properties of pvd crn<sub>x</sub> coatings for tribological application in seawater. *Surface and Coatings Technology*, 242, 74-82.
- Shen, W., Nan, B., Wang, W., Yu, L., Zhang, Q., He, Y., Huang, X. and Yuan, G., 2018. In situ synthesis and strengthening of ultra high-carbon martensitic stainless steels in addition of lab6. *Journal of Alloys and Compounds*, 738, 363-371.
- Singh, A., Kumar, N., Kuppusami, P., Prasanthi, T.N., Chandramohan, P., Dash, S., Srinivasan, M.P., Mohandas, E. and Tyagi, A.K., 2012. Tribological properties of sputter deposited zrn coatings on titanium modified austenitic stainless steel. *Wear*, 280-281, 22-27.

- Singh, K., Bidaye, A.C. and Suri, A.K., 2011. Magnetron sputtered nbn films with electroplated cr interlayer. *Vacuum*, 86(3), 267-274.
- 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.
- Son, M.J., Kang, S.S., Lee, E.-A., Kim, K.H., 2002. Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 130-131, 266-271.
- Stachowiak, G.W.S and Batchelor, A.W., 1993. *Engineering Tribology*, Tribology Series, Elsevier, Amsterdam.
- Swann, S., 1988. Magnetron sputtering. *Physics in tehnology*, 19, 67-75
- Teer UK patent., 1991. GB 2 258 343 B.
- Thornton, J.A., 1974. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11 (4), 666-670.
- Thornton, J.A., 1977. High-rate thick-film growth. *Annual Review of Materials Science*, 7, 239-260.
- Tillmann, W., Vogli, E., 2006. *Selecting Surface-treatment Technologies*, Weinheim, Wiley-WCH. Weinheim.
- Treglio, J.R., Trujillo, S., Perry, A.J., 1993. Deposition of TiB<sub>2</sub> at low-temperature with low residual-stress by a vacuum-arc plasma source. *Surface & Coatings Technology*, 61, (1-3), 315-319.
- Tsai, P.-C., Chen, W.-J., Chen, J.-H. and Chang, C.-L., 2009. Deposition and characterization of tibcn films by cathodic arc plasma evaporation. *Thin Solid Films*, 517(17), 5044-5049.
- Tung, H.-M., Wu, P.-H., Yu, G.-P. and Huang, J.-H., 2015. Microstructures, mechanical properties and oxidation behavior of vacuum annealed tizrn thin films. *Vacuum*, 115, 12-18.
- Uglov, V.V., Anishchik, V.M., Khodasevich, V.V., Prikhodko, Z.L., Zlotski, S.V., Abadias, G. and Dub, S.N., 2004. Structural characterization and mechanical properties of ti-zr-n coatings, deposited by vacuum arc. *Surface and Coatings Technology*, 180-181, 519-525.
- Vanegas P, H.S., Calderon V, S., Alfonso O, J.E., Olaya F, J.J., Ferreira, P.J. and Carvalho, S., 2019. Influence of silicon on the microstructure and the chemical properties of nanostructured zrn-si coatings deposited by means of pulsed-dc reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 481, 1249-1259.
- Veprek, S., 2013. Recent search for new superhard materials: Go nano! *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31, (5), 050822.
- 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.
- Waldhauser W., Mitterer C., Laimer J., Störi H., 1998. Sputtered thermionic hexaboride coatings. *Surface and Coatings Technology* 98 1315-1323.
- Wang D., Zhang L., Min G., Yu H., Yuan Y., 2011. Effect of heat treatment on the properties of dc magnetron sputtered LaB<sub>6</sub>/ITO films. *Applied Surface Science* 257 6418–6423.

- Wieciński, P., Smolik, J., Garbacz, H. and Kurzydłowski, K.J., 2014. Erosion resistance of the nanostructured cr/crn multilayer coatings on ti6al4v alloy. *Vacuum*, 107, 277-283.
- Yang, Y., Yao, W. and Zhang, H., 2010. Phase constituents and mechanical properties of laser in-situ synthesized ticn/tin composite coating on ti-6al-4v. *Surface and Coatings Technology*, 205(2), 620-624.
- Yeh, T.S., Wu, J.M. and Hu, L.J., 2008. The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin solid films*, 516 (21), 7294- 7298.
- Zalnezhad, E., Sarhan, A.A.D.M. and Hamdi, M., 2013. Surface hardness prediction of crn thin film coating on al7075-t6 alloy using fuzzy logic system. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 14(3), 467-473.
- Zhang, G., Li, B., Jiang, B., Chen, D. and Yan, F., 2010. Microstructure and mechanical properties of multilayer ti(c, n) films by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating. *Journal of Materials Science & Technology*, 26(2), 119-124.
- Zhong, D., Moore, J.J., Mishra, B.M., Ohno, T., Levashov, E.A. and Disam, J., 2003. Composition and oxidation resistance of ti-b-c and ti-b-c-n coatings deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 163-164, 50-56.

## ÖZGEÇMİŞ

| Kişisel Bilgiler                                                                                                                     |                                                                                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Adı Soyadı:</b><br><b>Doğum tarihi:</b><br><b>Doğum Yeri:</b><br><b>Uyruğu:</b><br><b>Adres:</b><br><b>Tel:</b><br><b>E-mail:</b> | Nuriye AKSAKALLI                                                                                                               |
| Eğitim                                                                                                                               |                                                                                                                                |
| <b>Lise:</b><br><b>Lisans:</b><br><b>Yüksek lisans:</b>                                                                              | Ziya Gökalp Lisesi<br>Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği<br>Atatürk Üniversitesi Dalı Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı |
| Yabancı Dil Bilgisi                                                                                                                  |                                                                                                                                |
| İngilizce:                                                                                                                           |                                                                                                                                |
| Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar                                                                                                        |                                                                                                                                |
| Tezden Üretilmiş Yayınlar                                                                                                            |                                                                                                                                |