



**TiZrNbCuN ve TiZrNbN NANOKOMPOZİT İNCE
FİLMİNİN SENTEZLENMESİ:
YAPISAL – MEKANİK – TRİBOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Hossein AHMAD AGHDAM

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Doktora Tezi

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

2021

(Her Hakkı Saklıdır.)

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

**TiZrNbCuN ve TiZrNbN NANOKOMPOZİT İNCE FİLMİNİN SENTEZLENMESİ:
YAPISAL – MEKANİK – TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

(Synthesis of TiZrNbN AND TiZrNbCuN Nanocomposites and Thin Films: The Investigation
of Structural-Mechanical and Tribological Properties)

DOKTORA TEZİ

Hossein AHMAD AGHDAM

Danışman: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Erzurum
Ocak, 2021

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**TiZrNbCuN₂ ve TiZrNbN NANOKOMPOZİT İNCE FİLMİNİN SEZTEZLENMESİ: YAPISAL –
MEKANİK – TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU danışmanlığında, Hossein AHMAD AGHDAM tarafından hazırlanan bu çalışma, 25/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği (5/5)** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Yaşar TOTİK
Atatürk Üniversitesi

Danışman: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Atatürk Üniversitesi

Jüri Üyesi: Prof. Dr. Recep SADELER
Atatürk Üniversitesi

Jüri Üyesi: Prof. Dr. Fatih YILDIZ
Erzurum Teknik Üniversitesi

Jüri Üyesi: Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK
Erzurum Teknik Üniversitesi

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. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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.



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Prof. DR İhsan EFEOĞLU* danışmanlığında sunulan “TiZrNbCuN ve TiZrNbN NANOKOMPOZİT İNCE FİLMİNİN SENTEZLENMESİ: YAPISAL – MEKANİK – TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” 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	0	30
Kuramsal Temeller	7	30
Materyal ve Yöntem	11	35
Bulgular	5	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	6	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.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Hossein AHMAD AGHDAM	Prof. DR İhsan EFEOĞLU
1.2.2021	1.2.2021
İmza:	İmza:

* 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 çalışmada çalışma konusunun seçiminde bana yol gösteren, istenilen her anda ilgi ve yardımlarını esirgemedi büyük özveride bulunan tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Sayın Doç. Dr. Özlem BARAN'a ve sayın Dr. Ayşenur KELEŞ ve Sayın Arş. Gör. Gokhan GÜLTEN ve Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümüne şükranlarımı sunarım.

Bana her zaman maddi ve manevi destek veren aileme teşekkür ederim.

Hossein AHMAD AGHDAM



ÖZET

DOKTORA TEZİ

TiZrNbCuN ve TiZrNbN NANOKOMPOZİT İNCE FİLMİNİN SENTEZLENMESİ: YAPISAL – MEKANİK – TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Hossein AHMAD AGHDAM

Danışman: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Amaç: Geçiş metal nitrür filmleri, kesici takımlar için yaygın olarak kullanılan kaplamalardır. Ancak gelişen teknoloji ile geçiş metallerinin nitür-karbür kaplama türlerinin mekanik tribolojik özelliklerine bağlı performanslarını yükseltilmesi öngörülmektedir. Bu nedenle Cu gibi yumuşak bir metal, geçiş metal nitrürlerinin mekanik ve tribolojik özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Bu çalışmada Kesici takımların sertlik, sürtünme ve aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi için M2 yüksek hız takım çelikleri üzerine TiZrNbN ve TiZrNbN-Cu nakompozit ince filmleri kaplandı.

Yöntem: TiZrNbN ve TiZrNbN-Cu filmleri, kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma yöntemi ile (CFUBMS) M2 yüksek hız çelik taban malzeme üzerinde biriktirilmiştir. Mikroyapı ve kalınlık SEM cihazı ile incelenmiştir, kimyasal bileşim EDS ile belirlenmiştir. Kristal faz oryantasyonu, tane büyüklüğü ve kristal yapıları XRD ile değerlendirilmiştir. Filmlerin mekanik özellikleri ve kritik yük değerleri sırasıyla mikro sertlik testi ve çizik test cihazı ile karakterize edilmiştir. Filmlerin tribolojik özellikleri, pin-on-disc tribometre ile analiz edilmiştir.

Bulgular: Sertlik değerleri ve tane büyüklükleri sırasıyla 10-51GPa ve 13-45 nm arasında hesaplandı. Tane boyutu, küçüldükçe sertlik değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Sürtünme katsayısı değerlerinin TiZrNbN kaplamaları için 0,4- 0,8 arasında değişirken, TiZrNbNCu kaplamaları için 0,1-0,8 arasında değiştiği görülmüştür.

Sonuç: Elde edilen sonuçlara göre, TiZrNbNCu filmlerinin mekanik özellikleri TiZrNbN'den daha iyi olduğu gözlemlendi. Farklı kaplama parametrelerinin kullanılması, filmlerin adezyonunu, aşınma direncini ve yorulma özelliklerini geliştirdiği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiZrNbN-Cu, Manyetik alanda sıçratma, Pulse DC, Sürtünme, Aşınma, Multi-Pass

Ocak 2021, 101 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

SYNTHESIS OF TiZrNbN AND TiZrNbCuN NANOCOMPOSITES AND THIN FILMS: THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL-MECHANICAL and TRIBOLOGICAL PROPERTIES

Hossein AHMAD AGHDAM

Supervisor: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Purpose: Transition metal nitride films are common used films for cutting tools. But with the developing technology, mechanical and tribological properties of transition metal nitride films are inadequate. Therefore, soft metal such as Cu is used to improve the mechanical and tribological properties of transition metal nitrides. In this study, TiZrNbN and TiZrNbN-Cu nanocomposite thin films were coated on M2 high speed tool steels to improve the hardness, friction and wear properties of cutting tools.

Method: TiZrNbN and TiZrNbN-Cu films were deposited on M2 high speed steel substrate with closed field unbalanced magnetron sputtering (CFUBMS). The microstructure and thickness were examined with SEM. The chemical composition was determined by EDS. The crystal phase orientation, grain size and texture coefficient were evaluated by XRD. The mechanical properties and critical load values of the films were obtained by microhardness test and scratch tester, respectively. Tribological properties of films were analyzed with a pin-on-disc tribometer.

Findings: The hardness values and grain sizes were calculated ranging from 10- 51GPa and 13-45 nm, respectively. With decreasing the grain size hardness value increased. Friction coefficient values varied between 0.4-0.8 for TiZrNbN coatings, and between 0.1-0.8 for TiZrNbNCu coatings.

Results: According to the results, the mechanical properties of TiZrNbN doped Cu is better than TiZrNbN. Using of the different coating parameters improved adhesion, wear resistance and fatigue properties of films.

Keywords: TiZrNbN-Cu, Magnetron sputtering, Pulse DC, Tribology, Friction, Wear, Multi-Pass

January 2021, 101 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	9
Yüzey kaplama Teknolojisi.....	9
Buhar Kaplama Yöntemlerinin Sınıflandırılması	10
Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	11
Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD).....	12
Buharlaşma.....	13
Sıçratma.....	15
Manyetik Alanda Sıçratma.....	17
Nanokompozit Kaplamalar	25
Nanocomposit Filmlerde Makromekanik Sürtünme-Aşınma Mekanizmaları	31
Bakır Eklenmemiş TiN ve Bakır Eklenmiş Ti-Cu-N Özellikleri.....	35
Bakır Eklenmemiş ZrN ve Bakır Eklenmiş Zr-Cu-N Özellikleri	37
Bakır Eklenmemiş NbN ve Bakır Eklenmiş Nb-Cu-N Özellikleri	39
MATERYAL ve YÖNTEM	43
Taban Malzemelerin Hazırlanması	43
Kaplama Prosesi.....	43
XRD ve SEM Çalışmaları.....	44
Scratch Testi.....	45
Multipass Deneyi	46
Mikrosertlik Ölçümleri.....	46
Aşınma Deneyleri.....	47
BULGULAR ve DEĞERLENDİRME	48
Yapısal Özellikler.....	48
Mikroyapı analiz sonuçları.....	48

XRD sonuçları.....	52
EDS analiz sonuçları	54
Sertlik Sonuçları.....	55
Çizik Test Sonuçları.....	56
Multi-pass Scratch Deney Sonuçları.....	62
Aşınma Test Sonuçları	71
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	76
Sonuçlar.....	76
Öneriler	78
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	87



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin büyütülmesi için kullanılan parametreler ve seviyeler.....	44
Tablo 2. TiZrNbN filmlerin büyütülmesi için kullanılan deney planı.....	44
Tablo 3. Tablo 3. TiZrNbCuN filmlerin büyütülmesi için kullanılan deney planı.....	44
Tablo 4. Aşınma test şartları	47
Tablo 5. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin biriktirme oranı	51
Tablo 6. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin kalınlıklarının proses parametreleriyle ilişkisi..	51
Tablo 7. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmler için elde edilen tane boyutu değerleri	53
Tablo 8. TiZrNbN filmler için EDS analiz sonuçları	54
Tablo 9. TiZrNbCuN filmler için EDS analiz sonuçları.....	54
Tablo 10. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmler için çizik testi ile elde edilen kritik yük değerleri	61
Tablo 11. Sürtünme katsayısı ve Aşınma değerleri	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Yüzey modifikasyon işlemleri	3
Şekil 2. Yüzey mühendisliği oluşturmak için toplanan bilimsel ve teknik faaliyet (Burakowskia 1999).	5
Şekil 3. Relatif hareket içindeki etkileşim yüzeyler (Holmberg 1994).....	7
Şekil 4. Temas durumu ve çevresel parametreleri (Holmberg 1994).....	7
Şekil 5. Vakum biriktirme teknikleri araştırması (Schiller <i>et al</i> , 1977).....	10
Şekil 6. Film biriktirme üç adım (Bunshah 2001).....	11
Şekil 7. PVD kaplama teknikleri (Mattox 1998).....	13
Şekil 8. Düzlemsel Diyet Işıltılı Boşaltım sıçratma yöntemi (Bunshah 2001).	16
Şekil 9. Magnetron sıçratma prensibi. Elektronlar, homojen olmayan manyetik bir alanda Lorentz kuvveti $K = e (v \times B)$ tarafından tutulur ve argon atomlarının artmış bir iyonizasyonu ile sonuçlanır (Brauer <i>et al</i> , 2010).....	19
Şekil 10. Geleneksel ve dengesiz mıknatıslarda gözlemlenen plazma hapsinin şematiği (Window and Savvides 1986).....	20
Şekil 11. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma (Teer 1991).....	21
Şekil 12. Geleneksel, dengesiz ve çift magnetron kapalı alan sistemlerinde manyetik konfigürasyon ve plazma hapsedmesinin bir karşılaştırması (Arnell and Kelly1999)	22
Şekil 13. Unipolar, bipolar tek magnetron ve bipolar dual magnetron darbeleri sıçratma modlarında çalışırken hedef voltajın dalga şekilleri (Arnell and Kelly 1999)	24
Şekil 14. Geliştirilmiş sertlik ile nanokompozit kaplamanın dört nanoyapısının şematik gösterimi: (a) nanosize bilayerler, (b) sütunlu nanoyapı, (c) bir doku fazı ile çevrelenmiş nanogranlar ve (d) farklı kristalografik oryantasyonlu nanogranların karışımı. (Musil <i>et al</i> . 2008).	30
Şekil 15. Tane büyüklüğünün kritik değeri (Musil 2012).	30
Şekil 30. Farklı proses parametreleri ile kaplanmış TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin kalınlıkları üzerinde proses parametrelerinin etkisi.....	51
Şekil 33. TiZrNbN filmlerinin sertlik değerleri	55

GİRİŞ

Malzeme hasarının çoğu, aşınma, korozyon ve yorulma gibi mekanizmalardan meydana gelmektedir ve bu tür hasarlar yüzeyde oluşmaktadır. Metalik malzemeler söz konusu olduğunda, yüzeyde başlayan hasarı kontrol etmek için, bu numunelerin büyük bir kısmında alaşım elementleri kullanılarak, istenen özelliklere (sertlik, mukavemet vb.) sahip malzemeler üretilmektedir (Holmberg *et al*, 2017).

Birbirine temas eden malzemelerin yüzeyinde oluşan hasarın, çalışma anında problem olmaması için “Yüzey Mühendisliği” bilimi gelişmiştir. Yüzey mühendisliği, yüzey ve taban malzeme tasarımı olarak, en iyi şekilde, kendi başına yeterli olan, düşük maliyetli, yüksek performans sağlayan bir sistem olarak tanımlanabilir (Burakowski *et al*, 1998).

Antik çağlardan beri insanoğlu çeşitli araçlarda sert yüzeyler kullanmıştır. Örnek olarak:

1. M.Ö 900’de bulunan bir balta karbüre edilmiş, bulunan baltanın kenarlarında 444 Brinell Sertlik değeri ölçülmüştür. Daha az bir şekilde karbonlama yapılmış M.Ö. 700 ’lık bir keskinin kenarı ise 300 Brinell sertliğine sahipti. Bunlar, kimyasal buhar biriktirme işlemi olan modernizasyon ve nitrürleme tekniklerinin öncüleridir.
2. Milattan sonra yapılan “Şam” kılıçları, Roma ve Viking kılıçları mikro ve nano laminat kompozitlerin öncüsüdür. Bunlar, farklı yönlerde giden katman yığınları ile karmaşık desenler oluşturmak için dövülmüş olan, yüksek aralıklı yüksek karbonlu veya düşük karbonlu çelikten oluşan birbirini izleyen değişken tabakalardan oluşmaktadır (Holmberg and Matthews 1994).

Genellikle yüzey mühendisliği kavramı, servis öncesi yüzeysel tabakaların oluşturulması için farklı teknikler olarak tanıtılmıştır. Servis sırasında yüzeysel tabakaların özellikleri ve somut uygulama örneklerinin modellenmesi hakkında hiçbir şey söylenmemiştir (Voevodin *et al*, 2014).

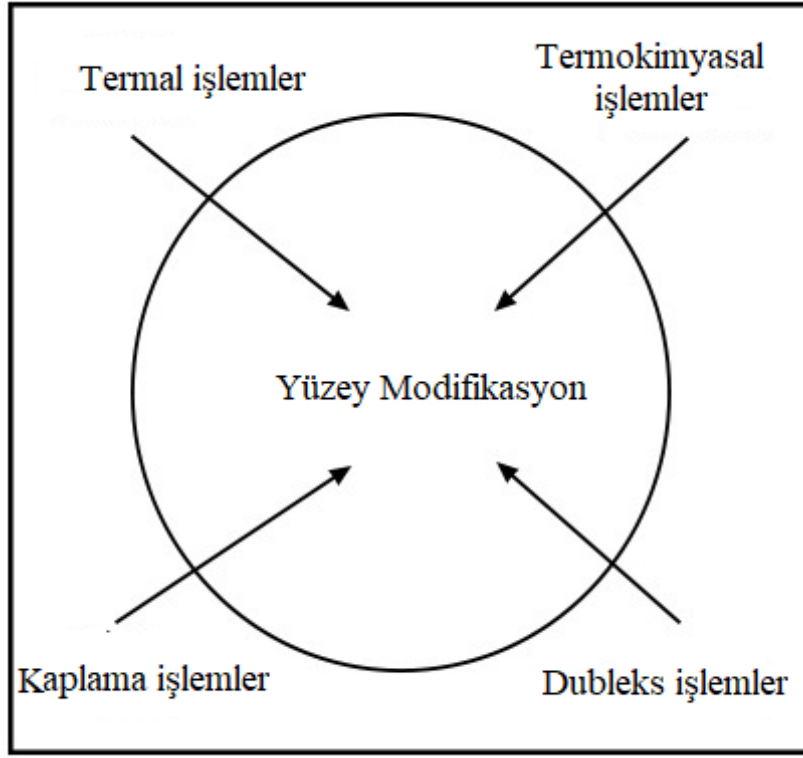
Yüzey mühendisliği, son kullanım veya kullanım sırasında (kullanım zamanında oluşturulan katmanlar), yüzey üzerinde (yüzeysel tabakalar) veya taban malzeme üzerinde (kaplamalar), yüzey tabakalarının üretimi ile ilgili tüm bilimsel ve teknik sorunları kapsar. Ayrıca yüzey tabakalarının potansiyel ve kullanılabilir özelliklerinin yanı sıra katman tasarımına bağlı problemleri de içerir (Burakowskia 1993).

Yüzey mühendisliğinin günlük hayatımızda önemli rolü vardır: Daha düşük yüzey özelliklere sahip olan malzemelerin (takım, makine parçaları vb.) yüzey özelliklerini geliştirir, maliyetini düşürür ve performansını yükseltir. Onları üretmek için gerekli olan kütle ve enerji tasarrufunu sağlar, aynı mukavemet özelliklerini korur ve genellikle daha iyi tribolojik, mekanik vb. istenilen yüzey özelliklerini kazandırır.

- Takım, makine parçaları ve cihazların çalışma güvenilirliğinin iyileştirilmesi ve hasarlarının azaltılmasını sağlar.
- Hareketli makine parçaları ve sürtünme yüzeylerinin tribolojik özelliklerinin artması nedeniyle sürtünmeden kaynaklanan direncin üstesinden gelmek için enerji kayıplarını düşürür.
- Kullanılmış aletlerin ve makine parçalarının değiştirilme sıklığının azaltılması ve bakım revizyon sıklığının azalmasına sebep olur.
- Korozyondan kaynaklanan kayıpların %15 ila %35 oranında azaltılmasını sağlar.

Çevre kirliliğinin en aza indirgenmesi öncelikli olarak, enerji tüketiminin azaltılması ve yüzey mühendisliğinde kullanılan yöntemlerle düşük enerji tüketim oranının sağlanması, atıkların minimum miktarlara düşürülmesini sağlar ve bunun yanı sıra, duman, toz ve endüstriyel gazların azaltılmasına katkı sağlar (Guruvenket *et al*, 2010; Cabrera *et al*, 2011; Yuan *et al*, 2017; Wu *et al*, 2018).

Yüzey sürtünmesi ve aşınma kayıpları, tarih öncesi zamanlardan günümüze kadar önemli sorun olmuştur. Bu sebeple, makine elemanlarının yağlanması, düşük sürtünme katsayısıyla enerji kaybının önlenmesi sağlanmış ve aşınma miktarının düşmesiyle çalışma ömrü artırılmış oldu. Fakat makine elemanının bazı çalışma şartları (yüksek sıcaklık, kroyejenik sıcaklıklar, vakum vb.) altında sıvı yağların kullanılması uygun olmamaktadır. Bu durumu çözebilmek için yüzey modifikasyon teknikleri gelişmiştir. Yüzey modifikasyon teknikleri (Şekil 1); termal, termokimyasal, kaplama ve dubleks işlemler olmak üzere dört gruba ayrılır. Termal işlemler (yüzey sertleştirme, shot peening, derin haddeleme) ile, malzemenin sadece mikroyapısı değişir. Termokimyasal (karbürleme, nitrürleme, karbonitrürleme, nitrokarbürleme, borlama) işlemlerle, malzemenin hem kimyasal kompozisyonu hem de mikro yapısı değişir. Kaplama (Elektrokimyasal kaplama, Elektroliz kaplama, CVD, PVD, Termal spreycaplama, Kaynak vb.) yöntemi, malzemenin yüzeyine farklı bir malzemenin nano-mikro veya makro yapıda kütsel olarak transfer olmasıdır; dubleks işlem ise, termal/termokimyasal/kaplama yöntemlerinin en az ikisinin malzeme yüzeyine uygulanmasıdır (Tillmann and Vogli 2006; Voevodin *et al*. 2014).



Şekil 1. Yüzey modifikasyon işlemleri

Yüzey mühendisliğinde ince film kaplama teknolojisi, hızla ilerlemektedir. İnce film kaplama prosesinde plazma ortamı daha yaygın kullanılmaktadır. Plazmanın kullanımıyla beraber ince film kaplama yöntemleri geliştirilmiş ve yeni teknolojiler geleneksel kaplama işlemlerine uyarlanmıştır. “İnce film”, kaplamalar için kullanılan genel terimdir, bir balk yüzey veya taban malzeme işlevselliğini değiştirmek veya iyileştirmek için kullanılır. Ayrıca yüzeyleri aşınmadan korumak, kimyasal direncini artırmak ve gaz penetrasyonuna engel oluşturmak için kullanılırlar. Çoğu durumda, ince filmler malzemenin kütle özelliklerini etkilemez. Bununla birlikte, bir yüzey veya taban malzemenin optik, elektriksel iletimini ve termal özelliklerini değiştirebilir, ayrıca daha fazla yüzey koruması sağlar (Martin 2010).

Her işlemin avantajları, dezavantajları ve uygulamaları vardır. Bazı durumlarda, yüzey değiştirme işlemleri, film veya kaplamanın yerleştirilmesinden önce taban malzeme yüzeyini modifiye etmek için kullanılabilir. Örneğin bir çelik yüzey, PVD prosesi ile sert bir kaplamanın biriktirilmesinden önce plazma nitrürleme ile sertleştirilebilir (Mattox 1998).

İnce filmler, balk malzemelere belirgin avantajlar kazandırmaktadır. İnce filmleri biriktirmek için kullanılan çoğu proses, dengede olmadığından, ince filmlerin bileşimi, metalürjik faz diyagramları tarafından kısıtlanmamaktadır. Kristalin faz bileşimi, belirli bir dereceye kadar birikme koşulları ve plazma artışı ile değiştirilebilir. İnce filmin neredeyse her özelliği, kaplama sürecine göre değişir ve değiştirilebilir. Tüm süreçlerde farklı özelliklere

sahip malzemeler üretilir. İnce filmin mikroyapısı, yüzey morfolojisi, tribolojik, elektriksel ve optik özellikleri, biriktirme işlemiyle kontrol edilir. Tek bir malzeme farklı uygulamalarda ve teknolojilerde kullanılabilir ve her uygulama için optimum özellikler kullanılan biriktirme işlemine bağlı olabilir. Tüm kaplama teknolojileri aynı özellikleri veya mikroyapıları vermediğinden, biriktirme işlemi gerekli özelliklere ve uygulamaya uyacak şekilde seçilmelidir (Gil 2017).

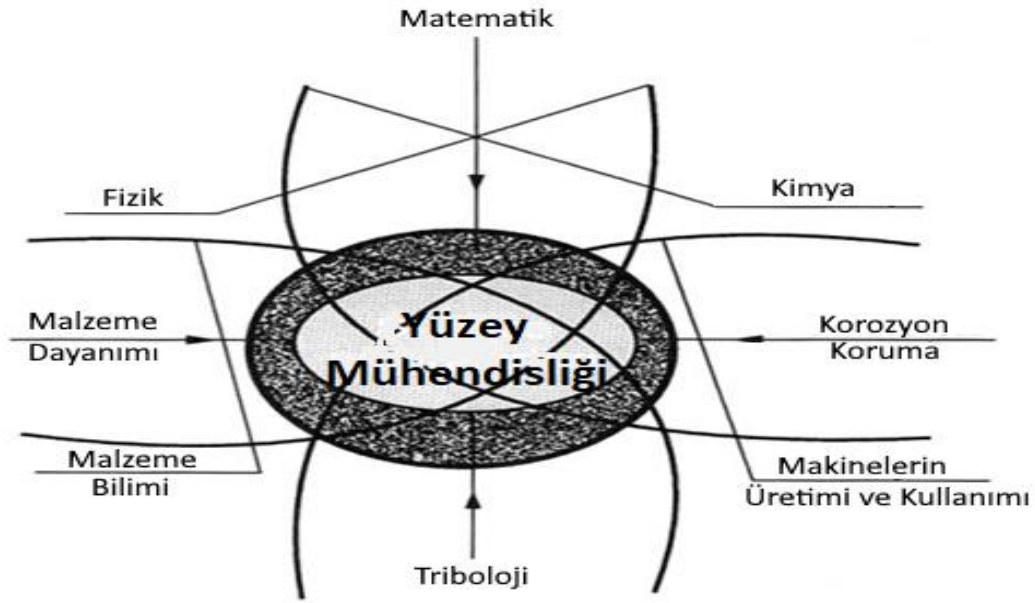
İnce film biriktirme işlemi, kaplama malzemesinden atom birikme işlemidir. Elde edilen film, tek kristalden amorfa, tam yoğunluktan az yoğunluğa, saf ile saf olmayan ve ince ile kalın arasında değişebilir. Genel olarak "ince film" terimi, birkaç mikron veya daha az ($1 \text{ mikron} = 10^{-6} \text{ metre}$) kalınlıkta ve birkaç atomik katman kadar ince kalınlıklara sahip olan tabakalar için kullanılır. Genellikle ince filmlerin özellikleri taban malzeme özelliklerinden etkilenir ve filmin kalınlığı ile değişebilir. Daha kalın tabakalar genellikle kaplama olarak adlandırılır. Atomik çöktürme işlemi vakum, plazma, gaz veya elektrolitik ortamda yapılabilir (Mattox 1998).

Yüzey mühendisliği, temel ve uygulamalı (teknik) bilimlerle ilişkilidir. Yüzey mühendisliğini oluşturan bu bilim dalları Şekil 2’de gösterilmektedir.

Üretim yöntemleri olarak makine yapımı alanında yüzey tabakaları oluşturma (üretim) yöntemleri yer almaktadır. Üretilen yüzey tabakalarının özellikleri, yüzey mühendisliğinde kullanılan yöntemlerin yanı sıra, makinelerin incelenmesi ve kullanılmasıyla da değerlendirilmektedir. Bu yöntemler ağırlıklı olarak triboloji, korozyon koruması, malzeme mukavemeti vb. alanlarda kullanılır.

Yüzey mühendisliği uygulamalarında kullanılan yüzey tabaka özelliklerinin tasarlanması için bazı yöntemlerde matematiğin yanı sıra malzeme mühendisliği ve makine mühendisliği bilimi kullanılmıştır. Bu öncelikle triboloji ile ilgilidir (Şekil 2).

Servis sırasında yüzey tabakalarının veya bunların üretiminin kullanımı, makine servisi alanına aittir ve her şeyden önce triboloji ve korozyon koruma problemlerine dikkat edilmelidir (Burakowskia 1999).



Şekil 2. Yüzey mühendisliği oluşturmak için toplanan bilimsel ve teknik faaliyet (Burakowskia 1999)

Makine elemanlarında, yıllardır sürtünme ve aşınma nedeniyle önemli ölçüde malzeme, iş gücü ve zaman kaybına sebep olmaktadır; devam eden bu süreç tasarım-üretim şirketlerini ve bilim insanlarını çözüm yolunda arayışlara sevk etmiştir. Sürtünme ve aşınmaya maruz kalan makine elemanlarının, çalışma şartlarında uzun süre performansını kaybetmemesi için fonksiyonel tribolojik özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Sanayileşen toplumlarda hızla büyüyen ihtiyaçlar içinde sürtünme-aşınmanın kontrol edilmesi ve düşürülmesi için birçok sebep sayılabilmektedir. Bunlar; makine biyosistemlerin kullanım ömürleri, makine ve elemanlarını daha efektif kullanma, az enerji tüketimi ve güvenirliliğin yükseltilmesi sayılabilmektedir (Holmberg 2000).

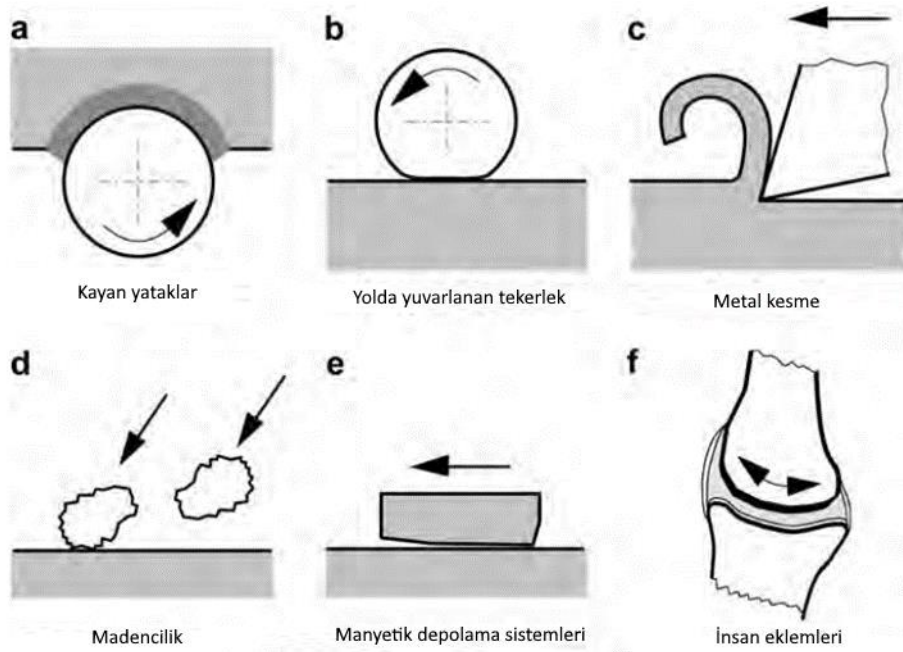
Triboloji disiplinler arası bir bilim alanı olduğundan, kimya, fizik, malzeme bilimi, mühendislik, bilişim bilimi ve diğer pek çok bilginin tribolojik fenomenin anlaşılmasına olanak tanması gerekir. Triboloji, relatif hareket ve ilgili konular ve uygulamalardaki etkileşimli yüzeylerin bilim ve teknolojisidir. Popüler tanımda ise triboloji; sürtünme, aşınma ve yağlama bilimidir. Arayüzeyde meydana gelen etkileşimlerin doğası ve sonucu, sürtünme, aşınma ve yağlama davranışını kontrol eder. Bu etkileşimler sırasında kuvvetler iletilir, mekanik enerji dönüştürülür, etkileşime giren maddelerin yüzey topografisi de dahil olmak üzere fiziksel ve kimyasal yapı değişir. Bu etkileşimlerin doğasını anlamak ve ara yüzey fenomenleri ile ilgili teknolojik problemleri çözmek, tribolojinin özünü oluşturur (Bhushan 2005).

Makine elemanlarının başarılı şekilde tasarlanabilmesi için tribolojik prensiplerin anlaşılması şarttır. İki nominal düz yüzey temas halinde olduğunda, yüzey pürüzlülüğü, ayrı temas noktalarında temasın oluşmasına neden olur ve ara yüzey yapışması meydana gelir.

Sürtünme, bir katı cismin diğerrinin üzerinde hareket ettiğı zaman yaşanan harekete karşı direncidir. Aşınma ise hareketli bir kontakta iki katı yüzeyden birinden veya her ikisinden malzemenin kaybı veya yüzey hasarıdır. Sürtünme ve aşınmayı kontrol etmek için malzemeler, kaplamalar ve yüzey işlemleri kullanılır. Sürtünme ve aşınmayı kontrol etmenin, makine elemanları için düzgün çalışma ve tatmin edici bir ömür sağlanması için en etkili araçlarından biri uygun yağlamadır. Yağlayıcılar sıvı, katı veya gaz olabilir (Bhushan 2005).

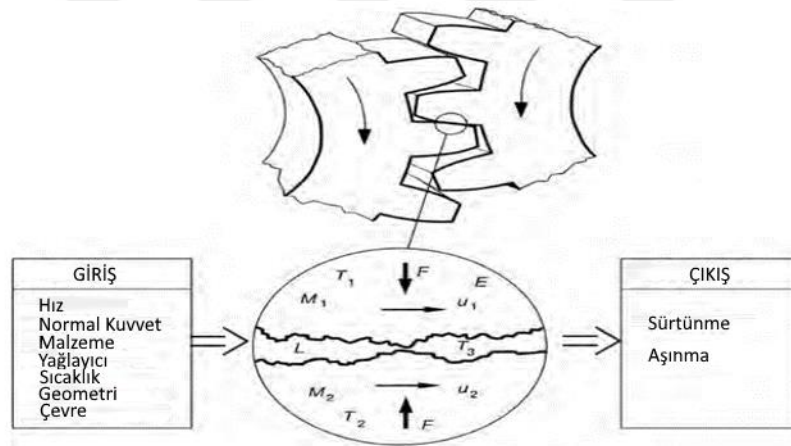
Basit görünmesine rağmen, triboloji problemleri aslında çok karmaşıktır. Malzemelerin kütle özelliklerini, mikroskobik yüzey özelliklerini ve çevre ile etkileşimlerini de içerir. Araba üretimi ve medikal protez olarak farklı alanlarda çözümler sağlayarak, triboloji önemli bir ekonomik ve ekolojik etkiye sahip olabilir. Örneğin, bir motorda sürtünmeyi azaltabilirsek, enerji tüketimini azaltır ve kirliliğı sınırlandırırız. Bir kesme aletindeki aşınmayı azaltabilirsek, üretkenliğı artırır ve üretilen ürünlerin kalitesini geliştiririz. Bilyalı rulman ve şanzıman aşınmasını sınırlayabilirsek, ömrünü uzatabilir ve birçok farklı mekanik sistemin güvenilirliğini artırabiliriz. Yapay bir kalçada sürtünmeyi azaltabilirsek, inflamasyonu indükte edebilen ve osteoliz ve hatta eklemın gevşemesi gibi ciddi komplikasyonlara neden olabilen aşınma-parçacıklarının ortaya çıkmasını önleyebiliriz. Tribolojik fenomenler doğa kompleksi olduğundan, bunların çözümü, mekanik, katı madde fiziğı ve yüzey kimyasından türetilen teknikleri birleştiren çok disiplinli bir yaklaşımı gerektirir (Takadoum 2008).

Bir yüzeyin diğerrine göre hareketi tipik olarak; yataklar, eklemler, dişliler, sürgü-kam ve itme mekanizmaları gibi makine elemanlarının hareketi ile ifade edilir (Şekil 3). Metal kesme veya ekstrüzyon gibi imalat işlemlerinde, takım yüzeyi, hızlı hareket eden, yüksek sıcaklıkta bir plastik veya sıvı halde olan bir karşı yüzey ile ağır koşullara maruz kalmaktadır. Diğer taraftan, madencilikte, hareketli karşı yüzeyler, genellikle çarpma yükleri veren sert ve keskin kenarlı kayaçlar olabilir. MEMS (mikro elektro mekanik sistemler) ve manyetik depolama sistemlerinde hızlı hareket eden okuyucu kafaları gibi boşluk enstrümanlarında, hassas robotiklerde, mikro devirlerde bulunan yüzeyler ve eklemler gibi yüzeylerden yüksek bir hassasiyet derecesi gereklidir. Biyolojik ortamdan gelen etkiler, cerrahi bıçaklar ve diş matkapları veya insan ve hayvan eklemlerini içeren hareketli temaslarda bulunur. İnsan eklemlerinin hareketli yüzeylerinde bir derece esneklik de söz konusudur. Bu nedenle relatif hareket içindeki etkileşimli yüzeyler, insan toplumunda yaygın olarak ortaya çıkar. Bahsedilen örneklerin bazıları Şekil 4'de gösterilmiştir (Holmberg 1994).



Şekil 3. Relatif hareket içindeki etkileşim yüzeyler (Holmberg 1994)

Söz konusu tribofiziksel ve tribokimyasal süreçler, Şekil 4'de gösterildiği gibi, birçok farklı parametreden dolayı karmaşıktır.



Şekil 4. Temas durumu ve çevresel parametreleri (Holmberg 1994)

Belirli bir tribolojik uygulama için malzeme seçerken, teknisyenler ve mühendisler artık metaller&metalikler, polimerler, seramikler ve kompozitler gibi çok çeşitli malzemeler arasından seçim yapabilir ve yüzey hazırlama, işleme ve fonksiyonelleştirme için çeşitli tekniklerden faydalanabilirler.

Son yıllarda seramik kaplamalar üzerinde yapılan çalışmalarda sürtünme direncini düşürmek ve aşınma özelliklerini iyileştirmek için ternary ve çoklu elementli kaplamalar rağbet görmektedir. Bunlara örnek olarak Ti, Zr ve Nb gibi temeli TiN kaplamaları olan (TiZrCuN ve TiCrN vb) yüksek sertliği ve oksidasyon dirençli olan kaplamaları söyleyebiliriz ve zirkonyum konusunda, korozyona karşı direnci iyi olduğu için daima alaşım maddesi olarak kullanılır.

Ayrıca zirkonyum, katı çözelti bileşiği oluşturmak için metalik ve metalik olmayan elementlerle reaksiyona girebilir (Zhang *et al*, 2013).

Nitrat koruyucu kaplamaların gelişimi kabaca çeşitli aşamalardan geçmektedir. İlk klasik alaşımlama stratejisi, esas olarak birincil özellik için bir ana unsura ihtiyaç olur ve ikincil özellik için bir diğer alaşım ilave edilir (%5'ten az). Ama bu alaşımların dezavantajları, yapılabilecek yararlı alaşımların sayısının sınırlı olmasıdır. İkinci ortamda ise, yapısal özelliklerin ve olağanüstü mekanik özelliklerin benzersiz kombinasyonu nedeniyle araştırmalarda ve endüstride ilgi çeken karmaşık üçlü ve kuaterner (dörtlü) nitrür kaplamaların geliştirilmesidir. Yüksek performans ve tam fonksiyonelli kaplamaları elde etmek için yüksek entropi alaşımları (HEA) tasarlanmaktadır (Barik *et al*, 2012 ve Pogrebnjak *et al*, 2012). Yüksek entropi alaşımlı nitrür filmleri, mükemmel mekanik özellikleri, oksidasyon ve aşınma direnci gibi olağanüstü özellikler sergilemektedir (Pogrebnjak *et al*, 2017).

KURAMSAL TEMELLER

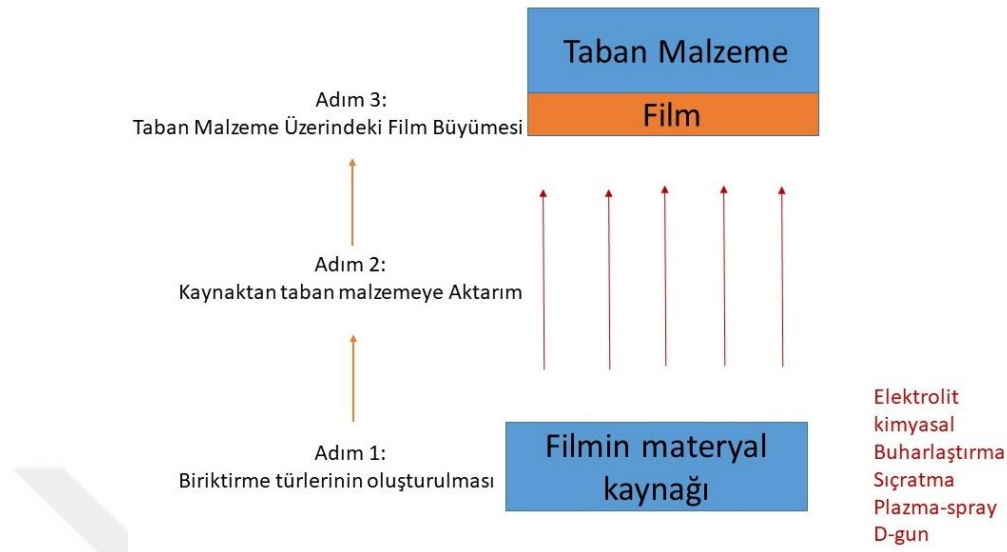
Yüzey kaplama Teknolojisi

Biriktirme teknolojisi, gelişmiş ince film kaplama yapılarının taleplerini karşılamalıdır. Geliştirilmiş mikroyapı, bileşim kontrolü, iyileştirilmiş özellikler, iyi adezyon ve iyi tribolojik özellikleri sahip olan malzemeler üretilebilir.

İnce film kaplama teknolojisi hızla ilerlemektedir. Hemen her tür ince film malzemesinin performans talepleri sürekli artmaktadır. Bu talepleri karşılamak için ince film kaplamaları ve yapıları, mühendislik mikroyapısı ve özellikleri ile daha karmaşık hale gelmektedir. Bundan dolayı, on yıl önce bile yayınlanan süreç ve teknoloji el kitapları zaten güncel değildir. Gelişmiş ince film malzemeleri ve uygulamaları ile birikim süreçleri ve teknolojiler hızla değişmektedir. Geleneksel kaplama yöntemleriyle elde edilemeyen ince film yapıları üretmek için yeni kaplama yöntemleri tasarlanmaktadır. Ayrıca yeni kompozisyonlar ve fiziksel özellikler elde etmek için yeni birikim süreçleri geliştirilmektedir. İnce filmler, on yıl önce mümkün olmayan elektrik, optik ve mekanik özelliklerle üretilebilmektedir. İnce filmler artık Yüzey Mühendisliği'nin geniş konu alanına girmektedir. Yüzey mühendisliği teknikleri şu anda, otomotiv, havacılık, füze, elektronik, biyomedikal, tekstil, petrol, petrokimya, kimya, çelik, güç, çimento, takım tezgâhları ve inşaat endüstrileri gibi hemen hemen her alanda kullanılmaktadır. Gerekli alt tabaka yüzeylerinde fiziksel, kimyasal, elektrik, elektronik, manyetik, mekanik, aşınmaya dayanıklı ve korozyona dayanıklı özellikler de dahil olmak üzere çok çeşitli gelişmiş fonksiyonel özellikler geliştirmek için kullanılıyorlar. Metalikler ve metal alaşımları, seramikler, polimerler ve kompozitler dahil olmak üzere hemen hemen her tür malzeme benzer veya farklı malzemelere biriktirilmektedir. Ayrıca, gelişmiş malzemelerin (örneğin: cam, polimerler, süper yapıştırıcılar, fotokatalizörler), kademeli birikintiler, meta-materyaller, çok bileşenli birikintiler, vb. kaplamaları oluşturmak da mümkündür (Martin 2010).

Geleneksel olarak, sert kaplamalar terimi, iyi tribolojik özelliklere sahip mekanik anlamda yüksek sertlik özelliğine değinmektedir. Uzay, optik ve savunma uygulamalarında modern teknolojinin gelişmesiyle, sert kaplamalar teriminin tanımı genişletilebilir. Böylece, belirli bir ortamda tatmin edici bir şekilde çalışan bir sistemin, bu çevreye göre sert olduğu söylenebilir (Bunshah *et al*, 1989).

Çeşitli buhar biriktirme süreçleri üç adımda modellenmektedir (Şekil 6) (Bunshah 2001).



Şekil 6. Film biriktirme üç adım (Bunshah 2001)

Adım 1: Buhar Evresi Oluşturma: Buharlaştırma, sıçratma, lazer ablasyonu, gazlar, buharlar vb. yöntemler ile buhar fazı kurmak.

Adım 2: Kaynaktan taban malzemeye Aktarım: Buhar türleri, atomlar ve moleküller arasındaki çarpışmalar veya bunlar olmadan taban malzemeye taşınır. Aktarım sırasında, bazı buhar türleri bu alanda bir plazma oluşturarak iyonize edilebilir.

Adım 3: Taban malzeme zerindeki Film Büyümesi: Bu süreç, buhar türlerinin taban malzeme üzerine yoğunlaştırılmasını ve daha sonra filmin çekirdeklenme ve büyüme süreçleriyle oluşmasını içerir. Çekirdeklenme ve büyüme süreçleri, büyüyen filmin iyonik türler tarafından bombardımanından güçlü bir şekilde etkilenebilir; bu da mikroyapı, bileşim, ilaveler ve artık gerilmede bir değişikliğe yol açar.

Bu üç adımın bağımsız denetim derecesi, kaplama sürecinin çok yönlülüğünü veya esnekliğini belirler. Örneğin, bu üç adım PVD işlemlerinde bağımsız olarak kontrol edilebilir ve bu nedenle yapı, özellikler ve biriktirme oranının kontrol edilmesinde daha fazla esneklik sağlar. Üç adımın hepsi aynı anda taban malzemede gerçekleşir ve CVD işleminde bağımsız olarak kontrol edilemez (Bunshah 2001).

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), biriktirilecek malzemeyi içeren bir kimyasal buhar prekürsör türünün yüksek sıcaklık indirgemesi veya ayrışması ile atomların veya moleküllerin biriktirilmesidir. İndirgeme normal olarak yüksek bir sıcaklıkta hidrojen ile gerçekleştirilir.

Ayrışma termal aktivasyon ile gerçekleştirilir. Bileşikleri (örneğin oksitler, nitrürler) oluşturmak için birikim malzemesi, sistemdeki diğer gazlı türlerle reaksiyona girebilir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) 'de, büyüme, gaz halindeki türlerin reaksiyonu veya ayrışması yoluyla gerçekleşir ve ısıtılmış bir yüzey üzerinde, ürünlerin reaksiyonlarından biri olarak katı bir film oluşturur (Martin 2010; Morosanu 1990; Pierson 1992).

CVD süreçlerinin ve çalışma koşullarının çeşitliliği oldukça fazladır. Büyüme sıcaklıkları, plazma ile güçlendirilmiş CVD'de (PECVD) oda sıcaklığından, SiC'nin epitaksiyal gelişimi sırasında 1500 °C'den fazladır. Çalışma basıncına bağlı olarak, atmosferik basınç CVD (APCVD), düşük basınçlı CVD (LPCVD) ve ultra yüksek vakumlu CVD (UHPCVD) arasında ayırım yapılabilir. Basıncıdaki farklılıklar sadece ekipmandaki farklılıklara dönüşmez: basınç azaldıkça, homojen ve heterojen süreçlerin göreceliliği giderek azalır. Basıncıdaki değişiklikler ayrıca reaktör içindeki kütle taşınmasını da etkiler. Bu değişiklikler, biriktirme sürecini büyük ölçüde etkiler (Gil 2017).

CVD'de, biriktirilen kimyasal türler genellikle taban malzeme yüzeyinde yüksek sıcaklıklarda indirgenir veya ayrışır. Kaplama ile taban malzeme arasındaki ara yüzey ve gaz reaksiyon ürünleri arasındaki ara yüzey reaksiyonlarını kontrol etmek için dikkatli olunmalıdır (Martin 2010).

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

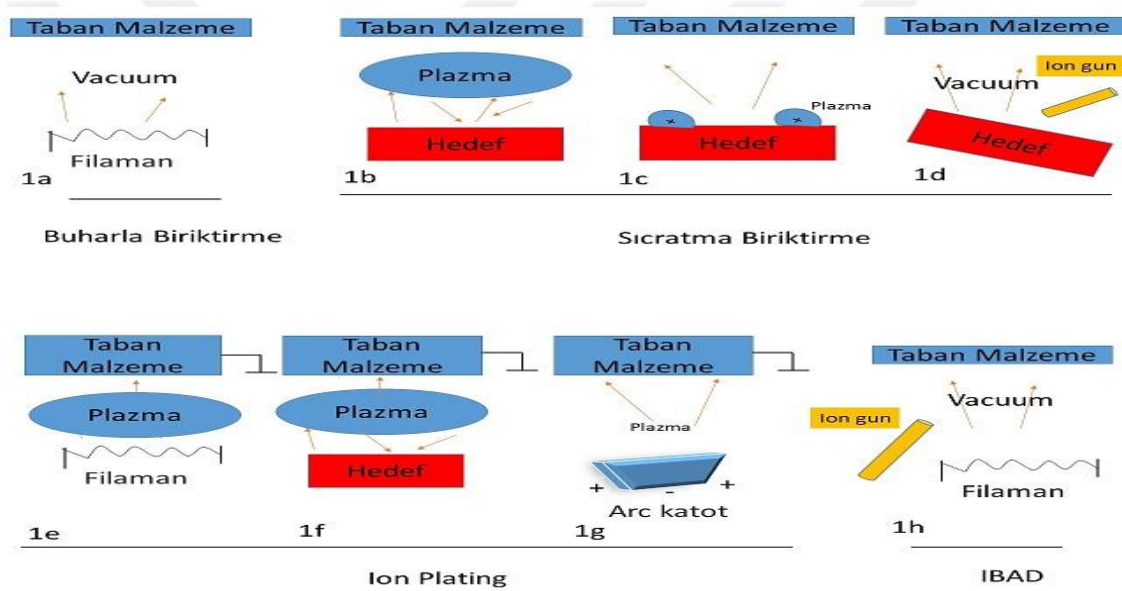
Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD), herhangi malzemenin atom veya molekül şeklinde katı veya sıvı bir kaynaktan buharlaştığı, vakum veya düşük basınçlı gaz (veya plazma) ortamından bir buhar şeklinde taban malzeme üzerine yoğunlaşma prosesidir. Tipik olarak, PVD işlemleri, birkaç nanometre ile binlerce nanometre arasındaki kalınlıklarda filmlerin biriktirilmesi için kullanılmaktadır; bununla birlikte çok katmanlı kaplamalar, çok bileşim tortuları, kalın birikintiler ve bağımsız yapılar oluşturmak için de kullanılabilirler. PVD işlemleri, reaktif birikim süreçleri kullanarak elementlerin ve alaşımların yanı sıra bileşiklerin filmlerini biriktirmek için kullanılabilir. Reaktif kaplama işlemlerinde, bileşikler, reaktif bir gaz ve hedef malzemesinin tepkimesi (örneğin titanyum karbür, TiC) ile elde edilir (Mattox 1998).

Temel PVD işlemleri, buharlaşma, sıçratma ve iyon kaplamadır. Malzemeler, bir kaynağın yüksek enerji ile bombardımanı ile buhar fazında fiziksel olarak yaratılır. (örneğin sıçratma hedefi) ve daha sonra malzemenin çıkarılması gerçekleşir. Bu işlemlerden elde edilen ve reaktif iyon kaplama, reaktif sıçratma, dengesiz magnetron sıçratma, HİPMS ve filtrelenmiş katodik ark biriktirme de dahil olmak üzere yaygın olarak kullanılan bir dizi PVD işlemi geliştirilmektedir. Tüm PVD süreçlerini iyon kaplama olarak tanımlanabilir, ancak bu, iyon

kaplamanın en önemli yönünü göz ardı eder: Mikroyapının modifikasyonu ve kaplama kompozisyonu iyon bombardımanı nedeniyle taban malzemeye uygulanan gerilmeden ortaya çıkar (Martin 2010).

Buharlaştırma ve sıçratma, 19. yüzyılın sonlarına kadar takip edilebilen, iyi bilinen iki üretim tekniğidir. Her ikisi de yaygın olarak kullanılan yöntemleri olarak kabul edilir, yani yüzey alanlarını kaplamak için sınırlı bir yeteneği vardır. Yine de PVD yöntemleri, orta oranlı en-boy oranlarını kaplamak için başarıyla uygulanmıştır ve yarı iletken işleme gibi alanlarda önemli bir rol oynamıştır (Gil 2017).

PVD işleminin ana kategorileri, vakumlu buharlaştırma, sıçratma biriktirme ve iyon kaplama Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. PVD kaplama teknikleri (Mattox 1998)

Buharlaştırma

Vakumla buharlaştırmada, bir kaynaktan net malzeme transferi oluşturur, tipik olarak kaplama malzemesi bir pota içinde yer alır, pota yüksek vakum altında ısıtılarak buhar fazında atom/moleküller taban malzemeye gönderilir. Genellikle bu işlemin gerçekleştiği basınç çok düşüktür, çok yönlü akış sonucu buharlaştırılmış atomların ortalama serbest yolu odanın boyutundan daha büyüktür (Gil 2017).

Vakum ortamı biriktirme sistemindeki gaz kirliliğinin düşük seviyelere inmesini sağlar. Tipik olarak, biriktirme sisteminde tolere edilebilen gazlı kirlenme seviyesine bağlı olarak, vakumlu biriktirme 10^{-5} Torr ila 10^{-9} Torr arasındaki gaz basınç aralığında gerçekleşir. Kaynaktan buharlaşan malzemenin bir bileşimi vardır. Bu, erimiş kaynak materyalindeki

malzemenin nispi buhar basınçlarıyla orantılıdır. Termal buharlaşma genellikle tungsten tel bobinler gibi termal olarak ısıtılmış kaynaklar kullanılarak veya kaynak malzemenin kendisinin yüksek enerji elektron ışın demeti veya lazer demeti ile yapılır. Genel olarak, buharlaştırma kaynağı ile taban malzeme radyan ısıtmasını azaltmak için taban malzemeler, buharlaşma kaynağından kayda değer bir mesafede monte edilir (Mattox 1998).

Ark buharı biriktirme

Ark buharı biriktirme, katodik bir elektrotu (katodik ark) veya anodik elektrotu (anodik ark) buharlaştırmak ve buharlaştırılmış malzemeyi bir taban malzeme üzerinde biriktirmek için yüksek akım, düşük voltajlı ark kullanır. Buharlaştırılmış materyal, yüksek oranda iyonize edilir ve genellikle taban malzeme bias kullanarak, iyonları ("film iyonları") taban malzeme yüzeyine doğru hızlandırılır. Vakumlu biriktirme, optik girişim kaplamaları, ayna kaplamaları, dekoratif kaplamalar, esnek ambalaj malzemeleri üzerinde geçirgenlik bariyeri filmleri, elektrik iletken filmler, aşınmaya dirençli kaplamalar ve korozyon koruyucu kaplamalar oluşturmak için kullanılır (Mattox 1998).

İyon kaplama

İyon Destekli Kaplama (IAD) veya İyon Buhar Kaplama (IVD) olarak da adlandırılan iyon kaplama, biriken filmin özelliklerini değiştirmek ve kontrol etmek için atomik boyutlu enerjik parçacıklar tarafından biriken filmin eşzamanlı veya periyodik olarak bombardımanını içerir. İyon kaplamada, bombardıman eden parçacıkların enerjisini, akı ve kütlesini, bombardıman eden parçacıkların biriktirme parçacıklarına oranı önemli işlem değişkenleridir. Kaplama malzemesi, buharlaştırma, sıçratma, ark erozyonu veya kimyasal bir buhar prekürsörünün ayrışmasıyla buharlaştırılabilir. Bombardıman için kullanılan yüksek enerji ile parçacıklar genellikle bir inert veya reaktif gazın iyonları veya bazı durumlarda yoğunlaşan film malzemesinin ("film iyonları") iyonlarıdır. Plazma ortamında iyon kaplama yapılabilir, plazmadan bombardıman için iyonlar çıkarılır veya ayrı bir "iyon tabancasında" bombardıman iyonlarının oluşturulduğu vakum ortamında yapılabilir. Son iyon kaplama konfigürasyonuna genellikle İyon Işını Destekli Kaplama (IBAD) denir. Plazmada reaktif bir gaz kullanılmasıyla, bileşik materyallerin filmleri biriktirilebilir. İyon kaplama, gaz saçılımının yüzey kaplamasını arttırabileceği nispeten yüksek gaz basınçlarında yoğun kaplamalar sağlayabilir. İyon kaplaması, bileşik malzemelerin sert kaplamalarını, yapışık metal kaplamaları, yüksek yoğunluklu optik kaplamaları ve karmaşık yüzeyler üzerinde konform kaplamaları kaplamak için kullanılır (Mattox 1998).

Sıçratma

Sıçratma, vakumlu koşullar altında ince filmlerin büyütülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde endüstride sıçratma teknolojisinin en yaygın kullanım şekli manyetik alanda sıçratma prosesidir. Bu endüstriyel kullanımlar, mikro elektronik endüstrisi, manyetik kayıt endüstrisi, metalürji kaplama endüstrisi ve güneş kontrol endüstrisini kapsamaktadır. Belirli kaplamaların özelliklerini optimize etmek için bu farklı uygulamalarda çeşitli kaplama koşulları kullanılır (Window 1995).

Sıçratma ilk olarak Grove tarafından 1852'de istenmeyen bir “kir etkisi” olarak görülmüştür. Endüstrinin bu süreçten faydalanmaya başlaması, bir yüzyıldan uzun sürmüştür. Bu gecikmenin ana sebebi elbette güvenilir ve uygun fiyatlı vakum ekipmanlarına olan ihtiyaçtan dolayı olmuştur.

Sıçratma, malzemenin, atomlar veya iyonlar gibi yüksek enerjili parçacıklar tarafından yüzey bombardımanı ile ilişkili momentum değişiminin bir sonucu olarak bir katı veya sıvı yüzeyinden çıktığı ve fırlatıldığı bir işlemdir.

Sıçratma işleminde bombardıman edilecek yüzey, ilgilenilen kaplama malzemesinden oluşan katı bir hedeftir ve taban malzeme hedefin önüne yerleştirilir, böylece esas olarak atomik biçimde sıçratılmış malzemenin akışının önündedir. Sıçratma işleminin en çarpıcı özelliği, evrenselliğidir. Kaplama malzemesi bir kimyasal veya termal işlemde ziyade bir mekanik işlem (momentum değişimi) ile buhar fazına geçirildiği için, hemen hemen her materyal bir aday kaplamadır. Alaşımlar ve bileşikler genellikle bileşimlerini korurken sıçratılarak biriktirilebilir (Brauer *et al*, 2010).

Genel olarak, sıçratma prosesinde hedef ile taban malzeme arası mesafe, vakum biriktirme ile karşılaştırıldığında kısadır. Sıçratma prosesinde bir iyon tabancası veya düşük basınç plazması (<5 mTorr) kullanılarak vakum ortamında katı yüzeyin (sıçratma hedefi) enerjik iyon bombardımanı gerçekleştirilir. Sıçratma, daha yüksek bir plazma basıncında da (5–30 mTorr) yapılabilir, burada hedef malzemedan sıçratılan yüksek enerjili parçacıklar, taban malzeme yüzeyine ulaşmadan önce gaz fazı çarpışmalarıyla ısınır. Plazma, sıçratma yüzeyinin yakınında sınırlandırılabilir veya hedef ile taban malzeme arasındaki bölgeyi doldurabilir (Mattox 1998).

Sıçratma prosesi

Sıçratma prosesi, enerjik bir fırlatıcıdan, katı veya sıvı hedefe, yüzey atomlarının veya moleküllerinin fırlatılmasına neden olan momentum aktarım olgusudur. Sıçratma işleminde,

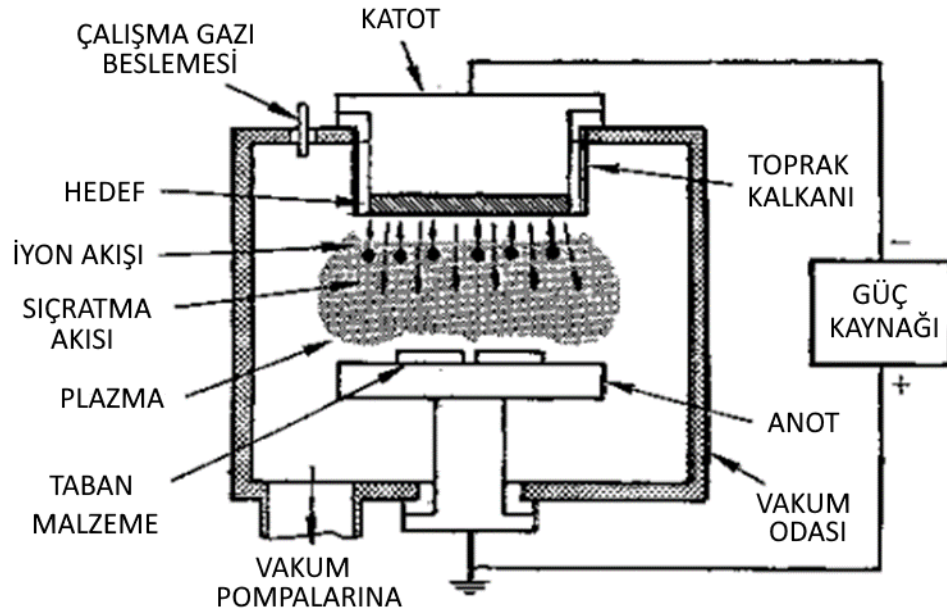
hedef ve alt tabaka vakum bölmesine yerleştirilir ve tipik olarak basınç 10^{-4} ila 10^{-7} Torr aralığında tutulur.

Sıçratma işleminin şematik diyagramı Şekil 8'te gösterilmiştir. Hedef bir negatif voltaj kaynağına bağlanır ve taban malzeme genellikle hedefe bakar. Vakum odasına (chamber) inert gaz (genellikle argon gazı) girdikten sonra ısıtılı boşaltma başlatılır. Tipik çalışma basıncı 20 ila 150 mTorr aralığındadır (Bunshah 2001).

Sıçratma işleminin birçok uyarlaması vardır. En önemlilerinden ikisi ön gerilim sıçratma ve reaktif sıçratmadır. Ön gerilim (bias) sıçratmasında, taban malzemeye negatif voltaj uygulanır ve böylece taban malzeme plazmaya göre negatif potansiyele sahip olur ve bu nedenle biriktirme işlemi sırasında taban malzeme eş zamanlı iyon bombardımana maruz kalır. Bu iyon bombardımanı, ortaya çıkan kaplamaların özellikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olabilir. Reaktif sıçratmada ise kaplama en az bir metal hedeften sıçratılan iyonun reaktif gaz ile birleşerek taban malzeme üzerine biriktirilir (Thornton 1986).

Düzlemsel diyot ısıtılı boşaltım sıçratma yöntemi

En basit sıçratma sistemidir. Bu konfigürasyon, katot (hedef) ve anottan oluşur (Şekil 8). Taban malzeme anot üzerine yerleştirilir. Hedef (genellikle suyla soğutulur), işlem sırasında, biri kaplama malzemesinin kaynağı ve diğeri de ısıtılı boşaltım sürdüren ikincil elektronların kaynağı olarak iki işlevi yerine getirir. Katot ve anot arasındaki mesafe genellikle yaklaşık 5 ile 10 cm'dir (Bunshah 2001).



Şekil 8. Düzlemsel Diyot ısıtılı Boşaltım sıçratma yöntemi (Bunshah 2001)

Deşarjın akımı uygulanan voltaj ile artar, böylece sıçratma oranı artar. Bununla birlikte, 100 eV'nin üzerine yükseldikçe, deşarj akımı uygulanan voltajla doğrusal olarak artmaz, çünkü iyonlaşma miktarı artan elektron enerjisi ile azalır. Çalışma gaz basıncının belirli bir voltajda artması durumunda sıçratma oranı, katodun iyon toplamadaki artışına bağlı olarak artırılabilir. Bununla birlikte, biriktirme oranı, sıçratılmış atomların gaz saçılması nedeniyle yüksek gaz basınçlarında azalmaya başlar.

Biriktirme hızı esas olarak hedef yüzeydeki güç yoğunluğu, erozyon alanının boyutu, hedef-taban malzeme arası mesafe, hedef malzemesi ve çalışma gazı basıncı ile belirlenir. Bu faktörlerin bazıları, basınç ve güç yoğunluğu gibi birbiriyle ilişkilidir (Bunshah 2001).

Her ne kadar düzlemsel diyet ısıtılı boşaltım sıçratma biriktirme teknikleri, basitliklerinden ve geniş bir malzeme yelpazesi için hedeflerin imalatının nispi kolaylığından dolayı yaygın bir şekilde kullanılsa da düşük biriktirme oranı ve yüksek bombardımana bağlı olarak taban malzemede ısınma gibi birtakım dezavantajlara sahiptir (Bunshah 2001).

Manyetik alanda sıçratma, günümüzde geniş yelpazede önemli kaplamaların biriktirilmesi için tercih edilen bir proses haline gelmiştir. Örnekler arasında sert, aşınmaya dirençli kaplamalar, düşük sürtünmeli kaplamalar, korozyona dirençli kaplamalar, dekoratif kaplamalar ve özel optik veya elektriksel özelliklere sahip kaplamalar bulunmaktadır. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma (CFUBMS), yüksek kaliteli, adezyonu yüksek filmlerin biriktirilmesi için çok yönlü bir tekniktir (Kelly and Arnell 2000).

Bu gelişmenin arkasındaki itici güç, birçok farklı sektörde yüksek kaliteli fonksiyonel filmler için artan talep olmuştur. Birçok durumda, manyetik alanda sıçratma ile büyütülen filmler diğer fiziksel buhar biriktirme (PVD) işlemleriyle büyütülen filmlerden daha iyi performans gösterir ve diğer yüzey kaplama teknikleriyle üretilen daha kalın filmler ile aynı işlevselliği sunabilir. Sonuç olarak, manyetik alanda sıçratma ile sert, aşınmaya dayanıklı kaplamalar, düşük sürtünmeli kaplamalar, korozyona dirençli kaplamalar, dekoratif kaplamalar ve özel optik veya elektriksel özelliklere sahip kaplamalar için önem arz etmektedir (Kelly and Arnell 2000).

Manyetik Alanda Sıçratma

Nanokompozit filmlerin büyütülmesi için yaygın olarak PVD ve CVD teknikleri kullanılmaktadır. Fakat endüstriyel uygulamalara bakıldığında zaman, pek çok farklı amaç için yüzey koruyucu kaplama türlerini tek ve/veya çok tabakalı, nanoyapıda büyütme ve kullanma adına büyük çabalar sarf edilmektedir. İlgili kaplama filmler, birçok geleneksel PVD yöntemiyle üretilmektedir. Bunların en yaygın kullanılanı ise manyetik alanda sıçratmadır.

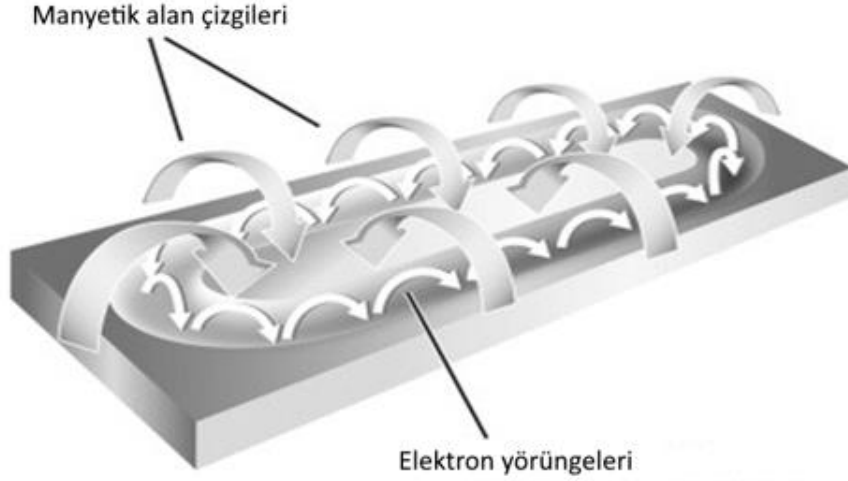
Temel sıçratma işleminde, hedef (veya katot), hedefin önünde bulunan ışıltılı boşaltım plazmasında üretilen enerjili iyonları tarafından bombardımana tutulur. Bombardıman süreci, hedeften atomların çıkarılmasına ve böylece bu atomların taban malzeme üzerine ince film olarak yoğunlaştırılması şeklinde gerçekleşir. Bununla birlikte, işlem, düşük biriktirme oranları, plazmada düşük iyonizasyon verimi ve yüksek taban malzeme ısıtma etkileri ile sınırlıdır. Bu sınırlamalar, magnetron sıçratma ve daha yakın zamanlarda dengesiz magnetron sıçratma gelişiminin üstesinden gelmiştir (Kelly and Arnell 2000).

Magnetron sıçratma sisteminde, hedef yüzeye paralel olarak yapılandırılmış bir manyetik alanın ikincil elektron hareketini hedefin etrafına sınırlandırabilmesinden yararlanır. Mıknatıslar, bir kutbun hedefin merkezi eksenine konumlandırılacak şekilde düzenlenir ve ikinci kutup, hedefin dış kenarı etrafındaki elektronları bu şekilde yakalaması, iyonize edici bir elektron atomu çarpışmasının meydana gelme olasılığını önemli ölçüde artırır, mıknatıs halkası tarafından oluşturulur. Bir magnetronun artan iyonizasyon verimi, hedef bölgedeki yoğun bir plazma ile sonuçlanır. Bu da hedefin iyon bombardımanının artmasına yol açarak, daha yüksek sıçratma oranlarına ve dolayısıyla taban malzemede daha yüksek birikme oranlarına yol açar. Ayrıca, magnetron modunda elde edilen artırılmış iyonizasyon verimi, deşarjın temel çalışma modunda mümkün olandan daha düşük çalışma basınçlarında (tipik olarak 10 ~ 2 mbar ile karşılaştırıldığında 10 ~ 3 mbar) ve daha düşük çalışma gerilimlerinde muhafaza edilmesine izin verir (tipik olarak, -2 ila -3 kV'ye kıyasla -500V) (Kelly and Arnell 2000).

Manyetik alanda sıçramanın başlıca avantajları şunlardır:

- ✓ Düşük plazma empedansı ve dolayısıyla 500 V civarında tipik voltajlarda 1 A ila 100 A (katot uzunluğuna bağlı olarak) yüksek deşarj akımları
- ✓ Biriktirme oranları 1 nm/s ila 10 nm/s arasındadır
- ✓ Alt tabakaya düşük termal yük
- ✓ Birkaç metre uzunluğunda katotlar için bile birkaç yüzde kaplama homojenliği
- ✓ Kolay büyütmek
- ✓ Yoğun ve iyi adezyona sahip olan kaplamalar
- ✓ Çok çeşitli film malzemeleri (neredeyse tüm metaller ve bileşikler)
- ✓ Geniş çapta ayarlanabilir film özellikleri

Şekil 9, düzlemsel bir magnetron ile sıçratma prensibini göstermektedir.



Şekil 9. Magnetron sıçratma prensibi. Elektronlar, homojen olmayan manyetik bir alanda Lorentz kuvveti $K = e (v \times B)$ tarafından tutulur ve argon atomlarının artmış bir iyonizasyonu ile sonuçlanır (Brauer *et al*, 2010)

Geleneksel magnetron ile dengesiz magnetron arasındaki tasarımdaki farklar çok azdır. Bununla birlikte, iki tip magnetron arasındaki performans farkı çok önemlidir. geleneksel magnetronunda, plazma, hedef bölgeye sıkı sıkıya bağlıdır. Yoğun plazma bölgesi tipik olarak hedef yüzeyden yaklaşık 60 mm uzanır. Bu bölgeye yerleştirilen taban malzeme üzerine büyütülen filmler eşzamanlı iyon bombardımana tabi tutulacağından büyüyen filmin yapısını ve özelliklerini güçlü bir şekilde etkileyecektir. Bununla birlikte, bu bölgenin dışına yerleştirilen taban malzemeler, düşük plazma yoğunluğuna sahip alanda kalacaktır. Sonuç olarak, taban malzemeye çekilen iyon akımı genellikle filmin yapısını değiştirmek için yetersizdir. Bombardıman iyonlarının enerjisi, taban malzemeye uygulanan negatif ön gerilim ile arttırılabilir. Bununla birlikte, negatif ön gerilim filmde kusurlara ve film iç gerilmesinin artmasına yol açabilir ve genel film özelliklerine zarar verebilir. Bu nedenle, geniş ve karmaşık komponentler üzerinde tam kapsamlı filmleri geleneksel magnetronlar kullanarak kaplamak zordur (Musil *et al*, 1990). İç gerilmeler oluşturmadan yoğun film biriktirmek için, nispeten düşük enerjili (<100 eV) iyonların yüksek akısı tercih edilir. Bu koşullar dengesiz manyetik sıçratma yöntemi tarafından kolayca temin edilir (Kelly and Arnell 2000).

Dengesiz manyetik alanda sıçratma

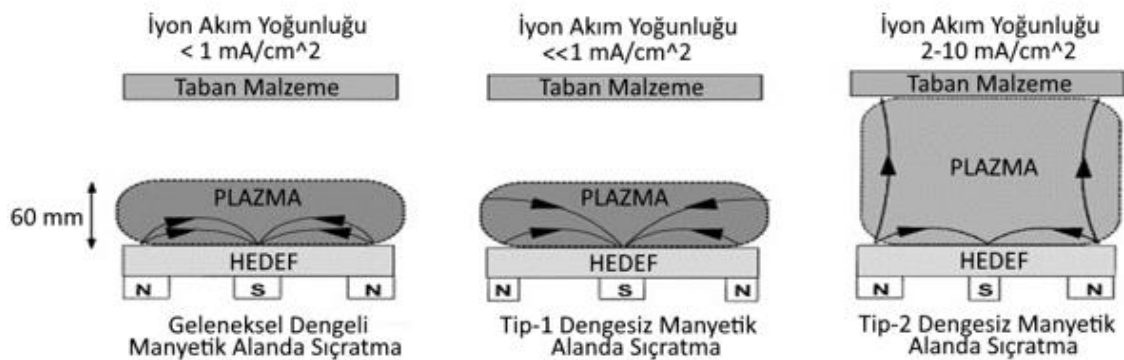
Son yıllarda çok yüksek sertliğe sahip nanokompozit filmlerin kaplanması ve özellikle makine takımlarının aşınma direncinin artırılması için PVD işlemlerini geliştirmek için büyük çabalar harcanmaktadır (Berger *et al*, 2001; Guruz *et al*, 2002; Raveh *et al*, 2007; Ulrich *et al*, 2009; Totik *et al*, 2009; Bulbul ve Efeoglu 2010a-b; Yetim vd 2011; Park vd 2013; Xu *et al*, 2014; Baran vd 2015; Çetin vd 2015). PVD yöntemlerinden biri olan dengesiz manyetik alanda

sıçratma yöntemi, filmin büyümesi sırasında iyon bombardımanının kontrolü için daha fazla esneklik sunmakta ve kaplama özelliklerinin daha da iyileşmesini sağlamaktadır (Bunshah 1994; Pranevicius 2007). Ayrıca, dengesiz manyetik alanda sıçratma genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden dolayı, geniş bir alanda taban malzeme seçme olanağı sunmaktadır. Manyetik alanda sıçratma tekniğinin en teknolojik hali ise; CFUBMS (Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering-Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma) kaplama yöntemidir.

Dengesiz manyetik alanda sıçratma kavramı ilk olarak Window ve Savvides (1986), tarafından geliştirilmiştir.

Dengesiz bir magnetronda mıknatısların dış halkası merkez direklere göre güçlendirilir. Bu durumda, tüm alan çizgileri magnetronun merkezi ve dış kutuplar arasında kapalı değildir. Plazma hedef bölge ile sıkı bir şekilde sınırlandırılmasada, plazmanın taban malzemeye doğru akmasına izin verilir (Kelly, and Arnell 2000).

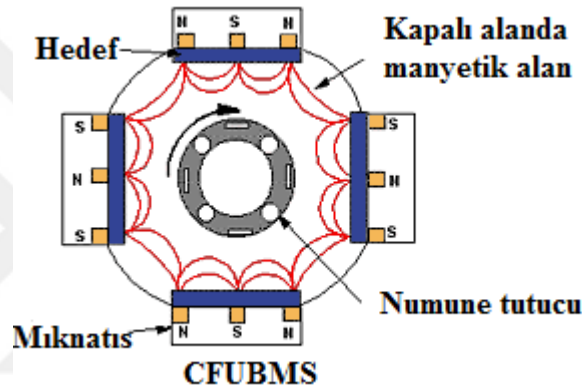
Dengesiz manyetik alanda sıçratmanın kullanılması, yüksek iyon akımlarının taban malzemeye taşınmasını sağlar, böylece mükemmel kalitede kaplamalar birikebilir. Bununla birlikte, tek bir magnetron kaynağı kullanılarak kompleks bileşenlerin üzerine düzgün kaplamaların biriktirilmesi zor olmaktadır. Bu nedenle, bu teknolojiyi ticari olarak değerlendirmek için, bir dizi çoklu-magnetron sistemi tasarlanmıştır. Birbirine zıt iki dengesiz magnetronun bir araya getirilmesi ile aynı polaritenin (aynalı) karşıt mıknatısları veya karşıt polaritenin karşıt mıknatıslarla (kapalı alan) yapılandırılabilmesi mümkündür. Kapalı alan sisteminin kullanımı, sıçratma kaplamaların yapısında ve özelliklerinde büyük iyileşmelere yol açmıştır. Bu süreç kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma (CFUBMS) olarak adlandırılır (Arnell and Kelly1999). Şekil 10'da farklı magnetron modlarında elde edilen plazma oluşum ve sıkıştırılma şekilleri şematik olarak gösterilmiştir (Kelly and Arnell 2000).



Şekil 10. Geleneksel ve dengesiz mıknatıslarda gözlemlenen plazma hapsinin şematiği (Window and Savvides 1986)

Kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma

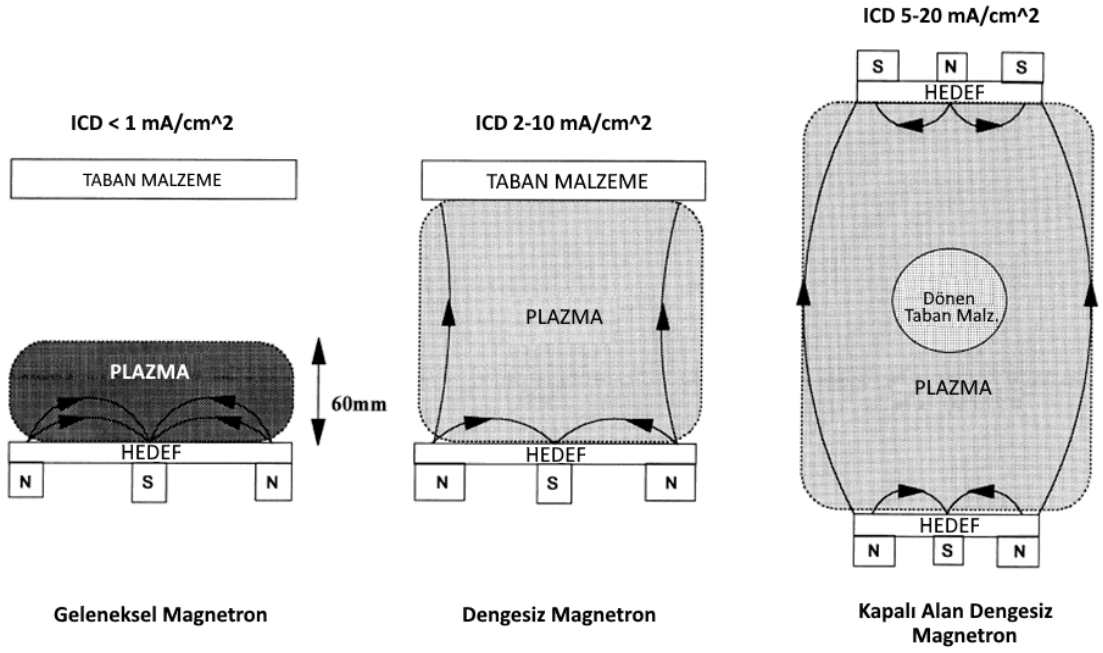
Dengesiz magnetronların sağladığı faydalara rağmen, karmaşık bileşenleri tek bir kaynaktan kabul edilebilir oranlarda muntazam bir şekilde kaplamak hala zordur. Ancak, 1980'lerin sonlarında dengesiz magnetronun gelişimi ve 1990'ların başlarında çok-kaynaklı ve kapalı alanlı sistemlere dahil edilmesiyle ve sonradan önemi çok daha fazla anlaşılmıştır. Kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma (CFUBMS), çok çeşitli malzemelerin yüksek kaliteli, adezyonu yüksek filmlerinin ticari olarak kullanışlı oranlarda biriktirilmesi için uygun olan çok yönlü bir tekniktir (Kelly and Arnell 2000). CFUMBS tekniğinde; iki veya daha fazla manyetik alan vardır. İki tane dengesiz manyetik alan birbirine ters olacak şekilde, yani aynı kutuplar karşılıklı (ayna görüntüsü) veya zıt kutuplar karşılıklı (kapalı alan) olacak şekilde yerleştirilerek, çiftli manyetik kapalı alan meydana getirilir (Şekil 11).



Şekil 11. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma (Teer 1991)

Kapalı alan düzeninde, mıknatıslar arasındaki manyetik alan çizgileri, plazma içindeki elektronlar için kapalı bir tuzak oluşturur. Kapalı alan düzeninde elektronların dışarı kaçma ihtimali çok az olduğundan, taban malzeme bölgesinde yoğun bir plazma elde edilir, bu da büyüyen filmin uğrayacağı iyon bombardımanını artırır. Bu yöntemde taban malzemeye negatif potansiyel uygulayarak çok fonksiyonel filmler elde edilebilir (Arnell and Kelly 1999; Xiang *et al*, 2006).

Şekil 12'de geleneksel bir magnetrondaki manyetik alanlar, dengesiz bir magnetron ve bir çift magnetron kapalı alan sistemi şematik olarak karşılaştırılmıştır (Arnell and Kelly 1999).



Şekil 12. Geleneksel, dengersiz ve çift magnetron kapalı alan sistemlerinde manyetik konfigürasyon ve plazma hapsedilmesinin bir karşılaştırması (Arnell and Kelly1999)

Saf metal ve alaşımlı filmlere ek olarak, CFUBMS sistemleri, çeşitli bileşenlere çok çeşitli reaktif sıçratılmış kaplamaların büyütülmesi için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Reaktif sıçratma işlemi, plazma emisyonu izlemesi ile kontrolü veya reaktif gazın kısmi basıncı kontrol edilebilir, her iki işlem de kaplama bileşiminin ve özelliklerinin kontrolünü sağlar. Bununla birlikte, çoklu magnetron CFUBMS sistemleri, her bir magnetron hedefi farklı bir malzemedan olabileceği için ve hedeflerin farklı oranlarda sıçratmasıyla, istenilen herhangi bir alaşım bileşimi olabileceğinden alaşım nitrürlerin biriktirilmesi için ideal yöntemdir. CFUBMS sisteminin kullanımı aynı zamanda kademeli özelliklere sahip kaplamaların üretilmesine izin verir. Böylece hem kaplama /taban malzeme arayüzü hem de kaplama yüzeyi özellikleri optimize edilebilir, böylece mükemmel kaplama- taban malzeme yapışması ile çok yüksek performanslı kaplamalar üretilebilir. Son zamanlarda, CFUBMS tekniği kullanılarak çok katmanlı kaplamalar yapılarak bu kaplamaların taban malzemeye yapışmasında büyük iyileşmeler sağlanmıştır; bu durum, bu tür kaplamaların başarılı pratik uygulamasını mümkün kılmıştır (Arnell and Kelly 1999).

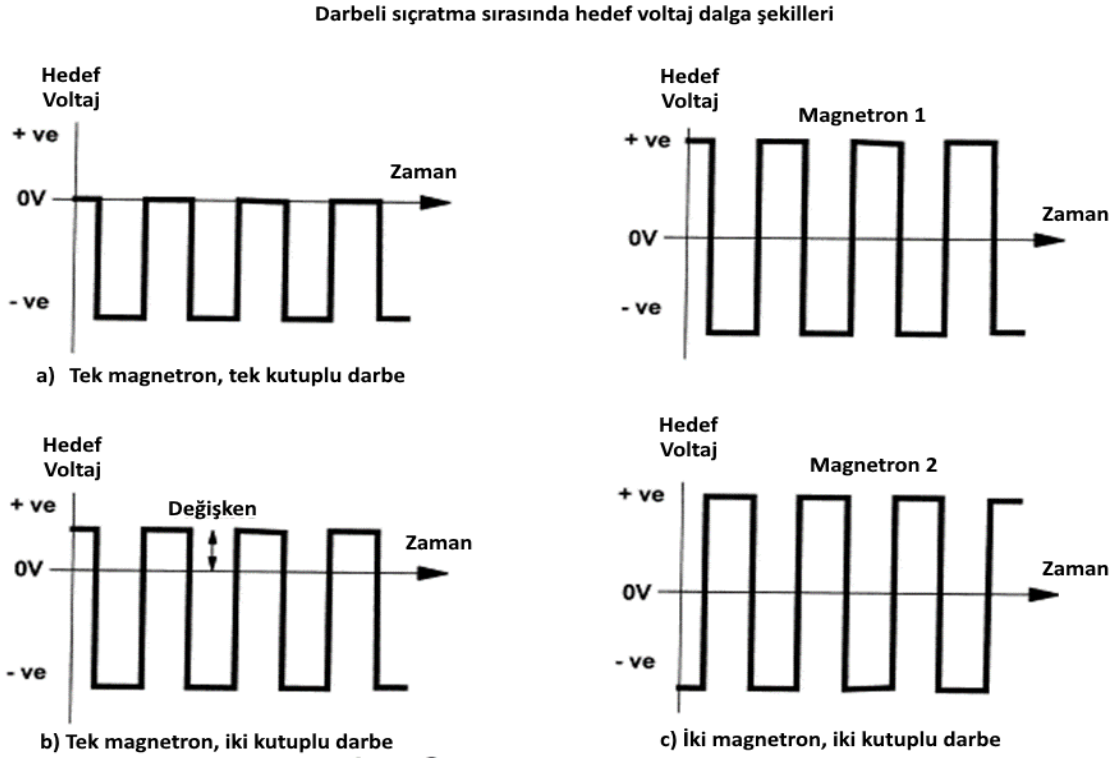
CFUBMS sisteminin en büyük avantajlarından biri alt tabakaya yüksek iyon akımları iletme kabiliyetidir. Bu faktörün, bu teknikle biriktirilen kaplamaların özellikleri üzerindeki etkisi Salford Üniversitesi'nde kapsamlı çalışmalarda değerlendirilmiştir (Kelly and Arnell 1998). Bu çalışmanın amacı, bu tekniğe ilişkin yeni bir yapı bölgesi modeli geliştirmektir. Yapı bölgesi modelleri (SZM'ler), proses parametreleri ve yapılar arasındaki ilişkileri ve bu nedenle

PVD kaplamalarının özelliklerini göstermek için uzun bir yol olarak kat etmiştir. Birçok model, kaplamaların yapısını tanımlamak için geliştirilmiştir (Thornton *et al*, 1974; Musil *et al*, 1990; Craig *et al*, 1981) en iyi bilinen model Thornton tarafından geliştirilmiştir (Thornton 1974). Bu ve benzer tüm modellerde, kaplama atomlarının termal olarak indüklenen hareketliliğini tanımlamak için, kaplama sıcaklığının, T (T 'nin taban malzeme sıcaklığı ve T_m 'nin kaplama malzemesinin erime sıcaklığı olduğu) benzeş sıcaklığı (T / T_m) kullanılır. İkinci bir değişken, büyüyen filmin enerjik parçacıklarla eşzamanlı bombardımanının etkisini tarif etmeye çalışır. Bu ikinci eksen için seçilen parametreler arasında kaplama basıncı taban malzeme ön gerilimi ve biriken atom başına ortalama enerji olarak tanımlanan bir kombine enerji parametresi bulunur. Bu modellerde, kaplamalar üç ana yapısal tipten birine sahip olarak kategorize edilir. Düşük benzeş sıcaklıklarda (bölge 1) atomik gölgeleme baskın büyüme mekanizmasıdır ve kaplama yapısı gözenekler veya boşluklar ile ayrılan konik sütunlu tanelerden oluşur. Bu nedenle, "gözenekli sütun" terimi, bu tür yapıyı tarif etmek için kullanılır. Daha yüksek benzeş sıcaklıklarda (bölge 2) atomik hareketlilik artar, bu da yüzey difüzyon işlemlerinin baskın olmasına izin verir. Bu bölgede yapının hala ayrı bir sütun görünümü vardır, ancak sütunlar arasında boşluk yoktur ve yapı 'yoğun sütun' olarak tanımlanır. Daha yüksek benzeş sıcaklıklarda (bölge 3), yeniden kristalleşme ve tane büyümesinin yığın difüzyon işlemleri gerçekleşebilir ve kaplamalar "tamamen yoğun" eşdeğer tane yapılarına sahip olabilir (Kelly and Arnell 2000).

Darbeli magnetron sıçratma

Birçok başarılı uygulamalarına rağmen, reaktif sıçratma ile ilgili birçok problem vardır. Darbeli manyetik sıçratma sistemi ile (PMS) büyük ölçüde bu problemlerin üstesinden gelinmiştir. İlk çalışmalar, orta frekanslarda (10–200 kHz) darbeli magnetron deşarjının, yüksek derecede yalıtıcı materyaller biriktirirken boşalmayı dengeleyebildiğini, neredeyse filmin daha yoğun olduğunu ve kusurların oluşumunu ortadan kaldırdığını göstermiştir (Sproul 1998). Magnetron deşarjı, tek kutuplu veya bipolar darbeli modda olabilir. Her iki durumda da pulse-on süresi sınırlandırılır, böylece yalıtkan tabakaların yüklenmesi, arızanın meydana geldiği noktaya ulaşmaz ve deşarj, pulse-off süresi boyunca plazmadan dağıtılır. Tek kutuplu modda hedef voltaj toprak ile normal negatif çalışma voltajı arasında değişir. Bipolar modda, hedef voltaj gerçekte tersine çevrilir ve pulse-off süresi boyunca pozitif hale gelir. Plazmada elektronların iyonlara göre çok daha fazla hareketliliğinden dolayı, genellikle deşarjın tamamen yok edilmesi için hedef voltajın negatif çalışma voltajının %10 ila 20'si arasında tersine çevrilmesi gerekir. Alternatif olarak, aynı darbe kaynağına iki miknatıs takılabilir. Bu durumda, hedef voltaj tamamen tersine çevrilir ve her bir magnetron kaynağı akabinde, deşarjın anodu ve

katodu olarak dönüşümlü olarak hareket eder. Periyodik kutup değişimi, hedeflerde kendi kendini temizleyen bir etki yaratır; bu da yalıtkan malzemelerin uzun süreli kararlı bir şekilde büyütülmesine olanak tanır. Her çalışma modu için hedef voltaj dalga formları, Şekil 13'te özetlenmiştir (Arnell and Kelly 1999).



Şekil 13. Unipolar, bipolar tek magnetron ve bipolar dual magnetron darbeleri sıçratma modlarında çalışırken hedef voltajın dalga şekilleri (Arnell and Kelly 1999)

Darbeleri magnetron sıçratma yöntemi (PMS), reaktif sıçratma modunda çalışırken karşılaşılan birçok problemin üstesinden gelir. Yalıtkan filmlerini kaplarken orta frekans aralığında (10–200 kHz) darbeleri magnetron deşarjının ark oluşumunu önemli ölçüde azalttığı ve sonuç olarak ortaya çıkan filmdeki kusur sayısını azalttığı bulunmuştur (Sproul *et al*, 1995; Kelly *et al*, 1996). Bu nedenle PMS prosesi, hatasız seramik filmlerin yüksek oranda birikmesini mümkün kılmaktadır. Bu proses bu özelliklerinden dolayı önemli ölçüde ticari ilgi çekmiştir ve yeni nesil magnetron güç kaynakları ve darbe ünitelerinin geliştirilmesine yol açmıştır (Kelly, and Arnell 2000).

Kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma tekniği şimdi çok geniş bir malzeme yelpazesinin yüksek kaliteli kaplamalarını biriktirmek için rutin olarak kullanılabileceği noktaya kadar geliştirilmiştir. Metaller, alaşımlar, seramikler, çok katmanlı ve fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeler mükemmel yapılar ve özellikler ile biriktirilebilir. CFUBMS süreci ile ilgili detaylı çalışmalar, biriktirme parametrelerine kaplama yapıları ile ilgili yeni bir yapı bölgesi modelinin geliştirilmesine yol açmıştır.

Nanokompozit Kaplamalar

Nanokompozit kaplamalar, benzersiz fiziksel, mekanik ve fonksiyonel özelliklere sahip yeni bir malzeme sınıfıdır. En az iki fazdan bir nanokristal faz ve amorf fazdan veya iki farklı nanokristal fazdan oluşurlar (Cabibbo 2009).

Nanokompozit malzemelerin davranışı, esasen dislokasyonların belirleyici bir rol oynadığı tanelerin büyüklüğüne bağlıdır. Tamamen yeni fiziksel, fonksiyonel ve servis özellikleri, yaklaşık 10 nm veya daha az tane büyüklüğüne sahip nanokristalli malzemeler tarafından sergilenmektedir (Musil, 2000). Bu durumda, tanelerin büyüklüğü de yaklaşık 10 nm veya daha azına düştüğünde, taneler bölgesini çevreleyen sınır bölgesindeki atomların sayısı, tanelerin içindekiyle eşit veya daha büyüktür. Bu, taneler arasındaki etkileşimi güçlü bir şekilde değiştirir, dislokasyonların oluşumunu engeller ve tane sınırının artması ile de tane sınırının kaymasının bastırılması nedeniyle çatlakların yayılması önlenir. Kaplamada üretilen makro gerilme, güçlü bir şekilde azalır (Zhang *et al*, 2007).

Bu nedenle, nanokompozit kaplamalar, karışımların kuralı ile verilen, yani sertliği önemli ölçüde aşan, benzersiz mekanik ve tribolojik özelliklere sahiptir.

$$H(AaBb) = \frac{aH(A) + bH(B)}{a + b} \quad (1)$$

Burada H (A), saf A'nın sertliği, H (B), saf B'nin sertliği, a, karışımdaki A bileşimi ve b, karışımdaki B'nin bileşimidir. H (AaBb) karışımın sertliğidir ve bir malzemenin sertliği genellikle şöyle tanımlanır:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2)$$

P_{max}, uygulanan maksimum yüküdür ve A, gösterimin yüzeyi veya yansıtılmış alanıdır.

Tarif edilen davranış esas olarak tane sınır etkilerine ve kompozit bileşenlerin sinerjik etkileşimine bağlıdır. Yüksek elastik modül ve geri kazanım, çatlamaya karşı mükemmel direnç, düşük aşınma oranı ve yüksek termal kararlılık gibi diğer mekanik özellikler, nanometre ölçeğinde benzersiz yapıları ve deformasyon mekanizmalarına bağlıdır. Sertlik kesinlikle nanokompozit kaplamaların en önemli mekanik özelliğidir ve bu nedenle muhtemelen 20, 40 veya 100 GPa'nın üzerinde sertlik için “sert”, “süpersert” veya “ultrasert” olarak sınıflandırılırlar (Zhang *et al*, 2007).

Farklı kaplamaların performansının değerlendirilmesinde, tek bir “en iyi” kaplamanın olmadığı göz önünde bulundurulmalıdır. Performans birçok faktöre bağlıdır ve örneğin bir

işleme, işleminde mükemmel bir performans gösteren bir kaplama diğerinde başarısız olabilir. Bu nedenle, belirli bir uygulama için en uygun kaplamayı elde etmek için kapsamlı testlere her zaman ihtiyaç vardır. Bu yeni malzemeler için hassas kontrol ve tane büyüklüğünün belirlenmesi çok önemlidir.

Eşsiz özelliklere sahip nanokompozit kaplamalar, yüksek hızda işleme, kalıplama, optik uygulamalar ve manyetik depolama cihazlarında ve otomotiv, havacılık ve biyomedikal sektörlerinde, diğerlerinin yanı sıra, özel mekanik, elektronik, manyetik yapıdaki birçok endüstriyel uygulama için çok caziptir (Bautista *et al*, 2011).

Nanokompozit kaplamalar farklı tekniklerle hazırlanabilir ve kaplama uygulaması, kalınlık, istenilen kaplama özellikleri, maliyet ve üretim, taban malzemenin sıcaklık sınırlaması vb. göz önünde bulundurarak kaplama yöntemi seçilir. Termal buharlaşma, iyon demeti birikimi, iyon implantasyonu ve lazer ablasyonu gibi diğer yöntemler de kullanılsa da en umut verici yöntemler, magnetron sıçratma ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) 'dir (Zhang *et al*, 2003). Komplike geometrilerde yüksek birikme oranı ve düzgün birikme için, CVD yöntemi sıçratma ile karşılaştırıldığında avantajlıdır. Birçok uygulamada, alt tabaka bozulmasını ve mekanik özelliklerin kaybını önlemek için düşük bir biriktirme gereklidir. CVD süreçlerinde bunu gerçekleştirmek zordur. Magnetron sıçratma ve darbeli lazer biriktirme, süper sert ve sert nanokompozit kaplamalar üretmek için birleştirilebilir (Zhang *et al*, 2003).

Reaktif magnetron sıçratma, düşük sıcaklık teknolojisidir, CVD ile kıyaslandığında çok daha az tehlikeli bir yöntemdir ve endüstriyel uygulama için kolayca ölçeklendirilebilir. Bu yöntem, kontrollü doku ve kristalit boyutuna sahip filmlerin biriktirilmesi için çok çeşitli sert veya süper sert nanokompozit kaplamaların sentezlemesi için kullanılır. Bu işlemde birçok proses parametresi, taban malzemenin sıcaklık ve iyon akım yoğunluğu, ön gerilim voltajı, reaktif gazın kısmi basıncı ve sonradan tavlama sıcaklığı dahil olmak üzere kaplamanın tane boyutunu etkiler. Hedefin güç yoğunluğu ve polarizasyon voltajı optimize edilmeli, düşük enerjili iyon bombardımanı tercih edilir, atomların atomize / iyonların kinetik enerjisi atom boyutlarının küçük alanlarına aktarılır ve yakın çevrelerine hızlıca dönüştürülür, aşırı hızlı soğutma ve yoğun filmler üretilir. Kristalit boyutu genellikle taban malzeme biyasındaki artışla artar. Ni-Cr-N ve Zr-Y-N sistemleri gibi geçiş metali nitrür kaplamalarında, kaplamadaki kristalit büyüklüğü, azotun kısmi basıncına güçlü bir şekilde bağlıdır. Ayrıca, alaşım elemanının konsantrasyonu (TiN-Cu'daki Cu konsantrasyonu, nc-TiN / a-Si₃N₄'te Si konsantrasyonu, nc-TiB / a-Si₃N₄ ve nc-W₂N / Si₃N₄ içinde Si₃N₄ fraksiyonu) kristalitlerin büyüklüğü üzerinde uygun bir etkiye sahiptir.

Magnetron sıçratma yöntemi, kontrollü doku ve tane boyutuna sahip filmler elde etmek için çok kullanılır. Kristal fazın istenen çapta büyümesi ve ayırma sistemi içinde yeterli difüzyon, minimum sıcaklık kullanılarak arttırılabilir. Büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için, sıçratma ve katodik ark buharlaşma (CAE) dayalı fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri daha uygundur (Musil 2001).

Malzeme bilimindeki en önemli sorunlardan biri, benzersiz fonksiyonel özelliklere sahip yeni materyaller geliştirmek ve çalışmaktır. Nanomateriyaller ve nanoteknolojiler son yıllarda materyal biliminde öncelikli bir trend haline gelmiştir. Adezyon, sürtünme, aşınma ve yağlama işlemlerine daha iyi yüzeyler elde etmek için, temas halinde olan iki hareketli katı yüzeyin etkileşiminin mekanizması ve dinamiği, atomik boyutlardan mikro skalaya kadar araştırılmalıdır (Azarenkov *et al*, 2012).

Nanotribolojik ve nanomekanik araştırmalar, küçük ölçeklerdeki arayüzey olayları hakkında daha derin bir temel kavrayış elde etmek için olduğu kadar, manyetik alanlardaki, nanoteknolojilerde ve diğer önemli alanlarda kullanılan mikro ve nano yapılarındaki arayüzey olaylarını araştırmak için gereklidir (Bhushan 2008).

Nanokompozit kaplamalar yeni nesil malzemelerdir. Nanokompozitlerin fikri, bir nanokompozitin üretimi ve çalışması sırasında nanoyapıyı stabilize etmenin yanı sıra, fizikomekanik, kimyasal, manyetik ve yüksek sıcaklık özelliklerini geliştirmek için bileşenlerin en iyi özelliklerini bir malzemede birleştirmektir (Hosson *et al* 2006).

Nanokompozit kaplamaların üretilmesi için yöntemlerle uğraşan birçok çalışmada (Veprek, 1999; Musil, 2000), magnetron sıçratmanın, diğer yöntemlere göre belirli avantajlara sahip olduğundan, endüstriyel üretimi için en uygun yöntem olduğunu belirtilmiştir. Magnetron sıçratmanın ana özelliği, yoğunluğu, kaplamaların özelliklerine göre bir magnetron sisteminin konfigürasyonuna bağlı olan plazmanın güçlü bir etkisidir (Musil 2000).

İkili (binary) geçiş metallerin karbür ve nitrür kaplamaları yüksek sertlik, iyi aşınma ve kimyasal direnci, araçlar ve makine parçalarının performanslarını artırmak için kullanılmaktadır (Ohring 2002). Ancak, sert-işleme malzemelerin büyük miktarda gelişmesiyle uygulama alanı genişlediğinden, hali hazırdaki ikili kaplamaların özellikleri yeterli olmamaktadır (Zhang *et al*. 2007a). Artan talepleri karşılamak amacıyla, araştırmacılar üçlü ve çok bileşenli kaplamalara yönelmektedirler. Üçlü veya çok bileşenli nitrür kaplamalar faz bileşimine göre en az üç kategoride sınıflandırılabilir.

İlk bir kristalin nitrür fazı ve bir amorf matristen oluşur (örnek olarak: SiN_x, CN_x ve BN) burada kristalli nitrür fazı amorf matris içine gömülüdür. Kristalin nitrür fazı büyüme

sırasında amorf fazın engellenme etkisi sonucu tane boyutu küçülmesine yol açar, tane sınırları boyunca dislokasyon hareketini öneyerek sertlik geliştirme plastik deformasyon direnci artırır ve kaplama özelliklerini iyileştirir. İkinci tür iki kristal nitrür fazdan oluşur ve genellikle çok tabakalı yapılar süper lattice halinde olurlar. Süper modülü (Vladescu *et al.* 2013) etkisine göre, kaplamanın mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Üçüncü sert geçiş metali nitrür fazı ve yumuşak metal fazı ile oluşur. Örnek olarak Cu (bakırın) yumuşak bir metal olarak TiN ve ZrN ve CrN kaplamalarına eklenmesini söyleyebiliriz, sonuçlar Cu eklenmesi durumunda, belirli bir dereceye kadar mekanik özelliklerinin iyileşmesini göstermektedir (Yang *et al.*, 2014).

Sertlik olarak kaplamalar, genellikle iki gruba ayrılmaktadır: (1) sertlikleri <40 GPa olan sert kaplamalar ve (2) sertlikleri > 40 GPa olan supersert kaplamalar. Sert malzemelerin büyük sayısı ile karşılaştırıldığında, sadece birkaç supersert madde vardır, çok miktarda sert materyale kıyasla az sayıda süpersert materyal vardır. Bunlardan kübik bor nitrür (c-BN), amorf elmas benzeri karbon (DLC), amorf karbon nitrür ve polikristalin elmas.

Ayrıca, bu süpersert malzemeler termodinamik olarak kararsızdır ve bazı uygulamalarda kullanılmasını sınırlandırmaktadır bu kaplamalar için ciddi bir dezavantajdır. Örnek olarak karbonun demire karşı yüksek derecede kimyasal bileşme eğimli olduğu için elmasla kaplanmış kesici aletler sadece Alüminyum ve onun alaşımları ve tahta için kullanılmaktadır. Buna benzer sorunlar c-BN kaplamalarında çelikleri kestiği zaman bor elementinin demirde kimyasal çözülmesi görünmektedir. Bu sorunlar, bu alanda yoğun araştırmalara neden olmuştur ve son zamanlarda süper sert kaplamalar nanokompozit ve süperlatis olarak geliştirilmiştir (Musil 2000).

Nanokompozit kaplama malzemeleri yeni nesli temsil etmektedir. En az iki ayrı faz olmak üzere nanokristal (nc) ve / veya amorf (a-) yapı bunların kombinasyonu ile oluşur. Nanokompozit malzemeler tanelerinin çok küçük olması (≤ 10 nm) bireysel taneler çevreleyen tane sınır bölgelerinin önemli rolünün nedeniyle daha büyük tanelerden (≥ 100 nm) oluşan geleneksel malzemelere kıyasla farklı şekilde davranır ve geliştirilmiş ve hatta tamamen yeni özellikler sergiler.

Süper sertlik, yüksek elastik modül ve geri kazanım, çatlamaya karşı mükemmel direnç, düşük aşınma oranı ve yüksek termal kararlılık gibi nanokompozit kaplamaların dikkat çekici mekanik özellikleri, nanometre ölçeğinde benzersiz yapıları ve deformasyon mekanizmalarına bağlıdır. Superhard nanokompozitlerde (Vickers sertliği) $H \geq 40$ GPa ile tanımlanmıştır; mukayese için, $H = 80-100$ GPa ile elmasın, doğada en sert malzeme olduğuna inanılmaktadır), özellikle ince film ya da kaplama biçiminde son zamanlardaki ilgi; esas olarak sıra dışı mekanik özellikleri, dayanıklı işleme ve şekillendirme araçları, hassas kalıplar / kalıplar, mikroelektronik

ve mekatronik cihazlarda potansiyel olarak geniş mühendislik uygulamaları ve herhangi bir çevre açısından tehlikeli soğutma maddesi kullanmadan kuru işleme gibi “yeşil üretim” için talebler artmaktadır. $H \approx 20$ GPa ile en yaygın kullanılan sert kaplama malzemesi olan titanyum nitrit (TiN) gibi çok sayıda geleneksel sert malzemeye karşılaştırıldığında, sadece birkaç süper malzeme mevcuttur, örneğin kübik bor nitrür (c-BN, $H \approx 50$ GPa), amorf elmas benzeri karbon (a-DLC, $H=65$ GPa) ve polikristalin elmas ($H = 70-80$ GPa). Ne yazık ki, bu süper materyaller, uygulamalarının kapsamını ciddi ölçüde kısıtlayan termodinamik olarak da kararsızdır (Veprék 1999).

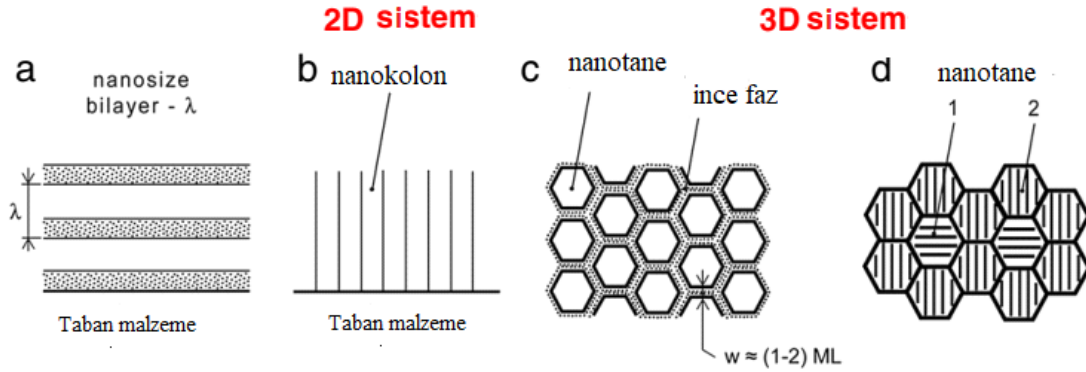
Çelik, silikon ve diğer alaşımlardaki karbonun yüksek çözünürlüğünden dolayı, elmas kaplı kesme takımlarını alüminyum ve alaşımlarının işlenmesine sınırlanır. Bordan demirin yüksek kimyasal birleşme eğilimi bağlı olarak cBN kaplı kesici takımlarda da benzer problemler vardır. Bu nedenle, pek çok çalışmanın, özellikle süper sertlikteki nanokompozit kaplamalar olmak üzere, yeni süper-sert malzemeleri araştırmaya adanmış olması şaşırtıcı değildir (Musil 2000).

Genel olarak, iki ana tip süper sert kaplama vardır: çok katmanlı (veya süper düzenekli) ve nanokompozit kaplamalar. Deneysel sonuçlar, çok katmanlı kaplamaların, 5–10 nanometre aralığında tek tek katmanları veya fazları olan genel sertliğinin, tek tek bileşenlerinden veya karışımların kuralı açısından elde edilenlerden daha büyük olduğunu göstermiştir. Burada, çok katmanlı kaplamaların sertlik artırımının nedenleri oldukça karmaşıktır ve birçok faktörden etkilenir (Sproul 1996).

Genel olarak, süper sert nanokompozit kaplama iki veya daha fazla fazdan oluşur, bu, karşılıklı olarak karışmayan veya ikinci bir amorf fazda gömülü tek bir fazın çok ince dispersiyonlarını oluşturur. Nano-kristalin TiN ve amorf Si₃N₄ (nc-TiN / a-Si₃N₄), nc-W₂N / a-Si₃N₄ ve nc-TiN / a-TiB₂ gibi veya nc-TiN / BN, nc-TiN / AlN, vb. gibi iki nanokristal fazı içerir. c-BN ve polikristalin elmasın aksine, nanokompozit kaplamalar termodinamik olarak daha stabildir, yükseltilmiş sıcaklıkta oksidasyona karşı dirençlidir ve çökeltme işlemlerinde uygulanabilir (Zhang *et al*, 2003).

Tane boyutu $d \leq d_c$ olan malzemelerde (1) dislokasyonlar oluşmaz (tane boyutu d çıkıklığın uzunluğundan daha küçüktür) ve (2) tane sınır bölgelerindeki süreçler tane içerisindekilere göre daha baskın bir rol oynar. Bu nedenle, atomlar arasındaki kimyasal ve elektronik bağlamanın yanı sıra, malzemenin nano yapısı da $d \leq d_c$ olduğunda baskın bir rol oynar. Nanokompozit kaplamaların arttırılmış sertliğine neden olan en az dört tür nano yapı bulunduğunu tespit edilmiş: (1) nanosize λ dönemi ile çift katmanlı nano yapılar, (2) sütunlu nano yapılar, (3) nanograins çok ince (~ 1 ila 2 ML) doku fazı ile çevrelenmiş nano yapılar ve

(4) farklı kristalografik yönelimlere ve / veya farklı fazlara sahip nanogranların karışımı nanoyapılar, Şekil 14; Burada $\lambda = h_1 + h_2$, h_1 ve h_2 sırasıyla iki tabakanın birinci ve ikinci tabakasının kalınlığıdır ve ML tek tabakalıyı belirtir (Musil 2012).

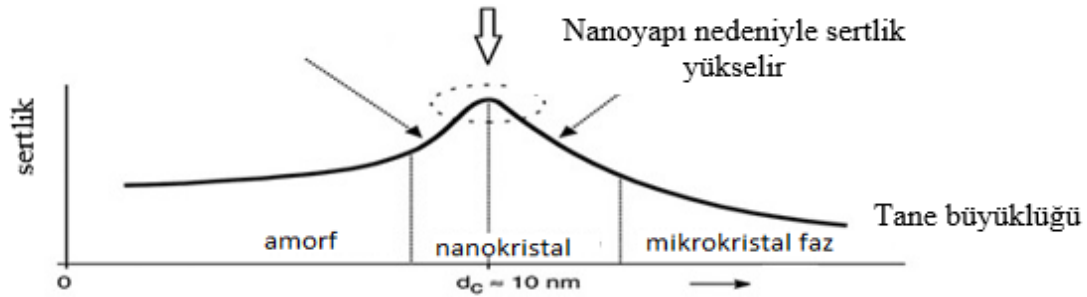


Şekil 14. Geliştirilmiş sertlik ile nanokompozit kaplamanın dört nanoyapısının şematik gösterimi: (a) nanosize bilayerler, (b) sütunlu nanoyapı, (c) bir doku fazı ile çevrelenmiş nanogranlar ve (d) farklı kristalografik oryantasyonlu nanogranların karışımı (Musil *et al.* 2008)

Bu nanokompozitlerin temel özelliği gelişmiş ve yüksek sertliğe sahip olmalarıdır. Nanokompozit kaplama sertliği bileşeninkinden iki kat daha fazla olabilir.

Sertliğin yüksek olmasının nedenini şunlardır (Şekil 15):

- (1) Plastik deformasyon uğramış dislokasyon
- (2) Malzemelerin nanoyapısı
- (3) Atomlar arasındaki kohezif kuvvetleri.



Şekil 15. Tane büyüklüğünün kritik değeri (Musil 2012)

Bu şekilde, tane büyüklüğünün kritik değeri olduğu görülmektedir, Kaplamanın sertliği H_{max} de maksimum değer ulaşmaktadır $d_c \approx 10$ nm. (Musil 2012).

Nitrür esaslı kaplamalar yüksek sertlik, iyi aşınma direnci, düşük sürtünme ve korozyon direnci özelliklerinden dolayı birçok alanda: otomobil parçaları üzerine, kesme aletleri ve aşınmaya dayanıklı gibi uygulamalar için de kullanılmaktadır. Son birkaç yıl içinde kompleks üçlü nanokompozit kaplamalar araştırmacılar ve endüstriciler tarafından önemli derecede ilgi

görmektedir. Üçlü nanokompozit nitrür esaslı kaplamalar, ikili geçiş metal nitrür bileşiğine (TiN, ZrN, CrN, NbN gibi) bir üçüncü yumuşak metalin (Cu, Ni, vb.) ilave edilmesi ile elde edilir.

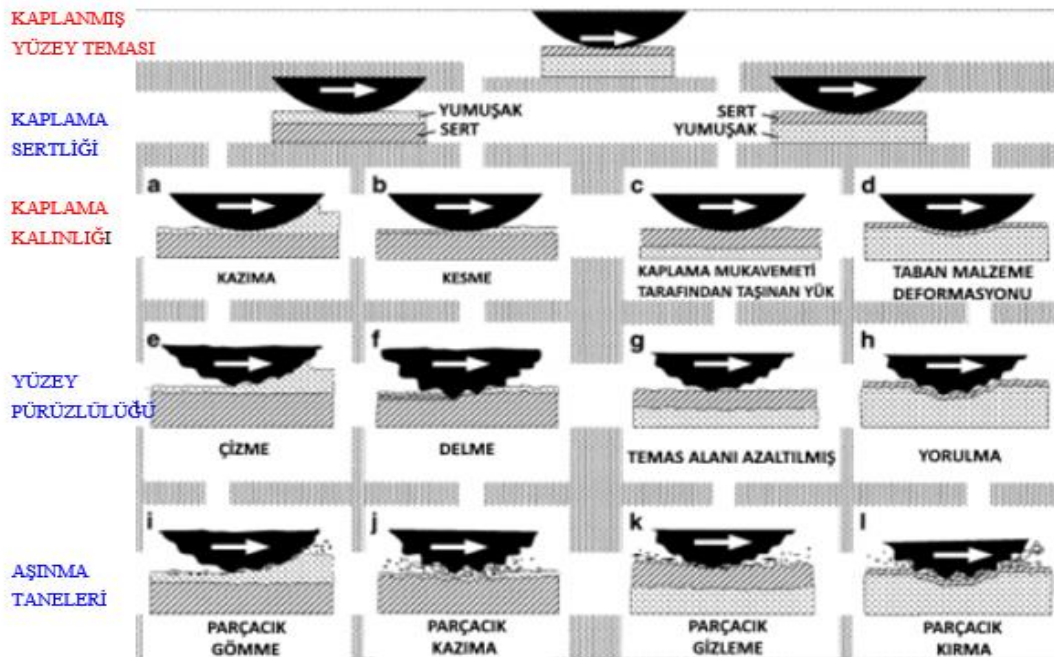
Bu çalışmada Bakır (Cu) eklenmiş ve eklenmemiş Ti, Zr ve Nb Nitrür Esaslı Nanokompozit İnce Film Sentezlenmesi ve sentezlenen filmlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin araştırılması yapılmıştır.

Nanocomposit Filmlerde Makromekanik Sürtünme-Aşınma Mekanizmaları

Makromekanik tribolojik mekanizmalar, temas eden bölgedeki gerilim ve şekil değişimi ile ortaya çıkan sürtünme ve aşınma ile tanımlanır. İki kaplanmış yüzeyde, dört önemli parametre, tribolojik olayları kontrol etmektedir. Bunlar;

1. Kaplama-taban malzeme sertlik ilişkisi,
2. Kaplama film kalınlığı,
3. Yüzey pürüzlülüğü,
4. Temasta meydana gelen tanelerin boyut ve sertliği.

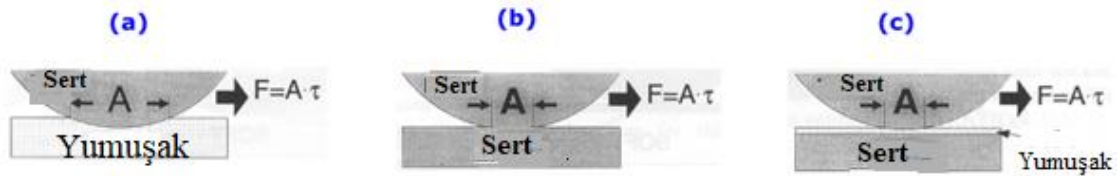
Yukarıdaki önemli olarak alınan dört parametrenin sonucu olarak farklı temas şekilleri oluşacak, tabii olarak bu temaslardan tipik tribolojik temas mekanizmaları ortaya çıkacaktır (Holmberg, 1993). Bu çerçevede Şekil 16'da makromekanik tribolojik temasların farklı oluşumları gösterilmektedir.



Şekil16. Kaplanmış yüzeylerin temasında, dört parametreye bağlı olarak meydana gelen makromekanik tribolojik mekanizmalar (Holmberg 1993)

Kaplama Sertliği:

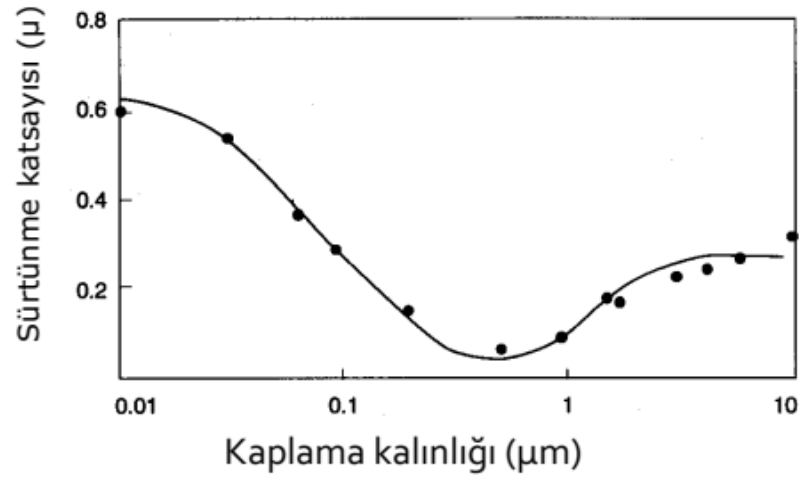
İnce film temaslarında, tribolojik özellikleri etkileyen en önemli faktörlerden birisi kaplanmış yüzeyin sertliği ve bu sertlik ile taban malzeme sertliği arasındaki ilişkidir. Mekanik ve tribolojik uygulamalara göre, kaplama filmleri sert ve yumuşak kaplamalar olarak ikiye ayırıp, ayrı ayrı incelemek doğru olacaktır. Düzlem bir yüzey üzerinde küresel bir temas ile meydana gelecek kaymada temas noktasında kayma-kesme gerilmelerinin meydana geldiği bilinmektedir. Şekil 17’de farklı sertlikteki temas şekilleri ve sürtünme katsayısı ilişkisi verilmiştir. Sert bir ucun; yumuşak bir düzlem ile (Şekil 17a), sert bir düzlem ile (Şekil 17b) ve sert bir düzlem üzerine kaplamanın yumuşak bir kaplama film ile temasına (Şekil 17c) bakıldığı zaman, Sert-yumuşak temasta, temas alanı büyük ve yumuşak yüzeyde kayma-kesme düzlemleri ile plastik deformasyonun meydana geleceği, sert-sert temasta ise, temas alanın küçük olacağı, deformasyon için kayma gerilmelerinin yüksek olduğu ve bununla sürtünmeye etkinin küçük olacağı görülecektir. Bu noktalardan hareketle, sürtünme katsayısında düşük değerlere ulaşmak için, sert yüzeylere ince film şeklinde yumuşak filmlerin kaplanması ile ulaşmak mümkün. Böyle bir uygulamada, temas alanı ve bununla birlikte film içinde meydana gelecek kesme mukavemet değerinin düşmesi ile sürtünme katsayısında düşmeler olacaktır (Holmberg et al, 1993).



Şekil 17. Farklı sertlikteki temas şekilleri ve sürtünme katsayısı ilişkisi (Holmberg 1993)

Kaplama Kalınlığı:

Sert bir taban malzeme üzerine kaplanmış, yumuşak ince filmin oldukça düşük yüzey pürüzlülüğü ($R_a < 0,1 \mu m$) ve aşınmış tanelerin oluşmadığı bir kayma temasında, kaplama film kazınarak sürüklenecektir (Şekil 16a). Sürtünme katsayısı, temas alanı ve film içinde meydana gelen kesme-kayma gerilmelerine karşı oluşan direncin ifadesi olarak ortaya çıkacaktır. Küresel kayıcı bir elemanın, sert taban malzeme üzerine kaplanmış yumuşak film arasındaki temas alanı Hertzian Eşitliği ile tanımlanır. Sürtünme katsayısı, film kalınlığının bir fonksiyonu olarak değişmektedir (Şekil 18). Yapılan çalışmalarda (Bowden et al, 1950) optimum kalınlığın bir mikron civarında olduğu görülmüştür.



Şekil 18. Çelik üzerine kaplanmış kurşun filmin sürtünme katsayısı ile film kalınlığı arasındaki ilişki (Sherbiney *et al*, 1977)

Kaplama kalınlığının artması ile sürtünme katsayısındaki düşüş, yüzeyin yük taşıma kapasitesindeki düşüşü ile açıklanabilir. Finkin (1969) teorik olarak yaptığı çalışmada, kalın filmlerin sürtünme katsayısının direkt olarak film kalınlığının karekökü ile doğru orantılı, normal yükün karekökü ile de ters orantılı bir ilişkide olduğunu göstermiştir. İnce ve kalın filmlerin sürtünme özellikleri için genel teori, Şekil 18'deki gibi geliştirilmiştir. Fakat sürtünme kanunlarından bilinen o ki, sürtünme katsayısını etkileyen iç ve dış parametrelerin etkinlik derecesini gerçek anlamda tespit etmek mümkün olamamaktadır. Kaplanmış yüzeylerin temasında ortaya çıkan bir diğer nokta da taban malzemesinin deformasyonudur. Taban malzemenin deformasyonu, yumuşak taban malzeme üzerine sert kaplamanın yapılması ile meydana gelmektedir (Şekil 16d). Eğer taban malzeme üzerindeki film çok ince ise, uygulanan yükü kaplama film kendisi taşıyamayacak, taban malzemenin deformasyonuna engel olamayacaktır (Şekil 16d). Kaplama, uygulanan yükü taşıyamadığı zaman, taban malzeme elastik veya plastik olarak deformasyona uğrayacaktır. Yumuşak taban malzemenin bu şekildeki deformasyon davranışı, kazınma ya da histerisiz etkisi olarak sürtünmeyi etkileyecektir. Histerisiz olarak ortaya çıkacak davranış şekli ile tekrarlamalı yer değiştirme sonucu kaplamada kırılma veya yorulma çatlakları meydana gelecektir. (Podgornik and Vizintin 2003) Diğer taraftan, kaplama film yeterince kalın ise (Şekil 16c), uygulanan yüke direnç gösterilecek taban malzeme çok küçük ölçekte deformasyonla karşı karşıya kalacaktır. Kaplama filmde kazınma, yüksek sertlikten dolayı engellenirken, histerisiz etkinin de çok az olması sürtünme katsayısının oldukça düşmesine sebep olmaktadır. Yüzey Pürüzlülüğü: Mühendislik uygulamalarında, yüzey pürüzlülüğü önemli bir parametre olarak dikkate alınmaktadır. Kalın-yumuşak kaplama film eğer uygulanan yükü taşıyacak direnci gösterirse (sert taban malzemedan kopmadan), film kendi kalınlığı içinde çizilerek deformasyona

uğrayacaktır (Şekil 16e). Yüzey pürüzlülük değeri (R_a) film kalınlığının yarısı kadar bir büyüklükte ise kaplama filmin sürtünme özelliği karakterize edilebilmektedir. Şekil 16e’de görüldüğü gibi, sert taban malzeme üzerine yumuşak kaplanmış, fakat ince olan filmin ortaya çıkardığı yüksek sürtünme özelliği, temas eden elamanların yüzeyindeki tepeciklerin (pürüzlülük) filme doğru batması, kayma-kesme gerilmesinin yükselmesine ve kazımanın sonucu olarak meydana gelmektedir. Bunun tipik örneğini Şekil 18’ün sol tarafındaki değişimde görmek mümkün. Kaplama kalınlığındaki düşüş, yüzey pürüzlülük değerine ulaştığı zaman, sürtünme katsayısında yükselme başlayacaktır. Pürüzlü yumuşak bir taban malzeme üzerine kaplanmış sert filmin sert ve pürüzlü bir malzeme ile temasında Şekil 16gh’daki gibi tribomekanik sürtünme mekanizması meydana gelecektir. Şekil 16g’de temas şekline bakıldığında zaman, küresel-pürüzlü-kayıcı eleman az sayıdaki tepecikler ile temas halindedir ve film kalın olduğu için deformasyon ihmal edilecek seviyede az olmakta fakat birkaç tepecik teması ile adezyon oluşurken, bu temas noktasında çok yüksek basınç meydana gelmektedir. Eğer bu temas anında kesme mukavemeti küçük ise, sürtünme katsayısı çok küçük olarak meydana gelecektir. Eğer, Şekil 16h’daki gibi film sert fakat ince ise, temas anında taban malzeme yumuşak olduğu için yük taşıma kapasitesi düşük olacak ve film yüzey pürüzlülüklerinde yorulma mekanizması gelişmeye başlayacaktır. Bu tür bir yorulma, önemli bir aşınma mekanizması olurken, kayma esnasında sürtünme katsayısını önemli derecede etkilemez, fakat eğer bir çizme mekanizması gelişirse, sürtünme katsayısında yükselme olacaktır (Holmberg *et al*, 1993).

Aşınma Taneleri:

Birbiri ile temasta ve kayan sistemlerde aşınma ile kütle kaybı sıkça meydana gelmektedir. Temas bölgesinde oluşan tanelerin kaynağı, temas eden çiftlerden biri/her ikisi olabileceği gibi, dış atmosferden de kaynaklanabilmektedir. Sürtünme üzerine bunların etkilerine bakıldığında zaman; temas şekli düşünüldüğü gibi, tane boyutu, kaplama film kalınlığı, yüzey pürüzlülük değeri, film ve taban malzeme sertliğine bağlı olduğu bilinmektedir. Kayma sürtünmesinde oluşan tanelerin sert, çaplarının da film kalınlığından küçük olduğu, yumuşak kaplama filmin sert bir taban malzeme üzerine kapladığı şekli ile ortaya çıkan tribomekanik temas durumu Şekil 20i’de gösterilmektedir. Ortaya çıkan aşınma taneleri kendi boyutundan daha kalın olan yumuşak film içine bastırılarak tutunacaklardır. Eğer oluşan aşınma tanelerinin boyutları, film kalınlığına eşit veya büyük ise (Şekil 16j) sürtünme katsayısı önemli derecede yükselme eğilimi gösterecektir. Diğer taraftan, taneler kaplamadan daha sert, taban malzemedan daha yumuşak ise temas bölgesindeki pürüzlülükler tarafından yakalanacaklar, kısmen yumuşak yüzeyi çizme eğilimi göstereceklerdir. Böylece tanelerin kaplamayı çizmeye

başlamaları ile sürtünme katsayısında artışlar olacaktır. Şekil 16k'deki gösterilen temas durumunda, yumuşak taban malzeme üzerine sert ve yeterince kalın film kaplanmış durumu söz konusu olunca, aşınma taneleri, pürüzlülükler tarafında oluşturulan vadiler arasına gönderilirken kayma tepe üst noktasında meydana gelir. Böylece aşınma tanelerinin sürtünme ve aşınmaya çok önemli etkisi olmaz. Şekil 16l'deki gibi eğer film kalınlığı az olursa, yük taşıma kapasitesi düşük olacak ve taban malzeme deformasyona uğrayacaktır. Böyle bir durumda oluşan taneler, film yüzey pürüzlülüğünden büyük ise ezilecek, çizilecek veya yuvarlanacak şekilde bir oluşum içine gireceklerdir. Oluşan taneler, film yüzeyinden yumuşak ise temas noktalarında yük tarafından ezilecek veya tahrip edilecek, bu da sürtünme katsayısında yükselişlere sebep olacaktır. Eğer taneler film yüzeyinden sert iseler, çizilen veya kazınan yüzey tarafından yakalanacaktır (Matthews *et al*, 1998).

Bakır Eklenmemiş TiN ve Bakır Eklenmiş Ti-Cu-N Özellikleri

Titanyum (Ti) bileşikleri, özellikle nitrürler çeşitli bilimsel ve teknolojik uygulamalarda yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Titanyum nitrür (TiN) sistemi kendine özgü fiziksel, optik, elektrik, kimyasal, elektrokimyasal, ve mekanik özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir (Chou *et al*, 2002).

Titanyum nitrür (TiN) filmleri son yıllarda yaygın olarak makine parçalarının mekanik ve tribolojik özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır. TiN filmlerinin aşınmaya ve korozyona dayanıklı kaplama olduğundan dolayı makine elemanları biyomedikal mühendisliği alanında implantlar ve cerrahi takımları için biyouyumlu aşınmaya dayanıklı kaplamalar olarak kullanılmaktadır. Aşınma ve korozyona ek olarak, TiN kaplama altın-sarı (golden-yellow) bir renge sahip olduğundan dekoratif uygulamalar için kullanışlı yapar. TiN filmlerin parametrelerin değişimi ile özelliklerinin iyileşmesine rağmen bu filmlerin özelliklerini daha çok iyileştirmek için başka element ekleyerek süper sert Nanokompozit oluşturarak açıklanmaktadır.

İlk başta, bu süper sert nanokristal sadece geçiş metali nitrit ve sert faz ile (nc-MeN/sert faz) elde edilebilir diye biliniyordu (örnek: nc-TiN/a-Si₃N₄ and nc-TiN/ nc-BN) ama sonra nc-MeN/yumuşak faz süper sert Nanokompozit filmler geliştirildi, bu kaplamalarda, oranı düşük olan yumuşak metal termodinamik olarak kararlı nitrür oluşturmaz (örnek: nc-TiN/Cu, nc-TiN/Ni) (Hyun *et al*, 2003).

Fuxing ve arkadaşları ile 2018 yılında yapılan çalışmada TiN-Cu kaplamaları manyetik alanda sıçratma yöntemi ile Si (100) üzerinde büyütülmüştür. Oda sıcaklığında ve 300 ° C'de vakumlu ısıtım işlem sonrası mikroyapı ve mekanik özellikler araştırılmıştır. Sonuçlar, tanelerin

kümelenmiş olduğunu ve mikroyapının oda sıcaklığında TiN-Cu kaplaması için gözenekli olduğunu ve 300 ° C'de vakumlu ısıtılma işleminden sonra yüzeyde birçok mikro ve nano boyutlu Cu partiküllerinin gözlemlendiğini sonucu elde edilmiştir. TiN-Cu kaplamanın 300°C'de vakumlu ısıtılma işleminden sonra elastik özellikleri, oda sıcaklığındakine kıyasla azalmış, TiN-Cu kaplamanın sertlik ve elastikiyet modülü nano-girinti derinliği arttıkça sabit kalmıştır (sırasıyla 3,7 GPa ve 25.0 GPa), 300°C'de vakum ısıtılma işleminden sonra TiN-Cu kaplamanın sertlik ve elastikiyet modülü gittikçe artmıştır.

Junxia ve arkadaşları ile 2016 yılında yapılan çalışmada Ti / Cu / N filmlerin tribolojik özellikleri araştırılmıştır. Ti / Cu / N filmleri, üç farklı çaplıda olan bakır titanyum hedefine gömülerek ve daha sonra dc manyetik sıçratma yöntemi ile Ti alaşımı yüzeyinde kaplanmıştır. Filmin mikroyapı, kalınlık, yapışma ve sürtünme / aşınma özellikleri karakterize ve analiz edilmiştir. Sonuçlar, Ti / Cu ve Ti / Cu / N'den oluşan kompozit filmlerin iyi adezyon ve aşınma özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle, titanyum hedefinin içine gömülen 3 mm çapında olan bakır hazırlanan filmler, daha iyi aşınma ve sürtünme performansı göstermektedir.

Martinez ve arkadaşları ile 2014 yılında yapılan “kaplama kalınlığının titanyum nitrit nano-kaplamalarının yapısı, bileşimi ve özellikleri üzerine etkisi” başlıklı çalışmada, Titanyum nitrit (TiNx) kaplamaları, 20-120 nm aralığında değişen kalınlıktaki (dTIN) kaplamaların üretilmesi için farklı birikim zamanına göre Si (100) taban malzeme üzerinde manyetik sıçratma yoluyla kaplanmıştır. TiNx kaplamaları, yapısını, bileşimini ve mekanik özelliklerini inceleyerek karakterize edildi. Nükleer reaksiyon analizi (RBS), Rutherford geride saçılmış spektrometri (RBS) analizleriyle birleştirildiğinde, büyütülmüş kaplamaların, stoikiyometrik TiN olduğunu ortaya koymuştur. Grazing insidansı X-ışını kırınımı (GIXRD) ölçümleri, TiN kaplamalarının dokusunun dTiN'nin bir fonksiyonu olarak değiştiğini göstermiştir. (111) ve (002) pikleri başlangıçta görüldü; dTiN arttıkça (111) yoğunlaşırken (002) kayb olmuştur. Elektron mikroskobu analizlerinde tüm kaplamalar için yoğun, kolumnal tane yapısı belirgindi. dTiN120 nm olan TiN kaplamaları için artık gerilme 1.07 GPa iken ince numuneler için daha yüksek gerilme değerleri elde edilmiştir.

Efeoğlu ve arkadaşları ile 1993 yılında yapılan çalışmada Titanyum nitrit kaplamaları kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanarak üç farklı pürüzlülüğe sahip olan takım çelik yüzeylerine büyütülmüştür. Filmlerin bileşimi ve morfolojisi, X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak araştırılmış ve mekanik özellikleri çizilme testi ve mikrosertlik ölçümü ile karakterize edilmiştir. Filmler, stokiometrik TiN'dir ve kolonlu olmayan, tamamen yoğun ve dens mikro yapılara sahiptirler. Yüzey pürüzlülüğün düştükçe, sertlikte ve aşınma direncinde, önemli ölçüde arttığı gösterilmiştir. Bu çalışmada kaplama

kalınlığı 2700-4800 nm arası değişirken sertlik 1500-3400 HV arası değerler elde edildi. Mekanik ve tribolojik özelliklerin iyi korelasyonu bildirilmiştir.

Kim ve arkadaşları ile 2009 yılında yapılan çalışmada sert kaplama olarak titanyum nitrit (TiN) ince filmleri, reaktif pulsed lazer yöntem (reaktif PLD) ile Si (100) üzerinde büyütüldü. Yüzey sıcaklığının ve nitrojen gazın basıncı (N₂), büyütülmüş TiN ince filmlerin yapısal ve mekanik özelliklerine etkisini araştırmak için, kaplama işlemi sırasında yüzey sıcaklığı ve çalışma basıncını değiştirdi. X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri, 10⁻³ torr'da (13×10^{-2} Pa) ve 450 °C'de büyütülmüş TiN ince filmlerinin (111) düzlem yönünde büyüdüğünü gösterdi. Nanosertlik testi, 10⁻³ torr (13×10^{-2} Pa) ve 450 °C'de büyütülmüş TiN ince filmlerin sertlik ve elastik modül değerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğunu gösterdi. Alan emisyon taramalı elektron mikroskopu (FESEM) ile kaplamaların mikroyapısal bakıldığı zaman, (111) doku katsayısına sahip olan kaplama yoğun kolonsal yapı görünmüş, diğer büyüme şartlarında taneli bir yapı gözlemlenmiştir.

Hyun ve arkadaşları ile 2003 yılında yapılan “Cu eklenmiş TiN süper sert nanokompozit kaplamaların mikroyapı ve mekanik özellikleri” başlıklı çalışmada bakır içeriğine sahip Ti-Cu-N nanokompozit filmler, reaktif ark iyonu kaplama ve magnetron sıçratma hibrid sistemi kullanılarak titanyum nitrür ve bakır eşzamanlı olarak birlikte kaplanmıştır. Bu filmlerin yapı ve mekanik özelliklerinin bakır konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. X-ışını kırınım analizi ve yüksek çözünürlüklü ve konvensiyonel transmisyon elektron mikroskopisi analizi, bakır fazında herhangi bir işaret gözlenmediğinde rağmen film içerişindeki tane boyutunun bakır içeriğinin artması ile azaldığını göstermiştir. 1.5 at. % bakır içeren Ti-Cu-N filmleri 45 GPa maksimum sertlik ve 0.3 düşük nispeten düşük sürtünme katsayısı sergilemiştir. Filmdeki bakır içeriğinin artması sertliğin azalmasına neden oldu. Bir sert ve bir yumuşak faz içeren iki fazlı kompozit malzemelerde yumuşak metalik fazın rolü tartışılmıştır.

Bakır Eklenmemiş ZrN ve Bakır Eklenmiş Zr-Cu-N Özellikleri

Yüksek sertlik, iyi aşınma direnci, kimyasal kararlılık ve çekici renk (altın renk) sayesinde, geçiş metallerin nitrürleri yaygın olarak son yıllarda sanayide kullanılmaktadır. Titanyum nitrür (TiN) Geçiş metal nitrür kaplamalar arasında, en popüler olduğundan dolayı yoğun bir şekilde araştırılmaların konusu olmuştur. ZrN filmler üstün mekanik özellikleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. ZrN özellikleri TiN karşılaştırıldığında ZrN daha iyi korozyon direnci, düşük elektriksel direnç, daha iyi kimyasal kararlığa, altın rengi gibi özelliklerine sahip olduğu için dekoratif kaplamalar ve fisyon reaktörlerinde koruma tabakası

olarak bazı alanlarda, ZrN kaplamalar yavaş yavaş TiN kaplamaların yerini almaktadır (Huang *et al*, 2007).

Ama bazı uygulamalarda örneğin kesici aletlerde üstün mekanik özelliklere ve yüksek sıcaklık oksidasyon direnci daha iyi olan sert kaplamalara ihtiyaç vardır. İkili (binary) ZrN kaplamaların Performansını Cu, Y, Si, Ge, Ce, vb eklenerek ve Nanokompozit kaplamalar oluşturarak geliştirilebilir (Zamen *et al*, 2000).

Tung ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan Nanokristalin ZrN filmlerde sertlik ve artık gerilme başlıklı çalışmada filtrelenmiş katodik ark iyon kaplama (FCA-IP) sistemi kullanarak 304 paslanmaz çelik üzerine ZrN ince film kaplaması yapılmıştır. Bu çalışmada ön gerilme ve ısıtılma işlemin zirkonyum nitrid (ZrN) ince filmlerinin kompozisyonu, mikroyapı ve ilişkili mekanik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Kaplama, -40 Vb ile -80 Vb arasında değişen negatif taban malzeme ön gerilimi ile ve Biriktirilen film numuneleri 800 ° C'de 1 saat süreyle ısıyla tabi tutularak gerçekleştirildi. X-ışını kırınımı (XRD), (a) (111) düzleminin negatif bias ile arttığını ve (b) tane boyutunun yaklaşık 15 nm'den daha düşük olduğunu, yani nano boyutunun ortaya çıktığını ortaya koymuştur. Kaplama filmlerinin sertliği, (1 1 1) düzleminin artması ve (1 1 1) Yarım Maksimum Tam Genişlik (FWHM) düşmesi ile yükselmektedir ve yüksek dokulu filmlerde daha iyi kristal yapı ve daha düşük tane sınır hareketliliğini göstermektedir. Isıl işlem sonrasında film sertliği azalır, esasen filmlerde bulunan nokta kusurlarının azaltılmasına bağlıdır. İnce film kaplamaların sertliği 13.1- 29.3 Gpa arası değişmektedir.

Huang ve arkadaşları ile 2007 yılında yapılan çalışmada zirkonyum nitrid (ZrN) filmleri katot deşarj iyonu kaplama (HCD-IP) yöntemi ile Azot akış hızının (5 ila 35 sccm arasında değişen) Si (1 0 0) ve paslanmaz çelik yüzeyler üzerindeki ZrN ince filmlerin yapısına ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, azot akış hızındaki değişimin film kalınlığını, yönelmiş doğrultu ve sertlik üzerinde önemli ölçüde etkili olmadığını gösterdi. Azot akış oranının asıl etkisi, ZrN filmlerinin N / Zr oranı, atomik dolgu faktörü ve tane boyutu üzerine olmuştur. Azot akış hızı arttıkça N / Zr oranı (0.6-0.9) arttı. X ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ölçülen ZrN filmlerinin tane boyutları (15 ila 30 nm arasında değişen) artan azot akış oranı ile artmıştır. 23.3 ila 26.6 GPa arasında değişen nanokristal ZrN filmlerin sertliği artık gerilimin değişimi ile ilgili değildir. Nanokristalin ZrN filmlerinin deformasyon mekanizması, dislokasyon kayması yerine tane dönme veya tane sınır kayması yoluyla olabilir.

Zaman ve arkadaşları ile 2000 yılında yapılan çalışmada filmler bir Zr-Cu (62/38 at. %) Hedefinin dengesiz DC reaktif magnetron sıçratma yöntemini kullanılarak çelik yüzeylere

kaplanmıştır. X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu, transmisyon elektron mikroskopu, enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi, dalga boyu dağılımlı elektron mikroskopu, derinlik algılama mikrodizasyonu ve spektroskopik yöntemlerle film yapısı, kimyasal bileşimi, mekanik ve optik özellikleri araştırılmıştır. Film yapısı, Cu içeriği ve film özellikleri arasında güçlü bir korelasyon vardır ve sert veya süper sert Zr-Cu-N filmleri oluşturulabilir. Sertlik $H > 40$ GPa olan kolonlu yapısına sahip olan süper sert kaplamalar, ZrN tanelerinden güçlü bir 111 XRD piki yansırken ve Cu'dan herhangi bir kırınım piki bulunmamaktadır. Bu filmler yaklaşık %80 yüksek bir elastik geri kazanım sergiler ve çok düşük miktarda Cu, yaklaşık 1-2 at. % içerirler. Aksine, sert (<40 GPa) Zr-Cu-N filmleri, çok yönlü ZrN ve Cu tanelerinden gelen birçok kırınım pikleri görünmekte, rastsal bir mikroyapıya sahiptir ve %2'den daha yüksek bir Cu içeriği ile karakterizedir.

Audronis ve arkadaşları ile 2009 yılında yapılan ‘‘ PVD ZrN-Cu ince filmlerinin morfolojisi ve yapısı’’ başlıklı çalışmada değişken bakır miktarlarını içeren (8, 33 ve 58 at%) ZrN-Cu ince filmleri, reaktif darbeli dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilmiştir. Kaplamaların sırasıyla 22,5 GPa, 10 GPa ve 3,7 GPa sertlik değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Kaplamaların morfolojisi taramalı elektron mikroskopisi ile incelendi ve yapı (mikroyapı ve nanoyapı) geleneksel (parlak alan ve karanlık alan görüntüleme) ve yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi ile araştırılmıştır. %8 bakır içeren ZrN kaplamalar ZrN kolonlu tanelerinden oluşan bir nano-kolumnar yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Bakır içeriğinin büyük bir kısmı, ayrı bir faz olarak var olmaktan ziyade, ZrN taneleri içinde çözünmüş gibi görülmüştür. Diğer iki kompozisyonun kaplamaları çoğunlukla eşit eksenli ZrN ve Cu nano-kristal tanelerinin bir karışımından oluştuğu bulunmuştur. Bu çalışmada kaplamaların hiçbirinde, "nanokompozit" yapıya sahip olduğu bulunmamıştır. Bunun yerine, kaplamaların ya tek fazlı ZrN (Cu, Zr ile yer değişimli katı çözelti oluşturur) ya da ZrN ve Cu nano taneleri karışımı ile bulunmuştur.

Bakır Eklenmemiş NbN ve Bakır Eklenmiş Nb-Cu-N Özellikleri

NbN özellikleri sert ve geçiş metallerin grubuna aittir. Niobyum nitrür (NbN) kaplamalar çeşitli endüstriyel uygulamalarda, yüksek sertlik ve aşınma direnci, yüksek ergime noktası, tokluk, iyi korozyon ve yüksek kimyasal kararlılık gibi mükemmel özellikler gösterdiğinden dolayı büyük ilgi çekmektedir. Ama literatürde genellikle NbN alaşımının süper iletkenlik gösterdiği sıcaklığı yükseltmek konusu üzerine odaklanılmış, NbN kaplamaları üzerine yapılan çalışmalarda, mekanik-oksidasyon özelliklerinden ziyade süper iletkenlik özellikleri üzerinde durulmuştur. Tek- ya da çok-bileşenli nitrürlü titanyum, alüminyum, zirkonyum veya tungsten gibi geçiş metallerine göre daha az araştırılmıştır (Kim *et al.* 2004).

Süper sert Nanokompozit filmler nc-MeN/yumuşak faz konusu hakkında çok daha az araştırma yapılmıştır. Nanokompozit filmi oluşturarak süper sert, aşınmaya daha dirençli ve yüksek sıcaklıklarda daha dayanıklı ve daha iyi yağlayıcı özellikler göstermesi beklenmektedir.

Kim ve arkadaşları ile 2004 yılında yapılan çalışmada Niobiyum nitrür (NbN) ince filmleri, dc magnetron sıçratma yöntem ile SKD11 çeliğinde kaplanmıştır. Bu çalışmada filmlerin mekanik ve yapısal özellikleri üzerinde giriş gazlarının N_2 / Ar gaz oranının, biriktirme sıcaklığının, taban malzeme bias potansiyelinin, etkisi araştırılmıştır. X-ışını kırınım verileri, düşük N_2 / Ar gaz oranında kübik NbN'nin oluştuğunu gösterdi. N_2 / Ar gaz oranındaki artış ile altıgen NbN oluştu ve bunun sonucunda kübik NbN ve altıgen NbN karışımı elde edilmiştir. $300^\circ C$ 'ye kadar biriktirme sıcaklığında artış ile filmlerin sertliği artmıştır. Bununla birlikte, filmlerin adezyonu, biriktirme sıcaklığın artışı ile azaldı. Filmlerin sertliği, -200 V bias potansiyelinde maksimum seviyeye ulaştı ve bias potansiyelinin daha da artmasıyla azalmıştır. -50 ila -150 V arasındaki taban malzeme bias potansiyeli aralığında kaplanan filmler nispeten daha iyi adezyon sergiledi.

Cansever ve arkadaşları ile 2007 yılında yapılan çalışmada Niyobyum Nitrür ince filmleri, yüksek hız çelik taban malzeme üzerine, katodik ark fiziksel buhar çökeltme yöntemi ile 1 Pa azot basıncında -150 V, -200 V ve -250 V bias voltajlarını kullanarak üretilmiştir. X-ışını kırınım verileri, tüm bias voltajları için altıgen δ -niobyum nitrürün oluştuğunu gösterdi. Kesitleri, tüm kaplamalarda geçiş bölgesi yapısının varlığını ortaya koymuştur. Maksimum sertlik 39 GPa olarak bulundu. Adezyon özelliklerini karşılaştırmak için Rockwell C yapışması ve çizilme testi kullanıldı. Rockwell adezyon testinde en iyi adezyon -150 V bias geriliminde elde edildi ve çizilme testinde çatlaklar yaklaşık 3-5 Ns'de oluşur.

Ezirmik ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada NbN ve NbN yapısına bakır ilavesi ile elde edilen NbN-Cu kaplamaların mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir. Kaplamalar, reaktif manyetik sıçratma yöntemini kullanarak M2 çelik taban malzeme üzerine kaplandı. Kaplamaların mikroyapı, mikro sertlik ve aşınma özellikleri incelenmiştir. Kaplamaların bakır içeriği %1 ila 24 arasında değişti. NbN kaplamalara at% 1 Cu ve at% 5 Cu ilavesi, tane boyutu ve morfolojisini değiştirdi. 24 at% Cu ilavesi ile kaplama yapısı çok tabakalı bir yapıya dönüşmüştür. Mekanik olarak, % Cu'lık NbN-24 dışındaki kaplamaların mikro sertliği, Cu ilavesiyle arttırılmıştır. Filmlerin sertliği, %1 bakır içeriğinde 40 GPa maksimum seviyeye ulaşırken, kaplamaların sertliği 24 at. % Cu ilave edilerek 8 GPa düşmüştür. Niyobyum nitrüre at% 1 Cu eklenmesi, kaplamaların aşınma özelliği üzerinde yararlı bir etki gösterdi. Yüksek Cu içerikli çok tabakalı kaplamalar çok aşınma hasarı göstermiştir.

Pogrebnjak ve arkadaşları ile 2017 yılında yapılan ‘‘ Cr ve Si ilavelerinin ve birikim koşullarının (Zr-Ti-Nb) N kaplamaların yapısı ve özellikleri üzerine etkileri’’ başlıklı çalışmada geliştirilmiş bir vakum ark biriktirme yöntemini kullanılarak (Zr-Ti-Nb) N, (Zr-Ti-Cr-Nb) N ve (Zr-Ti-Cr-Nb-Si) N nitrür kaplamalar elde edilmiştir. Sistematik araştırmalar, kimyasal bileşimin, mikro yapının ve kaplama özelliklerinin, birikim parametrelerine (çalışma gazının basıncı ve yüzey önyargılarına) bağlı olduğunu göstermektedir. (ZrTi-Nb) N kaplamaların mikroyapı ve mekanik özellikleri, enerji dağılım spektrumu (EDS) ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını kırınımı (XRD), transmisyon elektron mikroskopu (TEM), sertlik cihazı ve adezyon testi kullanılarak araştırılmış. Çok bileşenli (Zr-Ti-Cr-Nb-Si) N ve (Zr-Ti-Nb) N kaplamaların yüzey merkezli kübik (FCC) katı çözelti olduğu bulunmuştur. Sertlik aralığı (24- 42 GPa) idi. (Zr-Ti-Nb) N, (Zr-Ti-Cr-Nb)N kaplamalar farklı koşullarda en iyi adezyon mukavemetini sağlamıştır.

Musil ve arkadaşları ile 2003 yılında yapılan çalışmada düşük ve yüksek Ti içeriğine sahip Zr-Cu N ve Zr-Ti-Cu-N filmlerindeki yapı-sertlik ilişkilerinin ayrıntılı bir analiz sunmaktadır. Dc manyetik alanda sıçratma yöntemi ile çapları (70 veya 50 mm) olan Ti hedefleri kullanarak yaklaşık olarak sırasıyla%15 veya 50 at. % Oranında farklı Ti içeriğine sahip Zr-Ti-Cu-N filmleri elde edilmiştir. Bu çalışmada (I) de nanoyapılı Zr-Cu-N ve Zr-Ti-Cu-N filmleri, 40 GPa'dan büyük sertlikte H süper sert malzemeyi oluşturabilir, (Ii) filmlerin yapısı ve sertliği arasında kuvvetli bir ilişki olduğu, (Iii) maksimum sertlikte Hmax olan filmler, farklı kristalografik yönlerin taneciklerinin bir karışımından oluşur ve (iv) süper sert filmlerin Hmax'ı, filmdeki stoikiometri $x=N/(Zr+Ti)$ ve Ti içeriği arasında hiçbir bağın bulunmadığı bilgileri elde edilmiştir.

Literatüre bakıldığı zaman kaplama filmlerin büyütülmesi için yaygın olarak PVD ve CVD teknikleri kullanılmaktadır. Fakat endüstriyel uygulamalara bakıldığı zaman, pek çok farklı amaç için yüzey koruyucu kaplama türlerini tek ve/veya çok tabakalı, nanoyapıda büyütme ve kullanma adına büyük çabalar sarf edilmektedir. İlgili kaplama filmler, birçok geleneksel PVD yöntemiyle üretilmektedir. Bunların en yaygın kullanılanı ise manyetik alanda sıçratmadır. Bu kaplamaların yüksek sertlik, iyi aşınma direnci, düşük sürtünme ve korozyon direnci özelliklerinden dolayı birçok alanda: otomobil parçaları üzerine, kesme aletleri ve aşınmaya dayanıklı gibi uygulamalar için uygun olduğundan dolayı taban malzeme olarak takım çelikleri ve paslanmaz çelikleri seçilmiştir.

NbN kaplamaların yüksek sertliğinden dolayı üzerindeki ilgi artmaktadır. Bulk NbN (HV = 14 GPa) diğer nitrürlerin (örneğin TiN ve ZrN) sertliğinden göre daha düşük olmasına

rağmen NbN binary ve ternary Kaplamalarının sertliği genellikle diğerlerine göre sertliği daha yüksektir (Zhitomirsky 2007).

Son yıllarda seramik kaplamalar üzerinde yapılan çalışmalarda sürtünme direnci düşürmek ve aşınma özellikleri iyileştirmek için ternary ve çoklu elementli kaplamalar rağbet görmektedir bunlara örnek olarak Ti Zr Al ve Nb gibi temeli TiN kaplamaları olan (TiZrCuN ve TiCrN vb) yüksek sertliği ve oksidasyon dirençli olan kaplamaları söyleyebiliriz ve zirkonyum konusunda, korozyona karşı direnci iyi olduğu için daima alaşım maddesi olarak kullanılır. Ayrıca zirkonyum, katı çözelti bileşiği oluşturmak için metalik ve metalik olmayan elementlerle reaksiyona girebilir (Zhang et al 2013).

Nitrat koruyucu kaplamaların gelişimi kabaca çeşitli aşamalardan geçmektedir. İlk klasik alaşımlama stratejisi, esas olarak birincil özellik için bir ana unsura ihtiyaç olur ve ikincil özellik için bir diğer alaşım ilave edilir (%5'ten az). Ama bu alaşımların dezavantajları, yapılabilecek yararlı alaşımların sayısının sınırlı olmasıdır. İkinci ortamda ise, yapısal özelliklerin ve olağanüstü mekanik özelliklerin benzersiz kombinasyonu nedeniyle araştırmalarda ve endüstride ilgi çeken karmaşık üçlü ve kuaterner (dörtlü) nitrür kaplamaların geliştirilmesidir. Yüksek performans ve tam fonksiyonelli kaplamaları elde etmek için yüksek entropi alaşımları (HEA) tasarlanmaktadır (Barik *et al*, 2012 ve Pogrebnjak *et al*, 2012). Yüksek entropi alaşımlı nitrür filmleri, mükemmel mekanik özellikleri, oksidasyon ve aşınma direnci gibi olağanüstü özellikler sergilerler (Pogrebnjak *et al*, 2017).

Yapılan çalışmalarda kaplama filmlerin sertliklerine bakıldığında zaman ZrN filmleri için sertlik 8-39 GPa arası değişirken Zr-Cu-N filmleri için sertlik değeri 49 GPa kadar ulaşmaktadır, TiN filmleri için sertlik 5-33 GPa arası değişirken Ti-Cu-N filmleri için sertlik değeri 45 GPa kadar ulaşmaktadır ve Ti-Zr-Cu-N ince film kaplamaları için GPa sertlik değeri 51 ulaşarak süper sert kaplamalar oluşturulmuştur. İlgili kaplama filmlerinde Sertliğin yüksek olması nedeni; malzemelerin nanoyapısından, plastik deformasyon uğramış dislokasyonlar ve atomlar arasındaki kohezif kuvvetleri olmasından kaynaklanmaktadır.

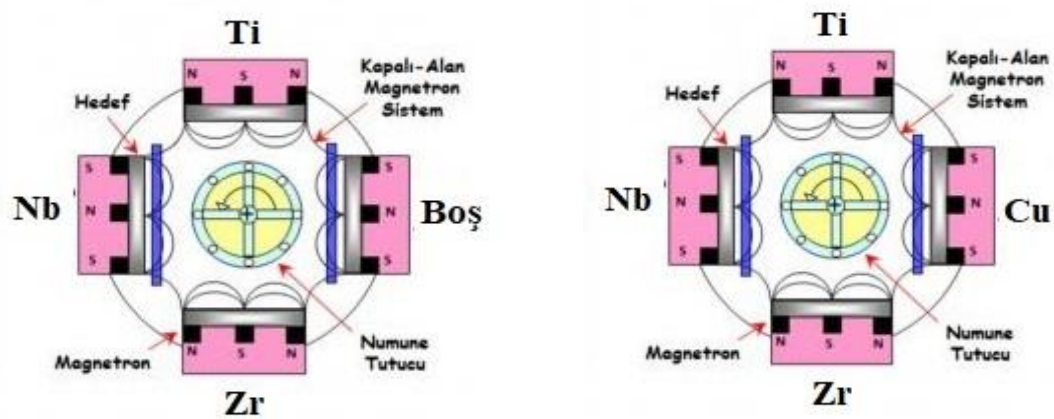
MATERYAL ve YÖNTEM

Taban Malzemelerin Hazırlanması

Bu çalışmada; TiZrNbN ve TiZrNbCuN nanokompozit ince filmlerin yapısal analizleri için taban malzeme olarak silikon levhalar kullanıldı. Filmlerin mekanik ve tribolojik özelliklerinin karakterizasyonu için taban malzeme olarak; kesici takımlarda otomotiv ve uçak komponentlerinde kullanılan AISI M2 yüksek hız takım çeliği taban malzeme kullanıldı. AISI M2 (DIN HS 6-5-2) taban malzemeler kaplanmadan önce $Ra=0.07 \mu m$ pürüzlülük değerine ulaşınca kadar sırasıyla 400, 600, 800, 1000 ve 1200 mesh SiC zımparalarla parlatılma işlemine tabi tutulduktan sonra etanol ile ultrasonik banyoda yıkanıp kurutuldu.

Kaplama Prosesi

Kaplama işlemi Teer Coating Ltd. tarafından üretilmiş Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma (CFUBMS) sistemi ile gerçekleşti. Hedef olarak; 1 adet Ti, 1 adet Zr, 1 adet Cu ve 1 adet Nb kullanıldı (Şekil 19). Plazmanın alınması ve sıçratma işlemi için inert gaz olarak argon (Ar) ve reaktif gaz olarak azot (N_2) gazı kullanıldı. Kaplama işleminden önce hedeflere Argon gaz ile sıçratma yapılarak yüzey 20 dk süre ile temizliği yapıldı. Daha uniform filmler elde etmek için proses esnasında taban malzemeler uygun bir hızda dairesel hareket (2 rpm) ile döndürüldü. Kaplama parametrelerine ait detaylar Tablo 1, 2 ve 3'de verilmiştir.



Şekil 19. Teer Coating kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma konfigürasyonu : (a) TiZrNbN film için (b) TiZrNbCuN film için

Tablo 1. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin büyütilmesi için kullanılan parametreler ve seviyeler

Değişken Parametreler		
Taban malzeme gerilimi(-V) Pulse (T=2 μ s, f=200kHz)	50	80
Çalışma basıncı (x10 ⁻³ torr)	2	2,5
Cu hedef akımı (A)	0,6	0,8
Sabit Parametreler		
Ti hedef akımı (A)	3	
Zr hedef akımı(A)	5	
Nb hedef akımı (A)	5	

Tablo 2. TiZrNbN filmlerin büyütilmesi için kullanılan deney planı

Deney No	Çalışma basıncı (Pa)	Taban Malzeme Gerilimi (-V)	Cu hedef akımı (A)
K1	0,26	50	-
K2	0,26	80	-
K3	0,33	50	-
K4	0,33	80	-

Tablo 3. Tablo 3. TiZrNbCuN filmlerin büyütilmesi için kullanılan deney planı

Deney No	Çalışma basıncı (Pa)	Taban Malzeme Gerilimi (-V)	Cu hedef akımı (A)
R1	0,26	50	0,6
R2	0,26	80	0,8
R3	0,33	50	0,8
R4	0,33	80	0,6

XRD ve SEM Çalışmaları

TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin kristal yapılarını belirlemek için, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Cu-K α kaynaklı Rigaku-2000D/Max XRD (X ray diffraction) cihazı kullanıldı (Şekil 24). XRD ölçümleri, $2\theta=30-90^\circ$ tarama açısında ve 2.0°dak^{-1} 'de elde edildi ve filmlerden elde edilen kırınımilar sonucunda ortaya çıkan XRD grafikleri ICDD (International Centre for Fiffraction Data) pik listeleriyle kıyaslanarak değerlendirildi (Şekil 20).



Şekil 20. X ışını kırınım ölçer

TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin mikroyapısı, kalınlığı ve yapı içerisinde bulunan elementlerin yüzde miktarları FEI Quanta FEG-450 SEM-EDS (Şekil 21) cihazı ile belirlendi.



Şekil 21. Taramalı elektron mikroskop

Scratch Testi

Çekme testi, lazer tekniği, akustik görüntüleme, girinti ve çizik testi gibi çeşitli test yöntemleri kullanılarak kaplamalar ve taban malzeme arasındaki adezyon belirlenebilir. (Stallard *et al*, 2006). Kaplamaların adezyonu genellikle çizik testi kullanılarak değerlendirilmektedir. Çizik testi ilk kez 1950'de Heavens tarafından yapılmıştır (Heavens 1950). Çizik testi sırasında normal yük, minimumdan maksimum değerlere doğrusal olarak yükseltilir ve taban malzeme batıcı uç altında sabit bir hızla hareket ettirilir.

TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin adezyonunu belirlemek için CSM Instruments tarafından üretilen Revetest çizik test cihazı (Şekil 22) kullanıldı. Filmlerin adezyonu; uç yarıçapı 200 μm olan koni şeklinde elmas Rockwell-C tip çizici uç kullanılarak, 100 N/dk yükleme oranı ve 10 mm/dk hızında ölçüldü.



Şekil 22. Scratch test cihazı

Multipass Deneyi

M2 taban malzemeler üzerine büyütülen TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin yorulma dayanımlarını belirlemek için Revetester çizik test cihazı kullanılmıştır (Şekil 22). Yorulma deneyleri; uç yarıçapı 200 µm olan küre şeklinde Rockwell-C elmas uç kullanılarak 10 mm/dk kayma hızında ve 15 N, 20N ve 25N yükler altında 5 mm çizik uzunluğunda gerçekleştirilmiştir.

Mikrosertlik Ölçümleri

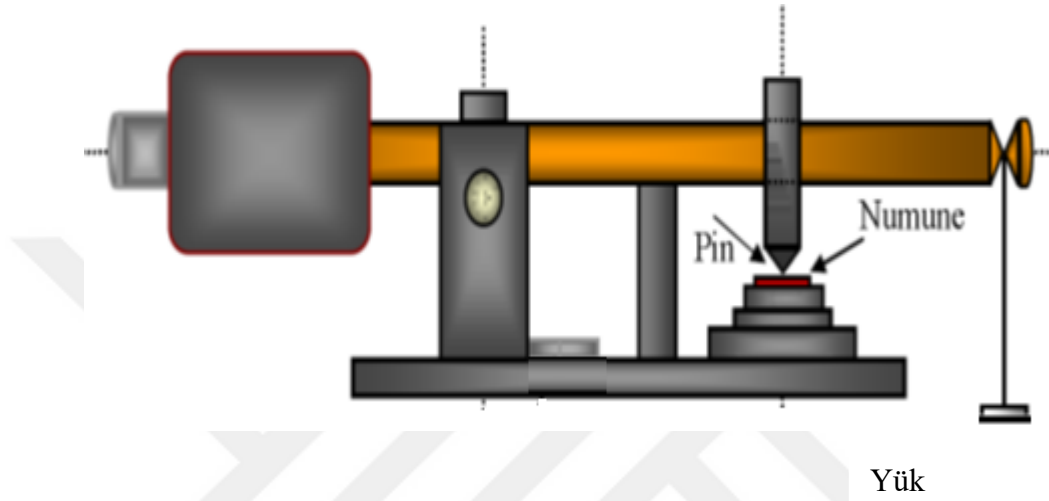
TiZrNbN ve TiZrNbCuN Büyütülen Filmlerin mikro sertlik ölçümleri için Buehler Micromet 2001 mikrosertlik cihazı kullanıldı (Şekil 23). 136° satıh açılı Vickers elmas piramit uç ile sabit yük (10gf) altında film yüzeyine statik yük(süre: 15sn) uygulanarak yüzeyde deformasyon izleri oluşturulur ve meydana gelen izler, optik mikroskop ve bir CCD kamera ile izlenir. Oluşan iz' in köşegen uzunluklarının ortalaması alınır $HV = \frac{1.854 \times P}{2d}$ (HV; Vickers Sertliği, P; Yük, D; Köşegen uzunluklarının Ortalaması) formülünde kullanılarak kaplamanın sertliği Vickers cinsinden hesaplandı.



Şekil 23. Mikrosertlik cihazı

Aşınma Deneyleri

M2 taban malzemeler üzerine büyütülen filmlerin tribolojik özelliklerini tespit etmek için Teer POD-2 pin-on-disk aşınma cihazı kullanıldı. Bilgisayar kontrollü pin-on-disk cihazının şematik görünüşü Şekil 24’de verilmiştir. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerine karşı çift (pin) olarak 5 mm çapındaki WC-Co bilyeler kullanıldı ve Tablo 4’te belirtilen şartlarda aşınma deneyleri yapıldı. Aşınma deneyleri sonucunda elde edilen aşınma izleri FEI Quanta FEG-450 SEM-EDS cihazı ile karakterize edildi.



Şekil 24. Aşınma deneylerinde kullanılan pin-on-disk aşınma test cihazı

Tablo 4. Aşınma test şartları

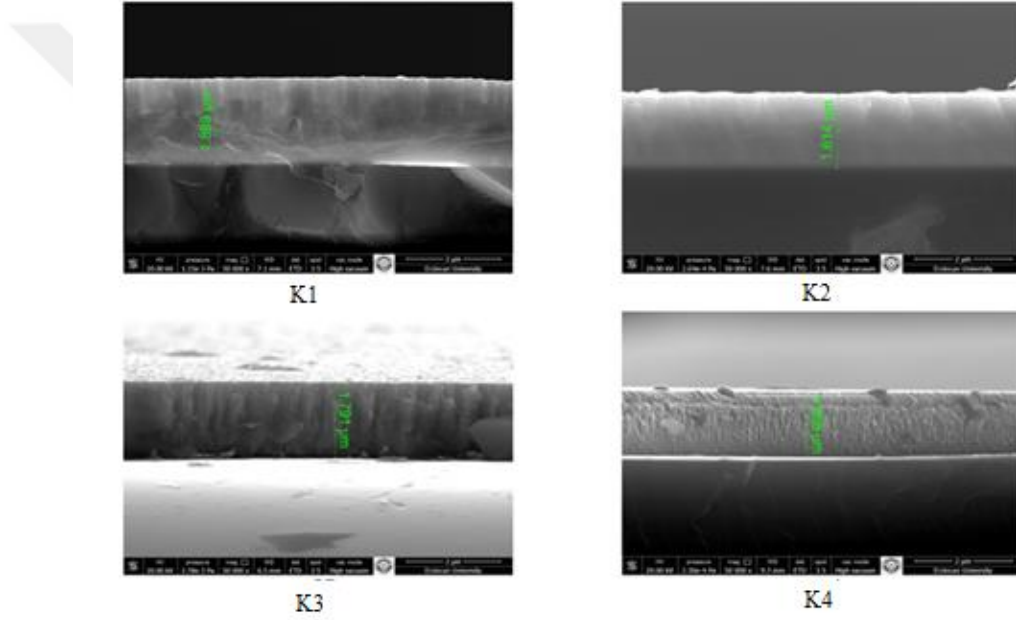
Parametreler	Deney şartları
Uygulanan yük, N	2
Hız, m/min	6
İz çapı, mm	5
Test ortamı	Hava
Ortam sıcaklığı, °C	18-20
İzafi nem, %RH	45-55
Test süresi, s	300
Yüzey pürüzlülüğü, Ra μ m	0,07
Pin çapı (WC-%6Co), mm	5

BULGULAR ve DEĞERLENDİRME

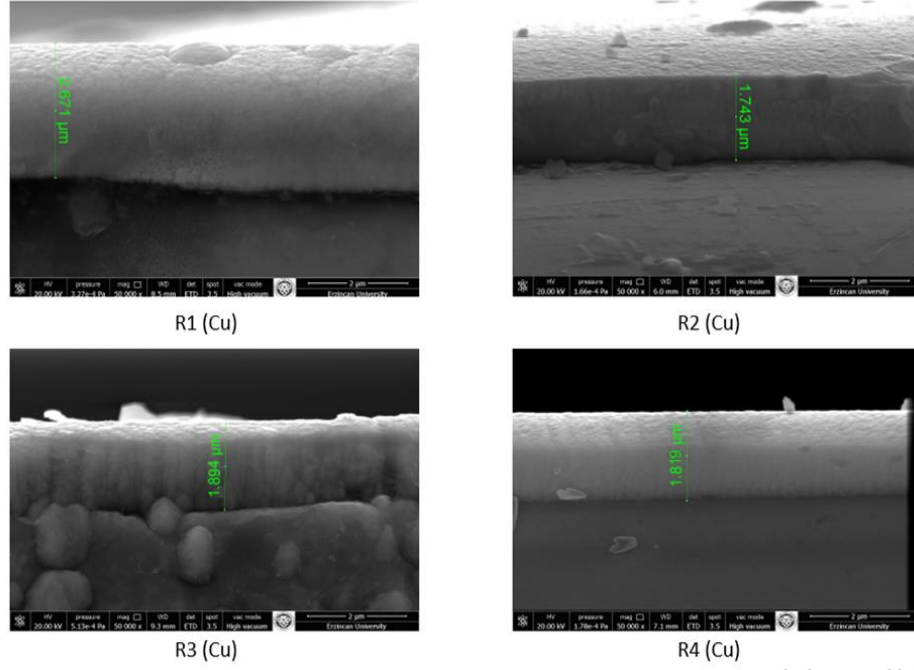
Yapısal Özellikler

Mikroyapı analiz sonuçları

Bu çalışmada Taguchi L4 deney tasarımı kullanılarak farklı proses parametrelerinde TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmler; darbeli-doğru akım (pulsed-dc) kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile kaplanmıştır. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 25 ve 26’de verilmiştir.



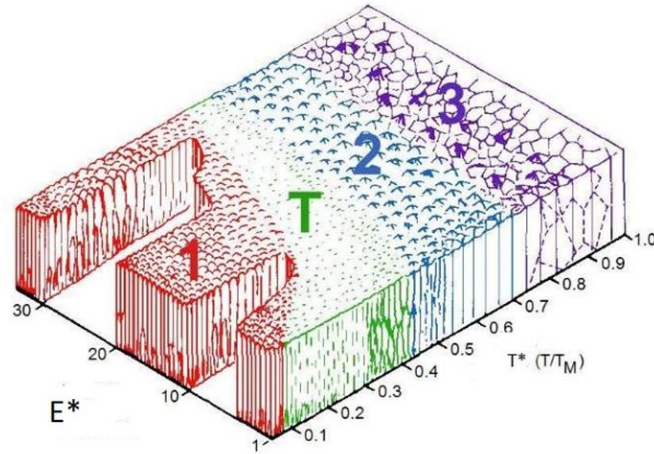
Şekil 25. TiZrNbN filmlerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri



Şekil 26. TiZrNbCuN filmlerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri

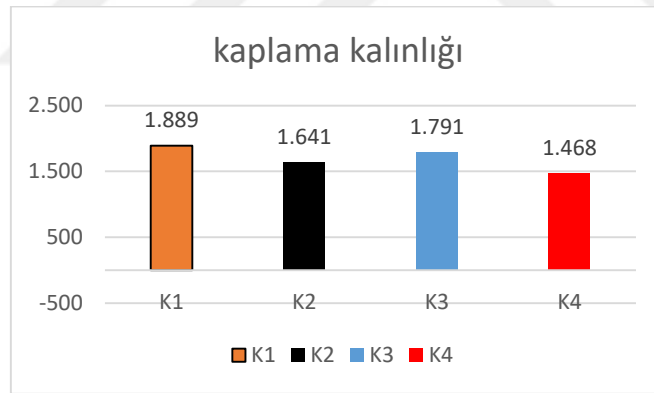
Yapı zone modelleri (SZM'ler), PVD kaplamalarının farklı proses parametreleri ve yapılar arasındaki ilişkilerini uygun/kolay bir şekilde tanımlamak için kullanılmaktadır. Sıçratma yöntemi ile biriktirilen kaplamaların yapısını tanımlamak için çeşitli modeller, geliştirilmiştir (Thornton *et al*, 1974; Musil *et al*, 1990; Craig *et al*, 1981). Thornton (1974) tarafından geliştirilen Yapı zone modeli en çok kullanılan modeldir. Bu ve benzer tüm modellerde, kaplama atomlarının termal olarak indüklenen hareketliliğini tanımlamak için, kaplama sıcaklığının, T^* (T / T_m) (T taban malzeme sıcaklığı ve T_m kaplama malzemesinin erime sıcaklığı) T^* sıcaklığı kullanılır. İkinci bir değişken, büyüyen filmin enerjik E^* parçacıklarla eşzamanlı bombardımanının etkisidir (Şekil 27). Bu ikinci eksen için seçilen parametreler, kaplama basıncı, taban malzeme bias gerilimi ve biriken atom başına ortalama enerji olarak tanımlanan bir kombine enerji parametresini içerir (Craig *et al*, 1981). Bu modelde kaplamanın enerjisine bağlı olarak üç temel yapı tipi kategorize edilir. Düşük enerjili fimler gözeneklerle veya ayrılmış boşluklar bir dizi kolonları içerir (Zone 1), bu sebeple bu bölgeyi tanımlamak için “gözenekli kolonsal” terimi kullanılır. Yüksek enerjili fimlerin yapısında kolonsal bir durumdadır fakat kolonlar arasında boşluklar bulunmamaktadır ki, bu kaplamalar “yoğun kolonsal” olarak tanımlanır (Zone 2). Daha yüksek enerji seviyelerinde kaplama tane yapısı ile eş eksenli tamamen yoğun yapıdadır (Zone 3) (Şekil 27). Buna göre yapılan çalışma sonucu kaplama parametrelerinde elde edilen filmler taban malzeme bias geriliminin artması sonucu kinetik enerjiyi ve iyon bombardımanını artırarak yapı daha yoğun hale gelmektedir (Olaya *et al*, 2005). Böylece R2, R4, K2 ve K4 kaplamaları Thornton'un Zone 3 (tamamen

yoğun) modelinde büyürken, R1, R3, K1 ve K3 kaplama parametrelerinde elde edilen filmler ise Zone 2 (yoğun kolonsal) modelinde büyümüştür.

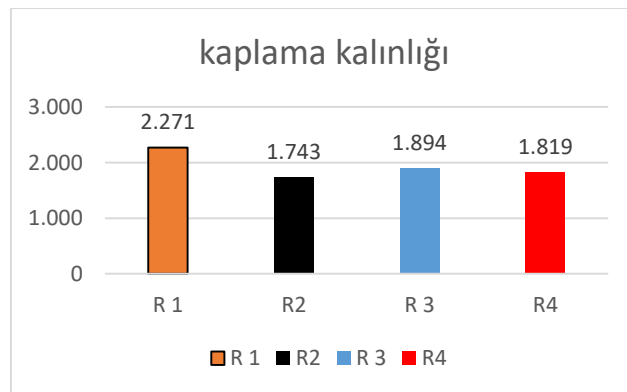


Şekil 27. Thornton'un yapı-zone modeli

TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin kalınlık değerleri ise sırasıyla Şekil 28 ve Şekil 29'da verilmiştir. En yüksek kaplama kalınlığı R1'de 2,27 μm , en düşük kaplama kalınlığı K4'de 1,47 μm olarak elde edilmiştir. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin biriktirme oranları ise Tablo 5'de verilmiştir. En yüksek biriktirme oranı R1'de 50,4 nm/min, en düşük biriktirme oranı K4'de 32,62 nm/min olarak elde edilmiştir.



Şekil 28. TiZrNbN filmler için kaplama kalınlık değerleri

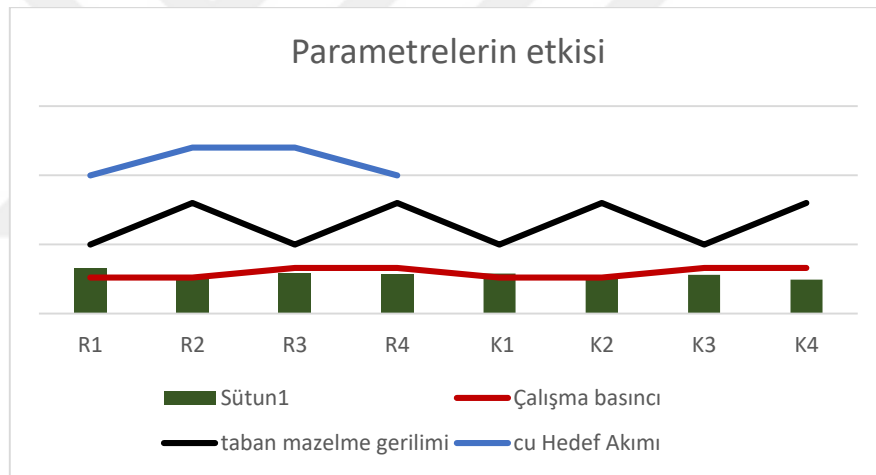


Şekil 29. TiZrNbCuN filmler için kaplama kalınlık değerleri

Tablo 5. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin biriktirme oranı

Deney No	K1	K2	K3	K4	R1	R2	R3	R4
Biriktirme Oranı (nm/min)	41,97	36,46	39,77	32,62	50,4	38,73	42,08	40,42

Farklı proses parametreleri ile kaplanmış TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin kalınlıkları üzerinde proses parametrelerinin etkisi Şekil 30'de görülmektedir. Proses (kaplama) parametrelerine göre (Tablo 6); TiZrNbN filmlerin yüksek taban malzeme geriliminde (-80V) K4 'de en küçük kalınlığı (1,46 μ), düşük taban malzeme geriliminde (-50V) K1 'de en büyük kalınlığı (1,88 μ) sergilediği görülmektedir. TiZrNbCuN filmlerin en yüksek taban malzeme geriliminde (-80V) R2 'de en küçük kalınlığı (1,73 μ), düşük taban malzeme geriliminde (-50V) R1'de en büyük kalınlığı (2,27 μ) sergilediği görülmektedir. Filmlerin mekanik gerilmeleri morfolojileri, kompozisyonları ve mikroyapıları iyon bombardımanı sırasında değişen negatif bası gerilmelerden etkilenmektedir.

**Şekil 3016.** Farklı proses parametreleri ile kaplanmış TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin kalınlıkları üzerinde proses parametrelerinin etkisi**Tablo 6.** TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin kalınlıklarının proses parametreleriyle ilişkisi

Değişen Parametreler	K1	K2	K3	K4	R1	R2	R3	R4
Film Kalınlığı (μm)	1,889	1,641	1,791	1,468	2,271	1,743	1,894	1,819
Çalışma Basıncı(Pa)	0,26	0,26	0,33	0,33	0,26	0,26	0,33	0,33
Taban Malzeme Negatif Gerilimi(-V)	50	80	50	80	50	80	50	80
Cu Hedef Akımı	-	-	-	-	0,6	0,8	0,8	0,6

Yüksek taban malzeme negatif gerilimi; sıçratılmış gaz atomları veya iyonları gibi enerjetik partiküllerin sebep olduğu atomik çarpma etkisi artırır ve yüksek bası gerilmelerine

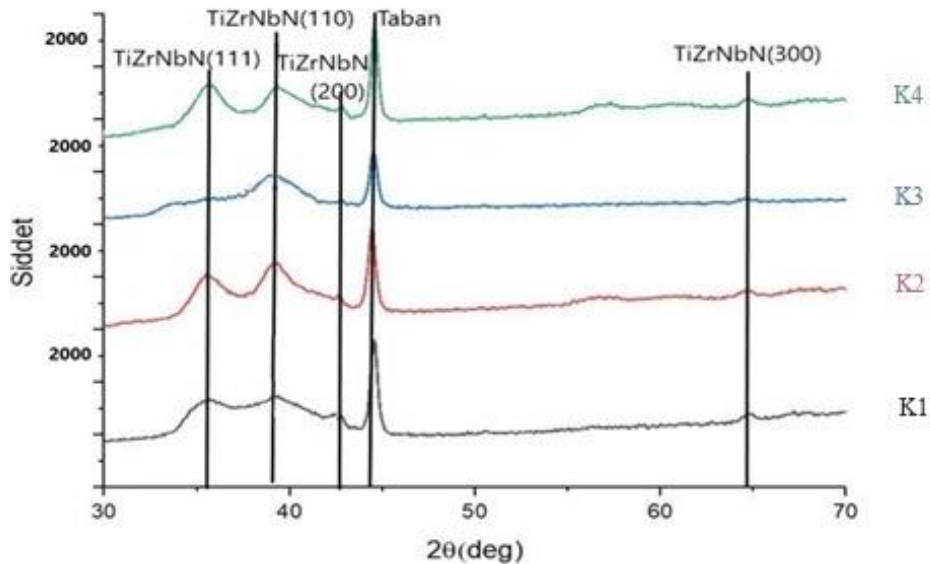
sebeap olur. Bu mekanik gerilmelerin meydana gelmesi genellikle mikroyapının yoğunlaşmasına neden olur. Böylece bireysel kolonlar üzerinde film boyunca yeniden çekirdeklenmeye başlar ve kolonsal taneler azalır. İyon bombardımanı kolonsal tanelerin büyümesine engel olur (Min *et al*, 2009; Chu *et al*, 2006).

Yüksek derecede iyon bombardımanı yüksek bası gerilmelerine, yüksek yoğunluklara, geri sıçratmaya sebaap olur ve bu film özelliklerini (düzlem yönlenmeleri, tane boyutu, film kalınlığı, sertlik) ve yüzeyinin morfolojisini etkiler. Yeniden sıçratma (resputtering) biriktirme oranının düşmesine sebaap olarak filmin kalınlığının düşmesine neden olur (Barna and Adamik 1998; Lin *et al*, 2008).

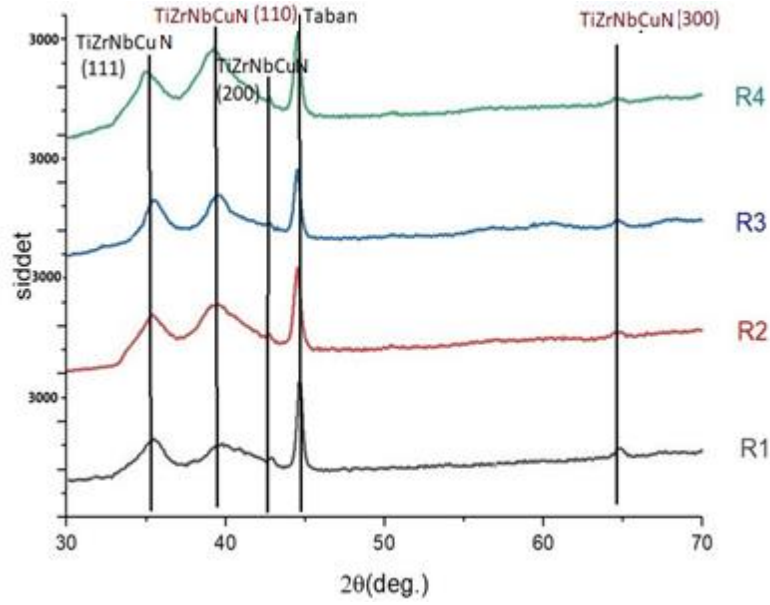
TiZrNbN filmlere bakır (Cu) eklendiğinde kaplama kalınlık değeri TiZrNbN filmlerden daha yüksektir. Bunun nedeni bakırın sıçratma verimliğinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Ezirmik *et al*, 2014).

XRD sonuçları

M2 taban malzemeler üzerine büyütilen TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin XRD grafikleri sırasıyla Şekil 31 ve 32’da verilmiştir. TiZrNbN(111) yüzey merkezli kübik (YMK) ve TiZrNbN(110) ve TiZrNbN(200) hacim merkezli kübik yönlenmeleri tüm deney şartlarında gözlenmiştir. Taban malzeme gerilmesinin artması ile diğer pik yoğunlukları, hafif bir artış sergilerken, (111) pikleri belirgin olarak artmaktadır.



Şekil 31. TiZrNbN filmlerin XRD grafikleri



Şekil 32. TiZrNbCuN filmlerin XRD grafikleri

TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin ortalama tane boyutlarını (T) hesaplamak için Scherrer formülü (Denklem 1) kullanıldı. Scherrer formülü'ne göre, tane boyutlarını hesaplamak için tam genişlik yarım maksimum (FWHM) değeri piklerin ortalaması alınarak XRD grafiğinden ölçülmüştür.

$$T = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Burada λ , bakır hedefin dalga boyu, β (FWHM) tam genişlik yarım maksimum ve θ , difraksiyon açısıdır.

Tablo 7. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmler için elde edilen tane boyutu değerleri

Deney No	K1	K2	K3	K4	R1	R2	R3	R4
Tane Boyutu (nm)	37	32	45	20	17	14	23	13

Taban malzeme bias gerilimi arttıkça FWHM daha büyük hale gelir ve bu da tane boyutlarının azalmasına işaret etmektedir (Chen *et al*, 2016). Filmler için elde edilen tane boyutları değerlerine bakıldığı zaman taban malzeme gerilmesinin artması ile tane boyutu küçülmektedir. Taban malzeme bias geriliminin artmasının kinetik enerjiyi ve iyon bombardımanını artırabileceği ve böylece tane sınırlarını arttırarak tane boyutlarını azaltabileceği rapor edilmiştir (Olaya *et al*, 2005). Ayrıca TiZrNbN'ye Cu'nun eklenmesi ile (Şekil 29.) FWHM daha büyük hale gelir ve bu da tane sınırlarında amorf yapı oluşturarak tanelerin büyümesini engellemektedir (Li and Beres 2004; Musil 2012).

EDS analiz sonuçları

Darbeli-dc manyetik alanda sıçratma tekniği ile büyütülmüş TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin kimyasal kompozisyonu EDS (Enerji Dağılım Spektrometresi) analizi ile belirlenmiştir. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin yüzeyinden alınan EDS analizine göre Ti, Zr, Nb, Cu ve N'un % atom miktarları Tablo 8 ve Tablo 9'de verilmiştir.

Tablo 8. TiZrNbN filmler için EDS analiz sonuçları

Deney No	Ti Ka	Zr Ka	Nb Ka	N Ka
K1	18,49	21,84	20,76	38,91
K2	19,64	23,16	19,32	37,88
K3	20,97	23,98	21,33	33,72
K4	19,02	21,11	20,03	39,84

Tablo 9. TiZrNbCuN filmler için EDS analiz sonuçları

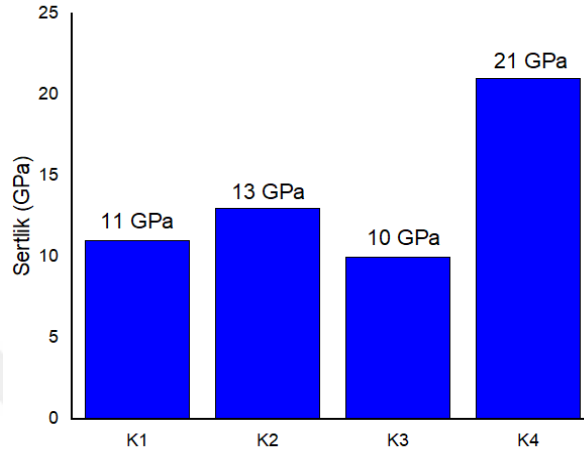
Deney No	Ti Ka	Zr Ka	Nb Ka	Cu Ka	N Ka
R1	14,49	18,96	17,76	11,2	37,59
R2	18,64	23,45	21,08	0,99	35,84
R3	17,35	20,96	19,57	7,5	34,62
R4	19,35	22,97	20,21	0,53	36,94

TiNbZrN-Cu kaplamalarının kimyasal bileşimine göre (Tablo 9), en etkili içerik Cu'dır. Musil (2012) göre Cu gibi yumuşak materyallerin yoğun, homojen ve küçük tane boyutu elde etmek için geçiş metali nitürlerine dahil olduğunu bildirmiştir. TiNbZrN-Cu kaplamalardaki N / (Ti + Zr + Nb) değeri karakteristik değişim göstermedi (Musil *et al* 2003). Elementlerin stokiometri ile sertlik değerleri arasında bir ilişki olmadığı bildirilmiştir. TiZrNbCuN filmlerine yapılan EDS analiz sonuçlarına göre R4 kaplama parametrelerinde elde edilen at.%Cu oranının minimum (at.% 0,53) ve R1 kaplama parametrelerinde elde edilen at.% Cu oranının maksimum (at.% 11,2) olduğu görülmektedir.

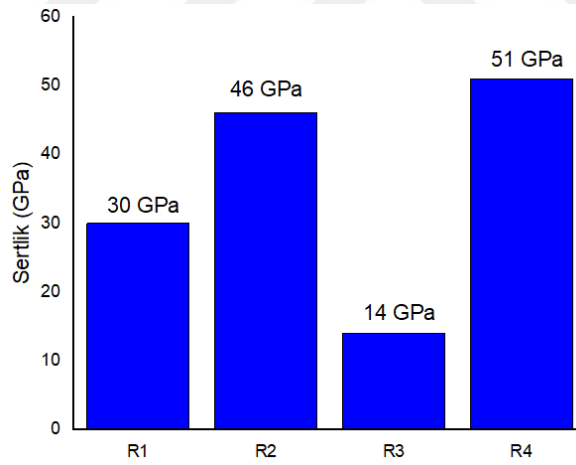
Azot oranının artması TiZrNbN filmlerin sertliklerinin yükselmesi ve dolayısıyla aşınma oranının da azalmasına neden olur. TiZrNbN kaplamalarına yapılan EDS analiz sonuçlarına göre K3 kaplama parametrelerinde elde edilen at.%N oranının minimum (at.% 33,72) ve K4 kaplama parametrelerinde elde edilen at.%N oranının maksimum (at.%39,70) olduğu görülmektedir.

Sertlik Sonuçları

Magnetron sıçratma yöntemi ile büyütülen TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin mikro sertlik değerleri sırasıyla Şekil 33 ve 34’de verilmiştir. M2 Taban malzeme sertliği 5GPa olmak üzere en yüksek sertlik değeri R4 parametreleri ile kaplanmış TiZrNbCuN filminde 51GPa, en düşük sertlik değeri ise K3 parametreleri ile kaplanmış TiZrNbN filminde ise 10 GPa olarak belirlenmiştir.



Şekil 3317. TiZrNbN filmlerinin sertlik değerleri



Şekil 34. TiZrNbCuN filmlerinin sertlik değerleri

Kaplamaların sertliğine tane boyutu, film kalınlığı, tercih edilen yönelim, artık gerilme, faz yönlenmesi vb. gibi birçok faktör etki etmektedir (Li *et al*, 2004; Musil, 2012; Chen *et al*, 2016) Bu çalışmada, film sertliği, fazların tercih edilen yönelimlerine bağlı olarak değişmiştir. TiZrNbCuN filmlerde (111) (110) ve (200) yönlenmeleri TiZrNbN yönlenmelerine göre daha baskındır. Taban malzeme bias voltajının artmasıyla FWHM’nin artması ve bunun sonucunda tane boyutlarındaki küçülme ile tane sınır sayısı artması dislokasyonlar hareketini engellemektedir (Chen *et al*, 2016). Tane sınırlarında dislokasyon hareketlerinin engellenmesi sonucu film sertliği önemli ölçüde artar (Olaya *et al*, 2005). TiZrNbCuN filmlerin sertliğin

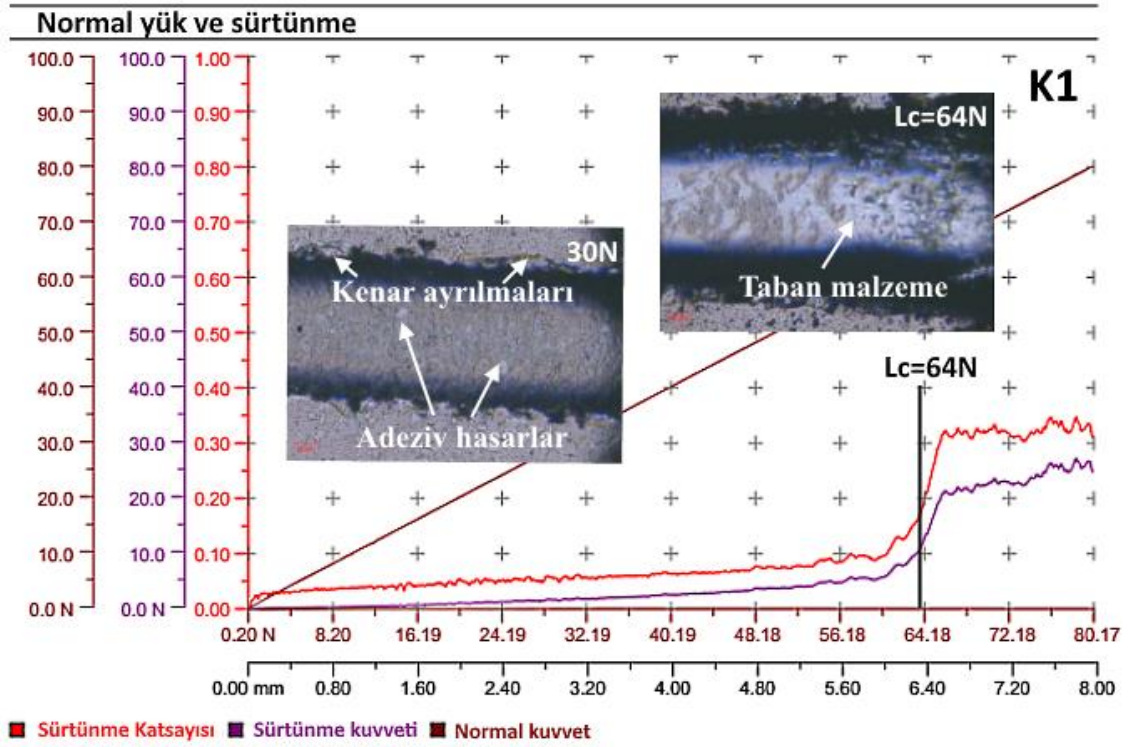
TiZrNbN filmlerin sertliğinin nerdeyse iki kat daha yüksek olmasının sebebi kaplama büyüme morfolojisi incelendiğinde anlaşılmaktadır. TiZrNbCuN filmlerin içerisine az miktarda bakır ilavesi (0,53- 0,99) ile elde edilen yapı TiZrNbN kaplamalara kıyasla oldukça yoğun ve homojendir. Bakır (Cu) eklenmesi sonucu sert/yumuşak nanokompozit yapılar oluşmaktadır. Musil (2012)'e göre, sertliğin arttırılmasından sorumlu üç mekanizma vardır: dislokasyona bağlı plastik deformasyon, materyallerin nanoyapısı ve atomlar arasındaki kohezif kuvvetler (Musil, 2012). Diğer yandan, katkı maddeleri kolonsal tane büyümesini engellediğinde bilinmektedir (Barna and Adamik, 1998).

En yüksek sertlik, en düşük tane boyutuna (13nm) sahip olan kaplamada R4 (51GPa)'de en düşük bakır içerikli (at.% 0,53) elde edilirken, orta ve yüksek bakır içeriklerinde ise TiZrNbCuN yapısında yumuşak fazın mekanik özellikleri bozmasına bağlı olarak sertlik değerlerinde de azalma gözlenmektedir. En yüksek bakır içeriğine sahip olan TiZrNbCuN kaplamada (R1) sertlik değeri 14GPa gibi oldukça düşük bir değere kadar düşmüştür.

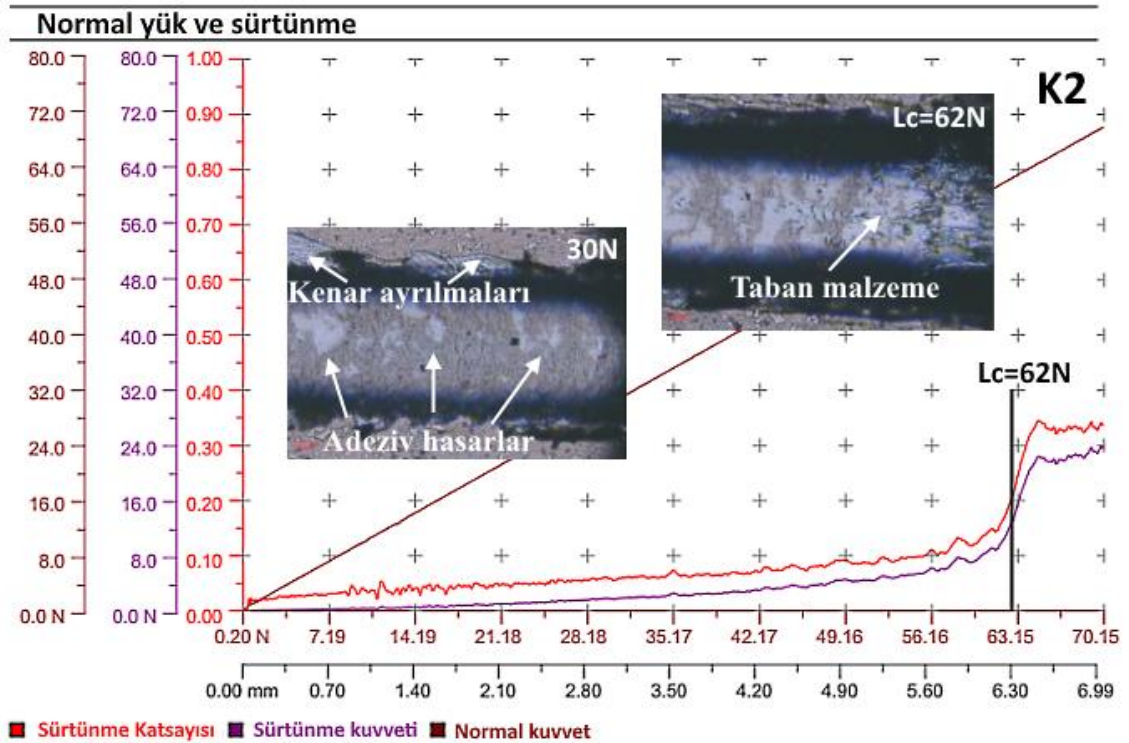
TiZrNbN kaplamalarında en yüksek sertlik, (111) düzleminin daha belirgin halde olan kaplamada K4 (21 GPa)'de elde edilirken (tane boyutu 20nm) düşük sertlik en büyük tane boyutuna (45nm) sahip olan kaplamada K3 (10 GPa)'de elde edildi.

Çizik Test Sonuçları

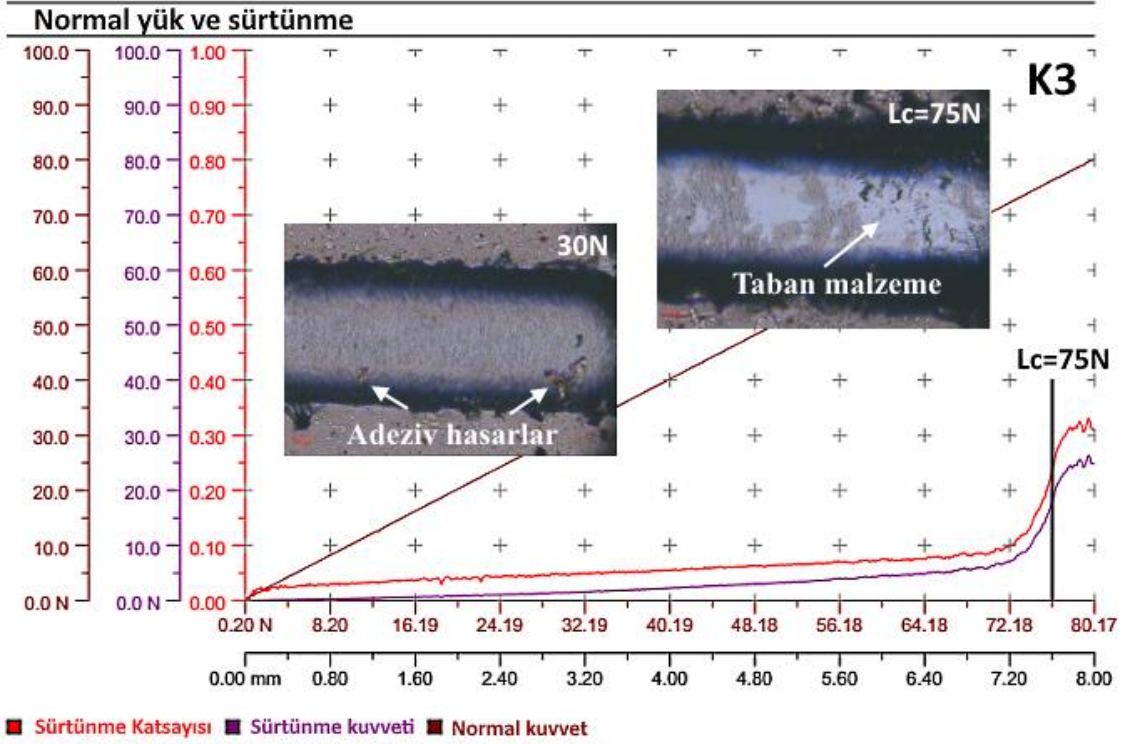
Bu çalışmada, darbeli (pulsed-dc) manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak kaplanan TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizik testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı–normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 35 ile Şekil 42 arasında verilmiştir. Elde edilen kritik yük değerleri ise Tablo 10'da görülmektedir.



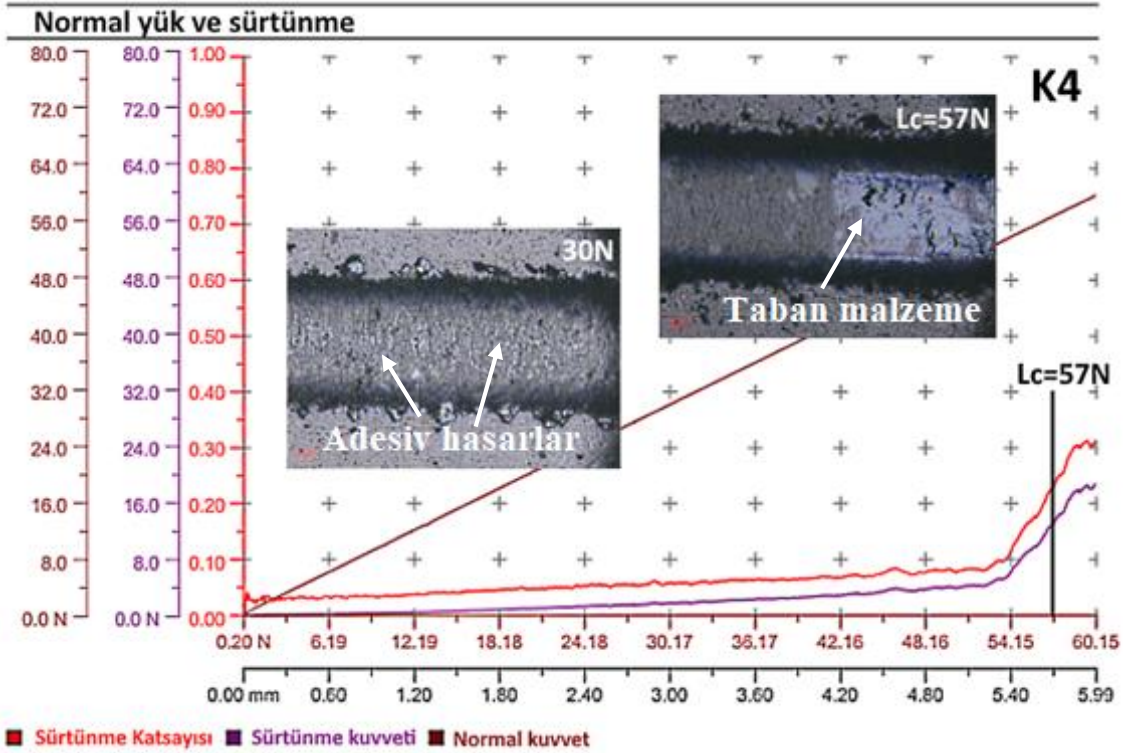
Şekil 35. K1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbN filmden çizik testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-normal yük grafiği ve optik mikroskop görüntüleri



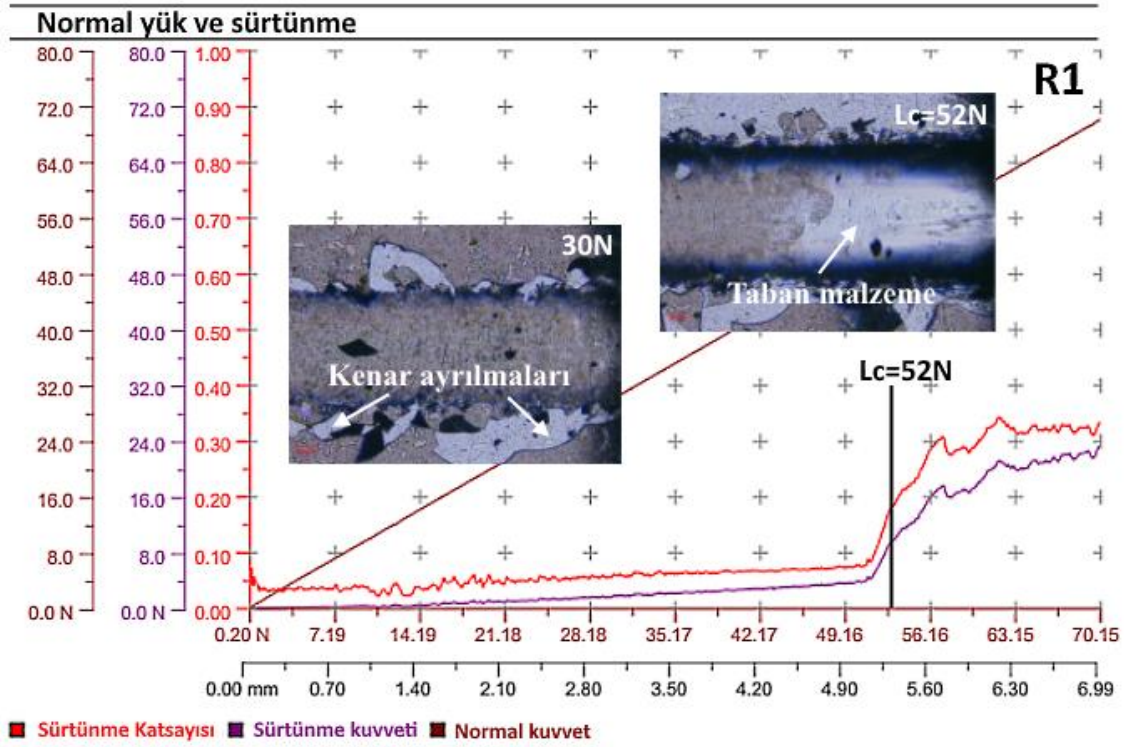
Şekil 36. K2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbN filmden çizik testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-normal yük grafiği ve optik mikroskobu görüntüleri



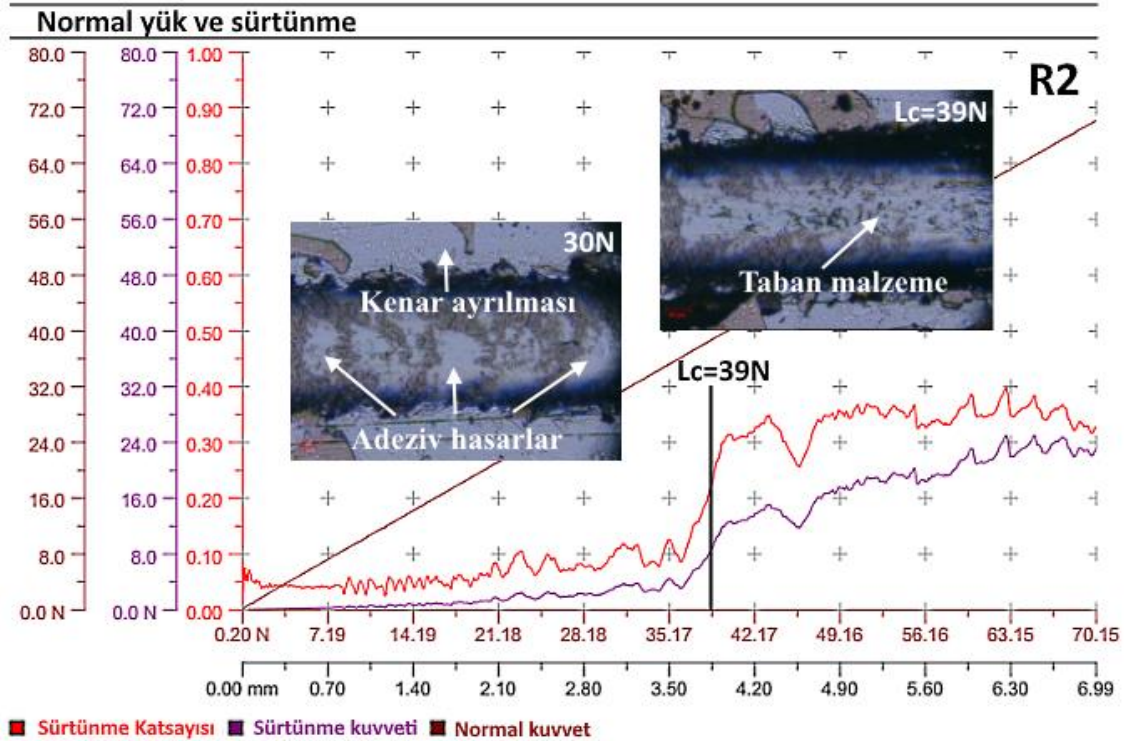
Şekil 37. K3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbN filminden çizik testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-normal yük grafiği ve optik mikroskobu görüntüleri



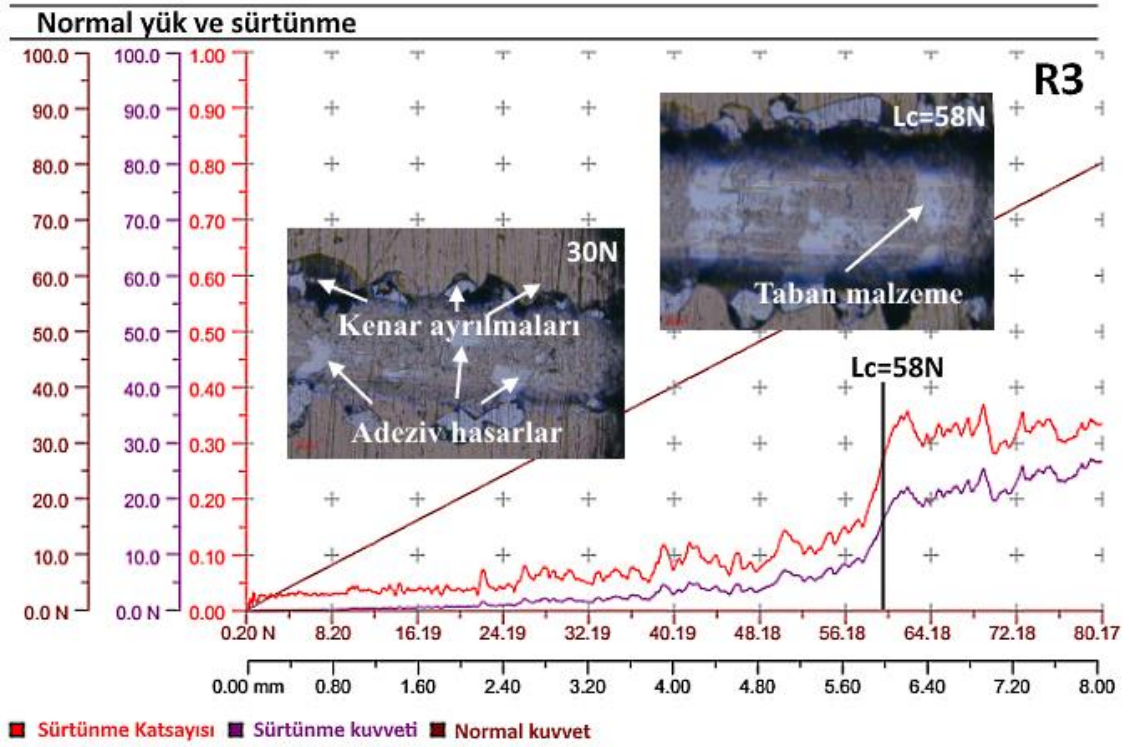
Şekil 38. K4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbN filminden çizik testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-normal yük grafiği ve optik mikroskobu görüntüleri



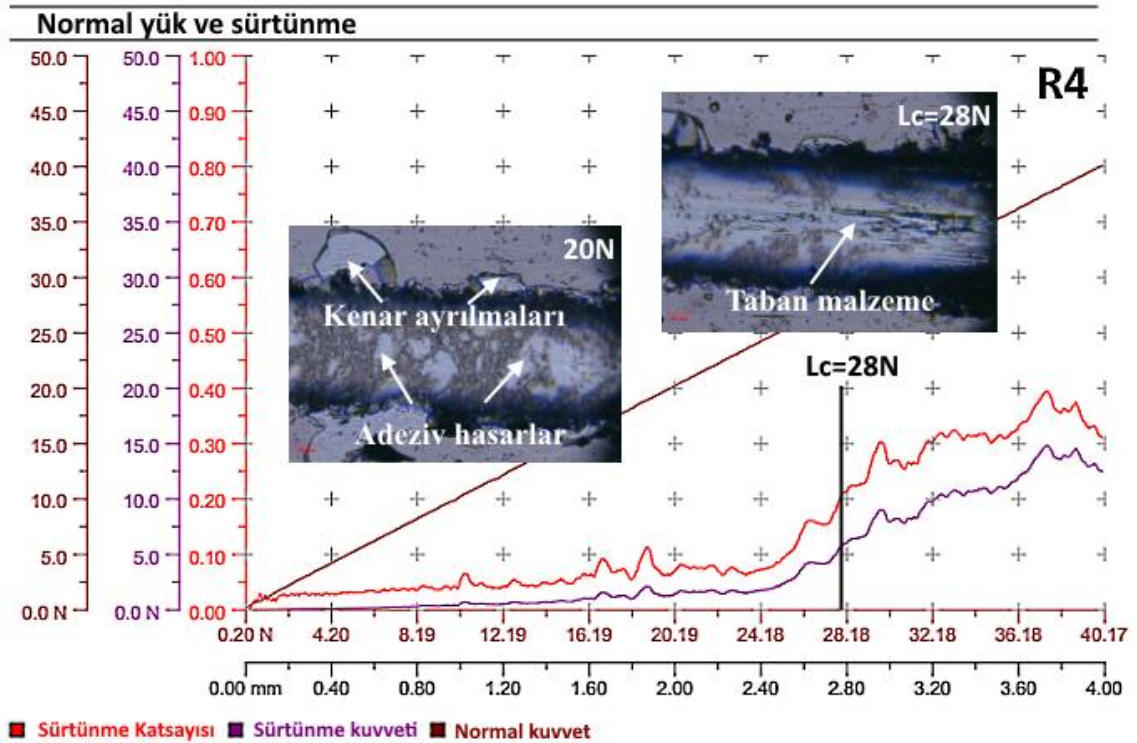
Şekil 39. R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbCuN filmden çizik testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-normal yük grafiği ve optik mikroskobu görüntüleri



Şekil 40. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbCuN filmden çizik testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri



Şekil 41. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbCuN filmde çizik testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri



Şekil 42. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbCuN filmde çizik testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri

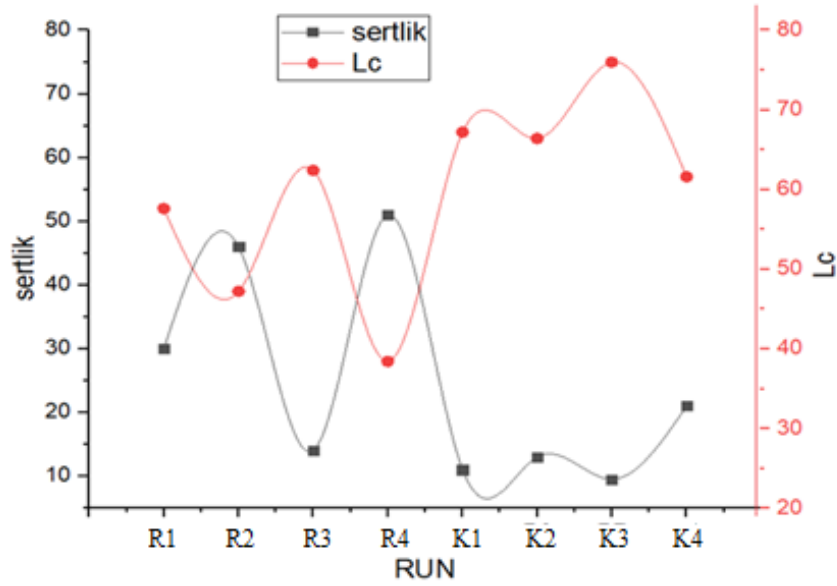
Tablo 10. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmler için çizik testi ile elde edilen kritik yük değerleri

	TiZrNbN				TiZrNbCuN			
Deney No	K1	K2	K3	K4	R1	R2	R3	R4
Kritik Yük, Lc (N)	64	60	75	57	52	39	58	28

Kaplamada adezyon hasarı, kaplamadaki bası gerilmesinin kritik bir değeri aştığında oluşur (Xie and Hawthorne 2001). Bununla birlikte, uygulanan normal yük sadece kaplamanın adeziv hasarına değil, aynı zamanda koheziv hasarına da neden olur (Xie and Hawthorne 2002). Ayrıca kaplamanın taban malzemeye yapışmasına rağmen meydana gelen enine çatlamlar gibi hasar meydana gelmektedir (Bull, 1997). Bu nedenle, çizik testi sırasında adezyon hasarından önce veya birlikte çeşitli adeziv olmayan mikro çatlaklar meydana gelebilir. Kaplama / taban malzeme adezyon değerlendirilmesi için çizik testi kullanılacaksa, adezyon ile ilgili hasar modları en önemlisidir. Hasar modlarına ek olarak kritik yük ayrıca test koşulları ve kaplama/tabana malzeme sistemi ile ilgili çeşitli parametrelerden de etkilenir. Test koşulları için, ölçümleri etkileyen yaygın faktörler arasında çizik hızı, yükleme hızı, batıcı uç yarıçapı bulunur; kaplama/tabana malzeme sistemi için ise, taban malzeme sertliği, kaplama kalınlığı, sürtünme katsayısı ve kaplamadaki artık gerilme önemlidir (Steinmann, 1987).

Taban malzeme bias voltajı ile adezyon değişimi, azalan H/E oranı ile açıklanabilir, bu da bias voltajın artmasıyla, kaplamaların elastik deformasyona direnme kabiliyetinin azalması anlamına gelir. Ayrıca, bu durum iyon bombardımanını artırarak iç gerilmelerin artmasına ve bunun sonucunda da artan kusurlar ile adezyonun azalmasına sebep olur (Quansheng *et al*, 2017).

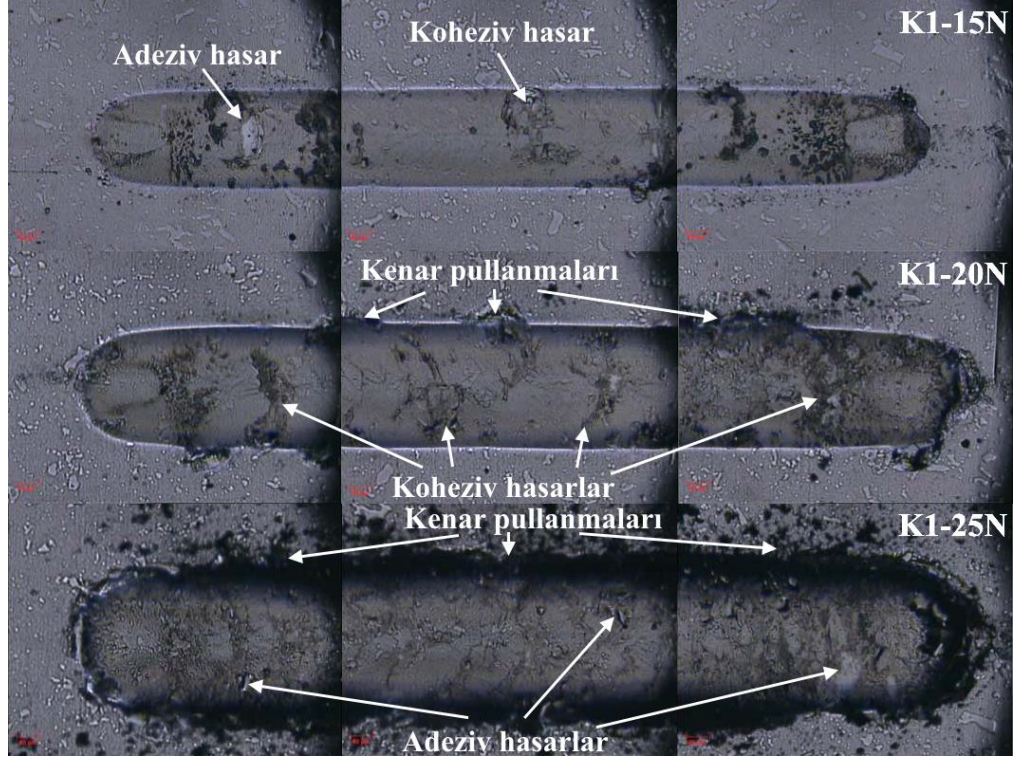
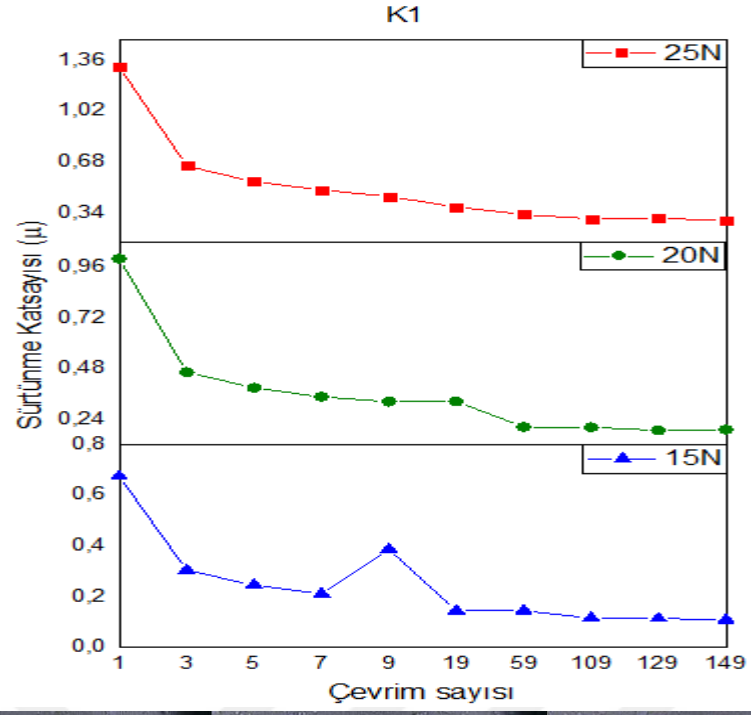
Bu çalışmada, TiZrNbN filmler için kritik yük değeri L_c 57-75N arasında değişirken, TiZrNbCuN filmler kritik yük (L_c) değerleri 28-58N arasında değişmektedir. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerde artan sertlikle birlikte adezyonun azaldığı görülmüştür. Sertlik ile adezyon ilişkisi Şekil 43'da açık bir şekilde görülmektedir. En yüksek kritik yük değeri (75N) en düşük sertliğe sahip olan K3 (10GPa) filminde elde edilirken, en düşük kritik yük (28N) en yüksek sertliğe sahip olan R4 (51GPa) filminde görülmektedir. Quansheng *et al*, (2017) benzer sonuçları rapor etmiştir.



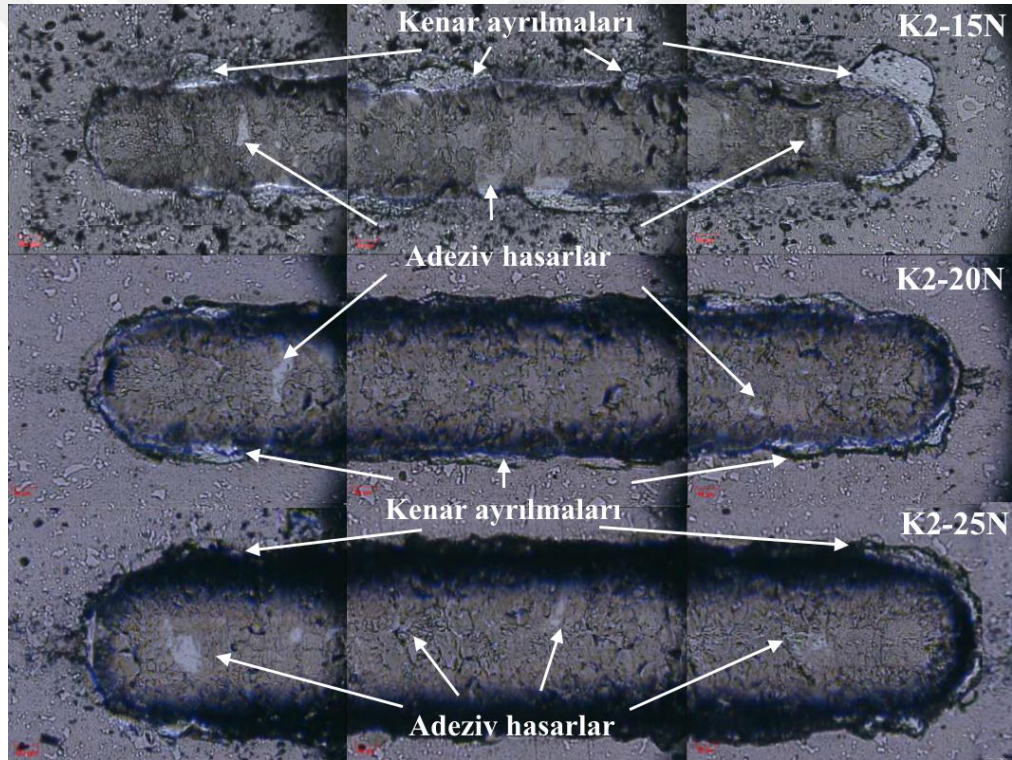
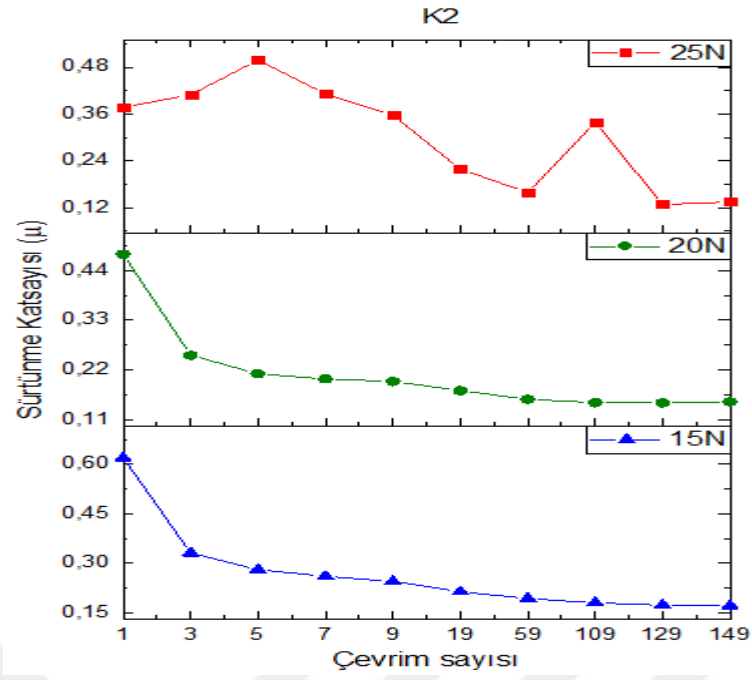
Şekil 43. Kritik yükün sertlik değeri ile değişimi

Multi-pass Scratch Deney Sonuçları

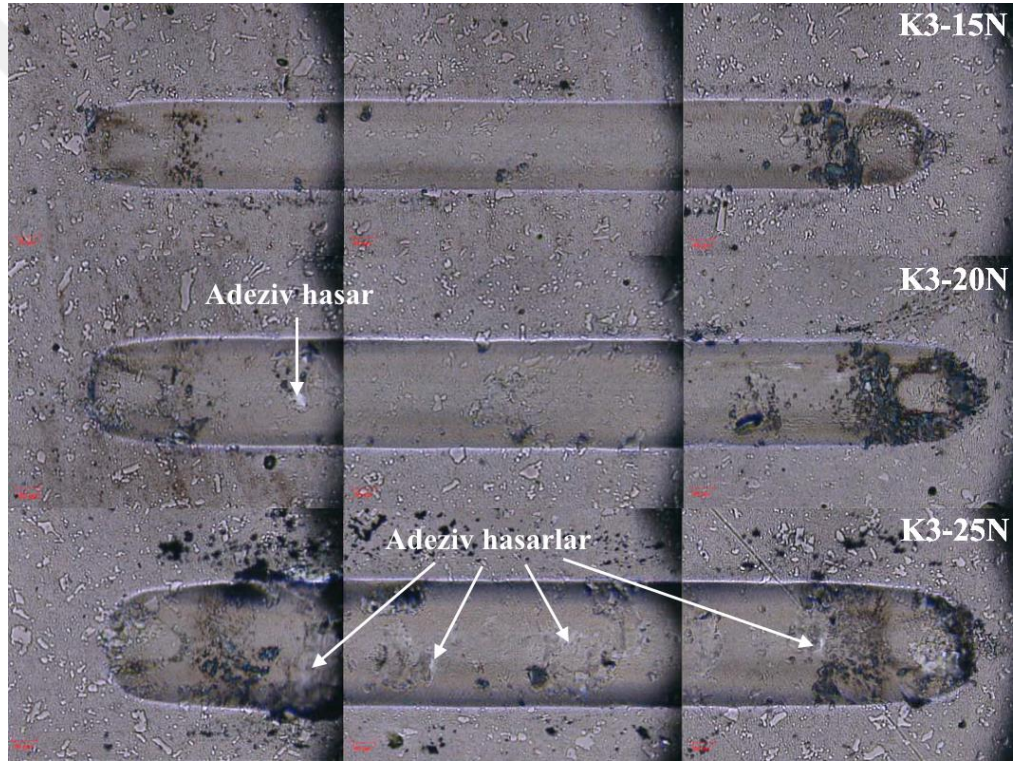
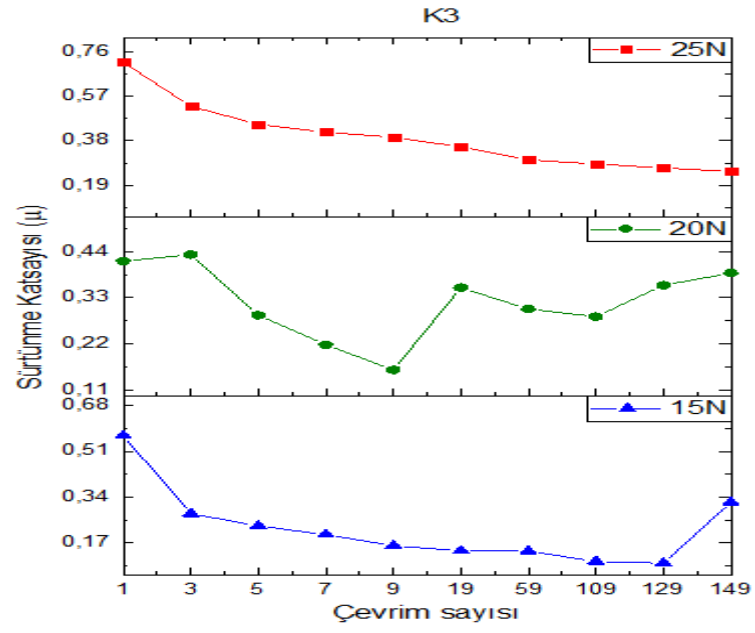
Pulsed-dc manyetik alanda sıçratma ile kaplanmış TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmler için yorulma testleri (multi-pass scratch) sonucu elde edilen sürtünme katsayısı-çevrim grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 44-51’de verilmiştir. Yorulma testleri; uç yarıçapı 200 μm olan küre Rockwell-C elmas uç kullanılarak 10 mm/dk kayma hızında ve 15N, 20N ve 25N yükler altında 5mm mesafede ölçülmüştür. Deney sırasında 1, 3, 5, 7, 9, 19, 59, 109, 129 ve 149 çevrimleri kullanılmıştır. En düşük değer R4 de elde edilirken en iyi yorulma karşı değerler K3 elde edilmiştir, bakır eklenmemiş kaplamalar daha iyi direnç gösterdiler.



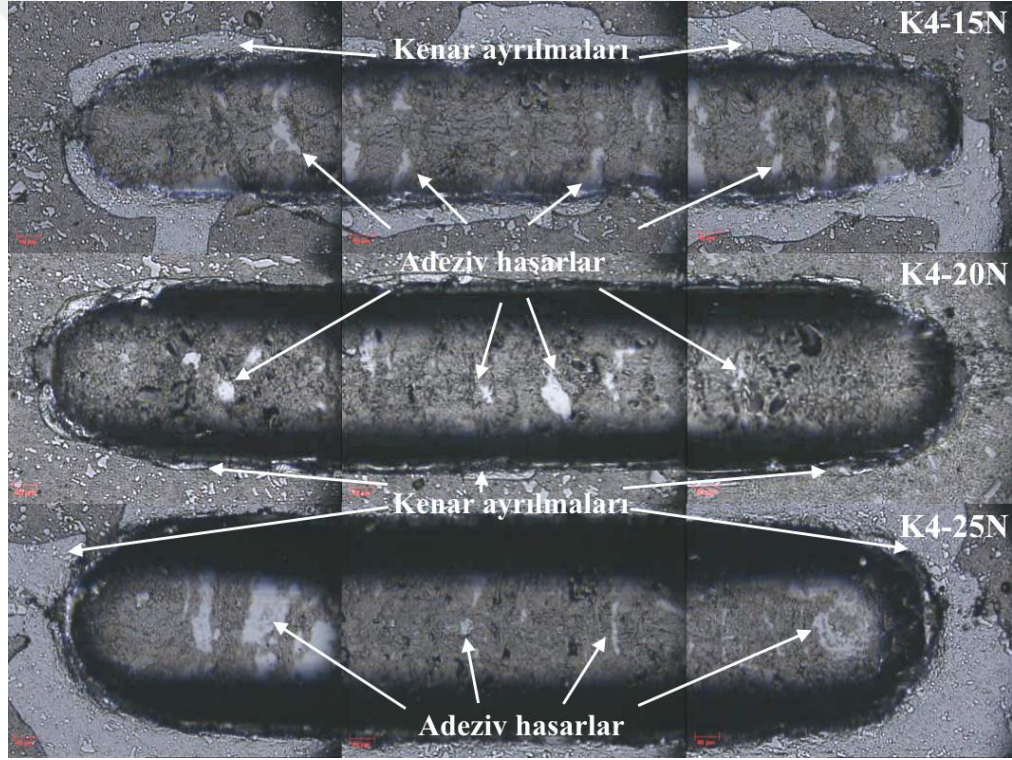
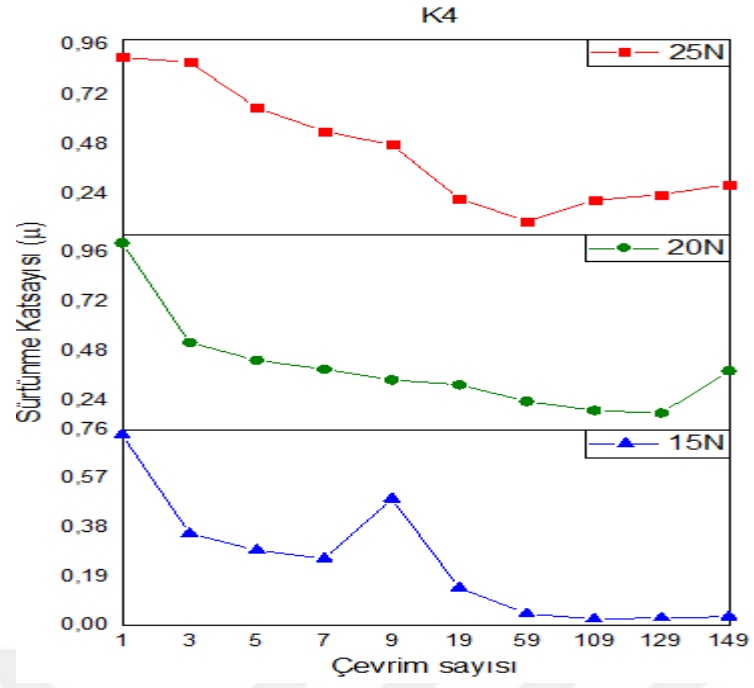
Şekil 44. K1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbN film için yorulma testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-çevrim grafiği ve ışık mikroskobu görüntüleri



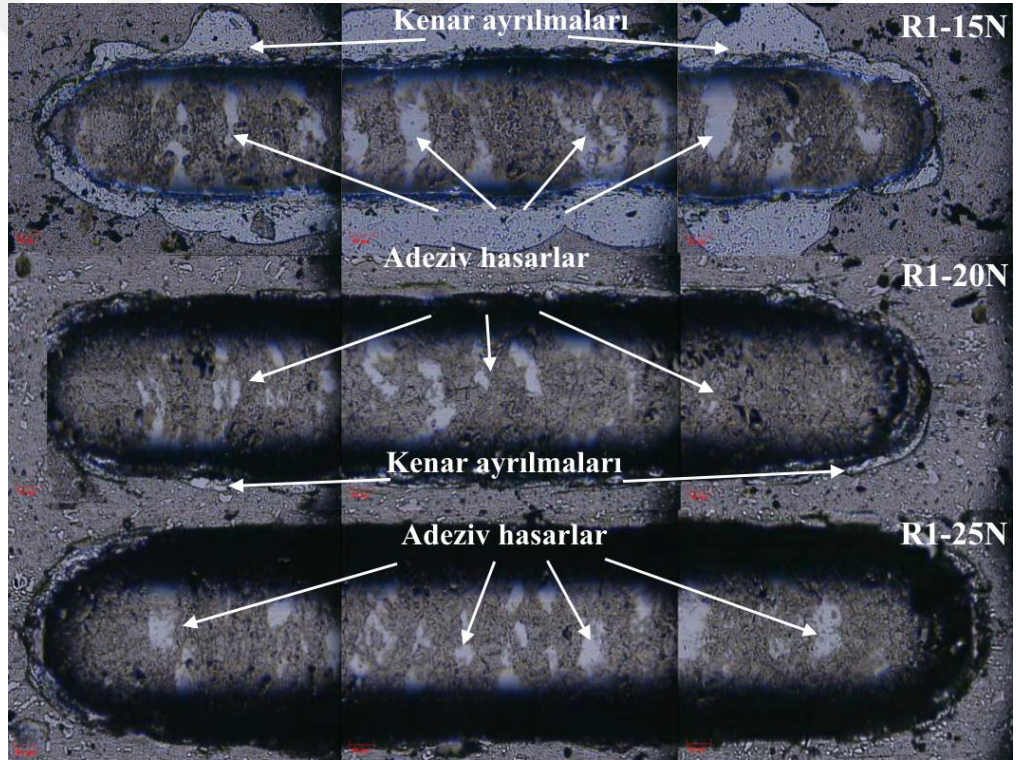
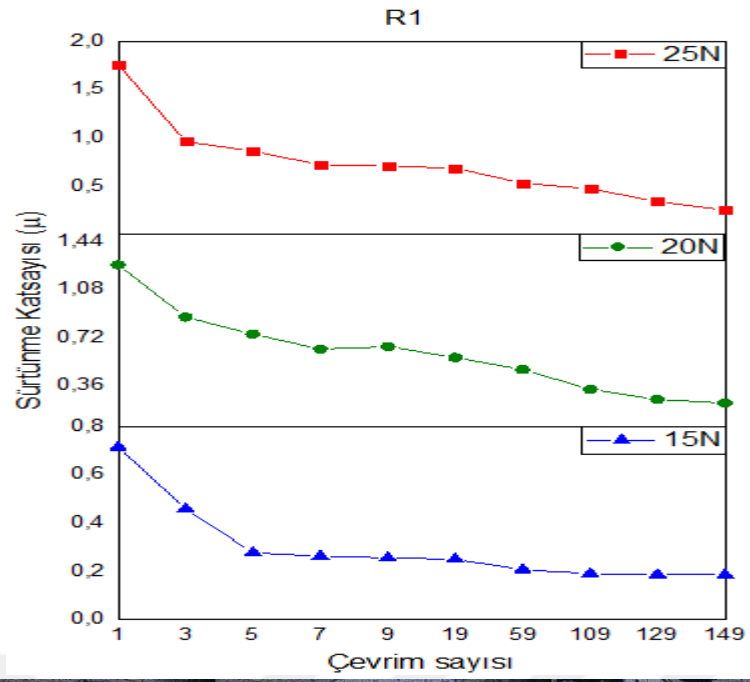
Şekil 45. K2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbN film için yorulma testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-çevrim grafiği ve ışık mikroskobu görüntüleri



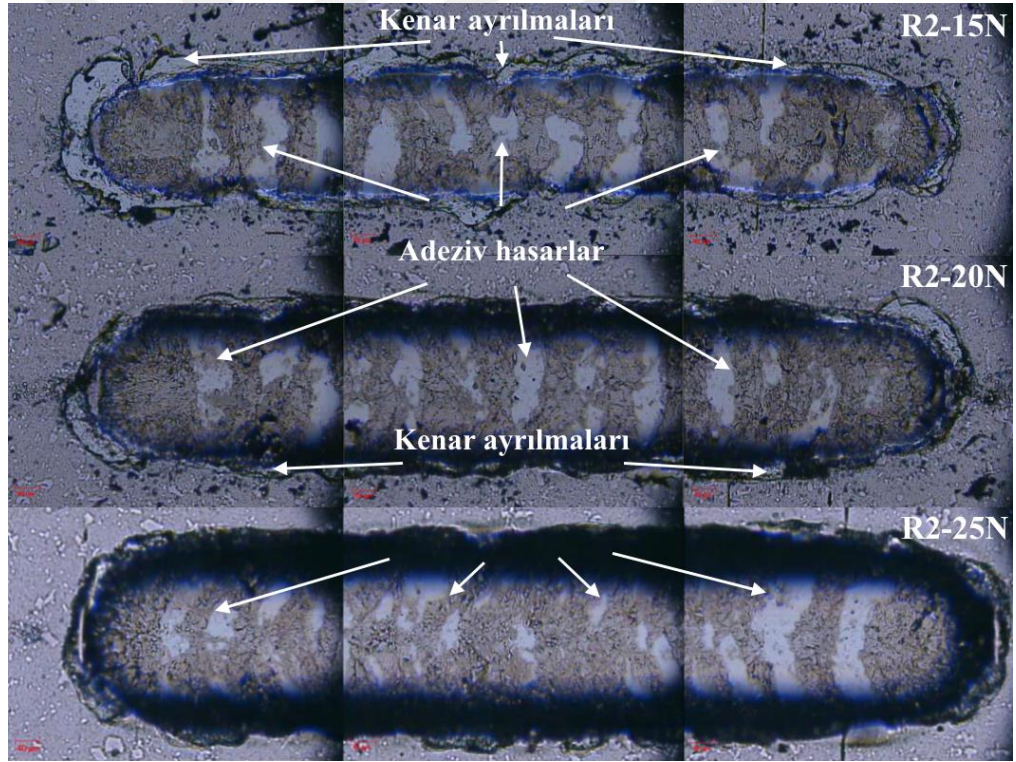
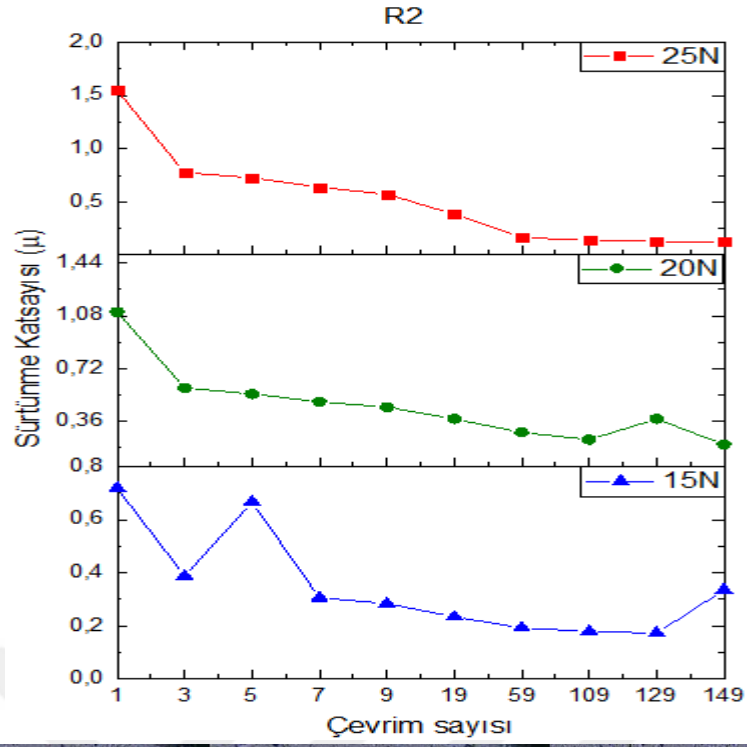
Şekil 46. K3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbN film için yorulma testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-çevrim grafiği ve ışık mikroskobu görüntüleri



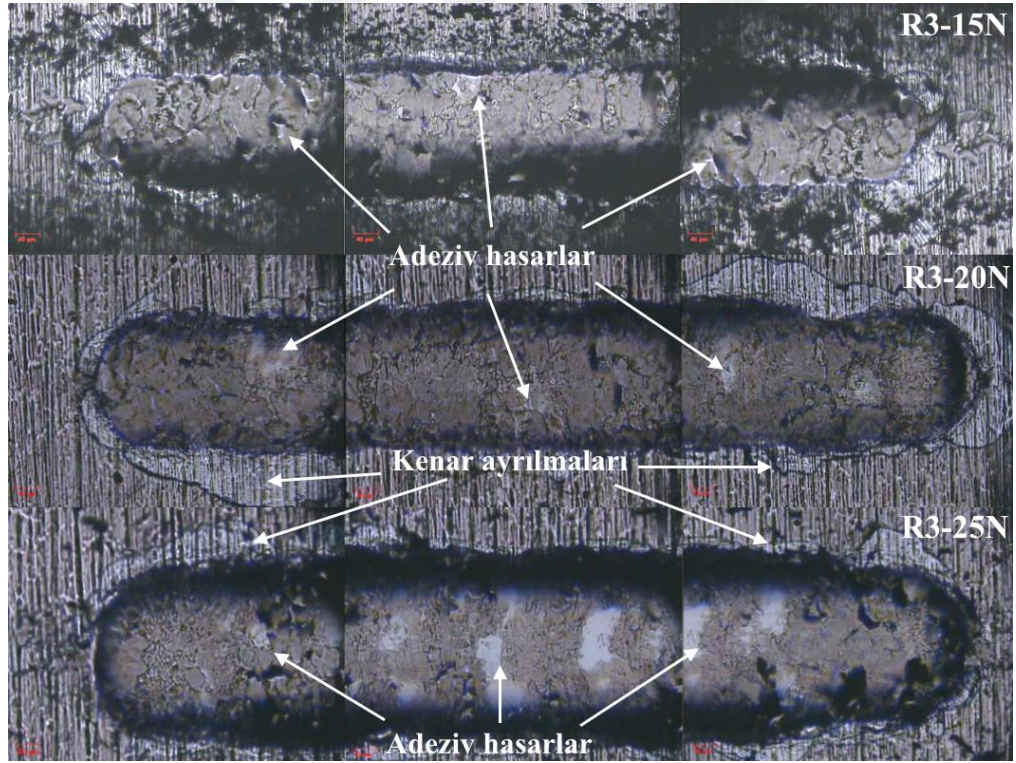
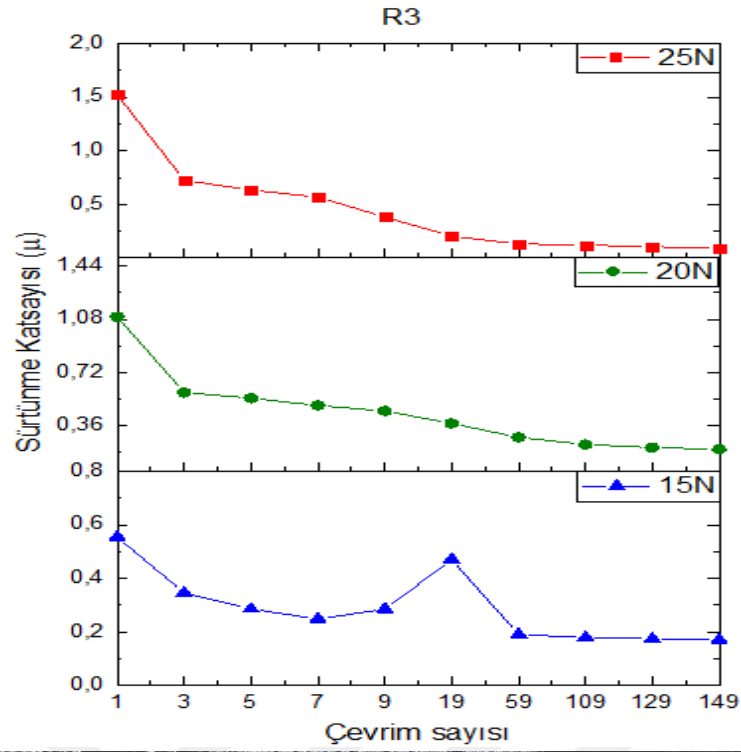
Şekil 47. K4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbN film için yorulma testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-çevrim grafiği ve ışık mikroskobu görüntüleri



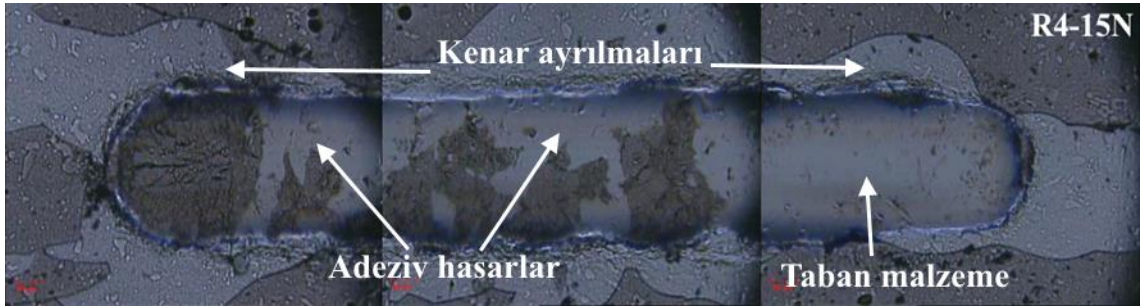
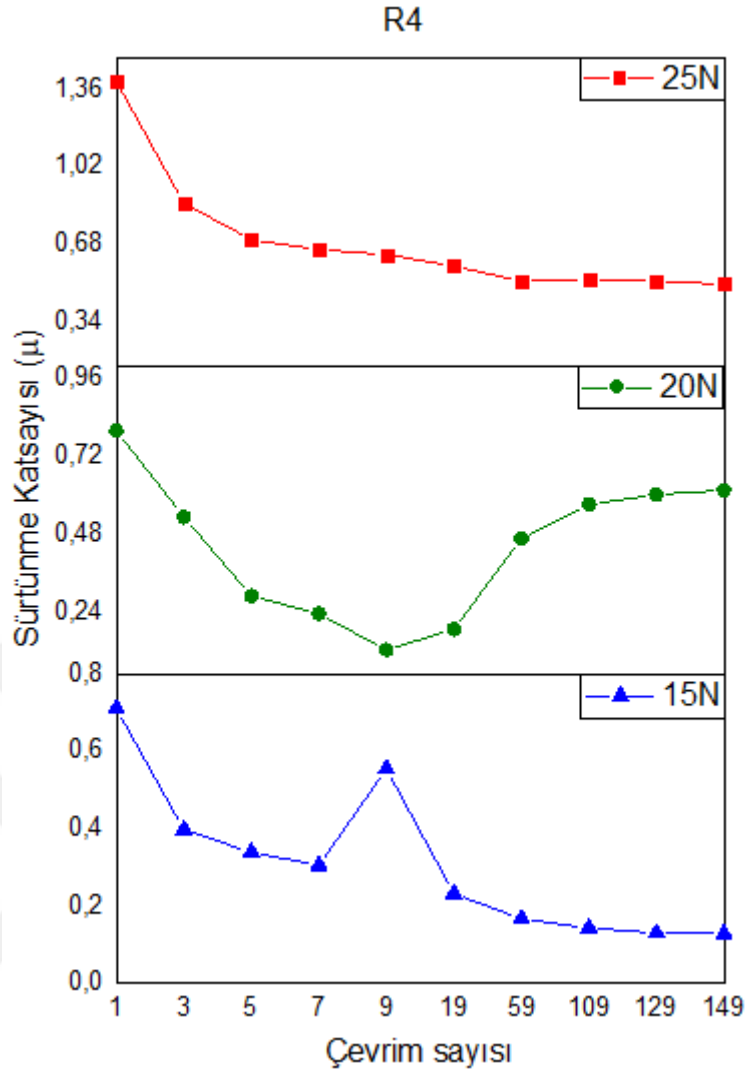
Şekil 48. R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbCuN film için yorulma testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-çevrim grafiği ve ışık mikroskobu görüntüleri



Şekil 49. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbCuN film için yorulma testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-çevrim grafiği ve ışık mikroskobu görüntüleri



Şekil 50. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbCuN film için yorulma testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-çevrim grafiği ve ışık mikroskobu görüntüleri



Şekil 51. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiZrNbCuN film için yorulma testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı-çevrim grafiği ve ışık mikroskobu görüntüleri

Testin başlangıcında, temas ve aşınma, yüksek yüzey pürüzlülüğü olan bölgelerde lokal olarak ortaya çıkar. Yüksek yüzey pürüzlülüğü olan yer, kayma sırasında plastik veya mikro parçalanma ile kolayca giderilebilir. Açıkta kalan parçacıklar daha sonra ya pasif bir tabakayı yeniden oluşturabilir ya da karşı yüzeye yapıştırıcı olarak bağlanabilir.

Bu durum, pasifleştirici tabakanın sürekli olarak çıkarılmasına ve yeniden şekillendirilmesine yol açar ve kaplanmış numunenin kademeli olarak kütle kaybına yol açar. Eşzamanlı olarak, yüzey morfolojisi aynı zamanda temas sırasında temas noktaları

bozulduğunda değişmektedir ve modifiye edilmiş tabakanın bozulması, sert tabakanın üç boyutlu aşındırıcı (third body abrasive) bileşenler olarak hareket ederek, abraziv aşınma potansiyelini oluşturmaktadır.

TiZrNbN ve TiZrNbN-Cu filmler, birinci döngüde daha yüksek katsayıya sahiptir ve daha sonra, kararlı duruma ulaşılan kadar kademeli olarak sürtünmede azalma meydana gelmektedir. Bu, ilk döngü sırasında, uca normal yük uygulandığı zaman, yüzey aşınma parçacıkları taşındığı için ucun ön tarafının oluşturduğu normal basınç tarafından açıklanmaktadır; Sonraki çizikler uygulandığında, sürtünme azalmaya devam eder ve nihayetinde sabit seviyeye ulaşır ve sonraki döngüler sadece “yarı plastik deformasyon” ile ilişkilendirilir. Seramiklerin deformasyonunun ağırlıklı olarak kayma hareketini oluşturduğunu ve kaynak dislokasyon kaymasından ziyade mikro-yapısal olarak lokalize ara yüzeysel kayma hatalarıdır (Kataria *et al*, 2010).

Film kalınlığı, nano çizik testindeki yorulma aşınmasını etkileyen önemli bir parametredir. Prensip, film kalınlığının iki karşıt etkisi olabilir: -1) alttaki taban malzeme daha sert olan daha kalın filmler daha fazla yük desteği sağlar ve bu nedenle genellikle filmin başarısızlık öncüsü olan taban malzeme deformasyonu başlangıcını geciktirir. TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerinde kaplama kalınlığı arttıkça (R3 ve K3) kaplamalar yorulma aşınmasına karşı daha iyi direnç göstermektedir. (Şekil 50 ve 46)

2) Yüksek kalınlığa sahip olan filmler R1(1,9 μm) ve K1(2,2 μm) daha yüksek oranda gerilmelere sahip olabilir ve daha kalın bir çatlak oluşturabilir ve deforme olduğunda (daha az kritik yük), depolanan elastik enerjiyi azaltmak için ayrılmanın itici gücü daha büyük olduğundan daha fazla delamine olabilir (Beake *et al*, 2013).

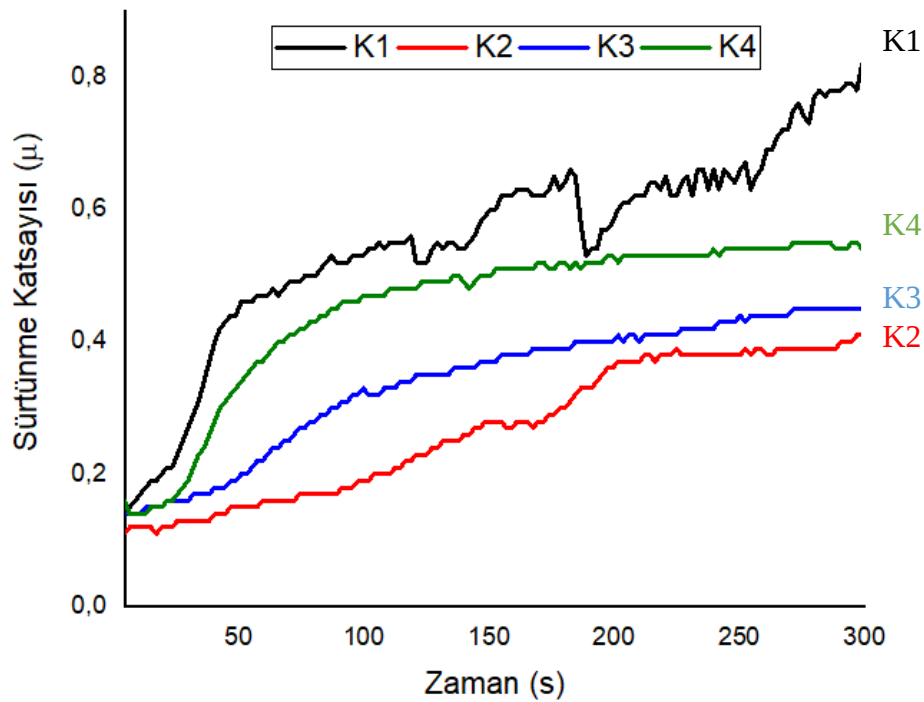
Genel olarak TiZrNbN ve TiZrNbCu kaplamaları scratch testinde daha iyi adezyon özelliklerine sahip olanlar, Multi-pass testinde daha düşük yorulma aşınması göstermektedirler R4 kaplaması aşınma oranı diğerleriyle karşılaştırdığında yüksek görünmektedir, kaplamanın iç gerilmesinin yüksek olduğundan kaynaklanabilir (Beake *et al*, 2013).

Aşınma Test Sonuçları

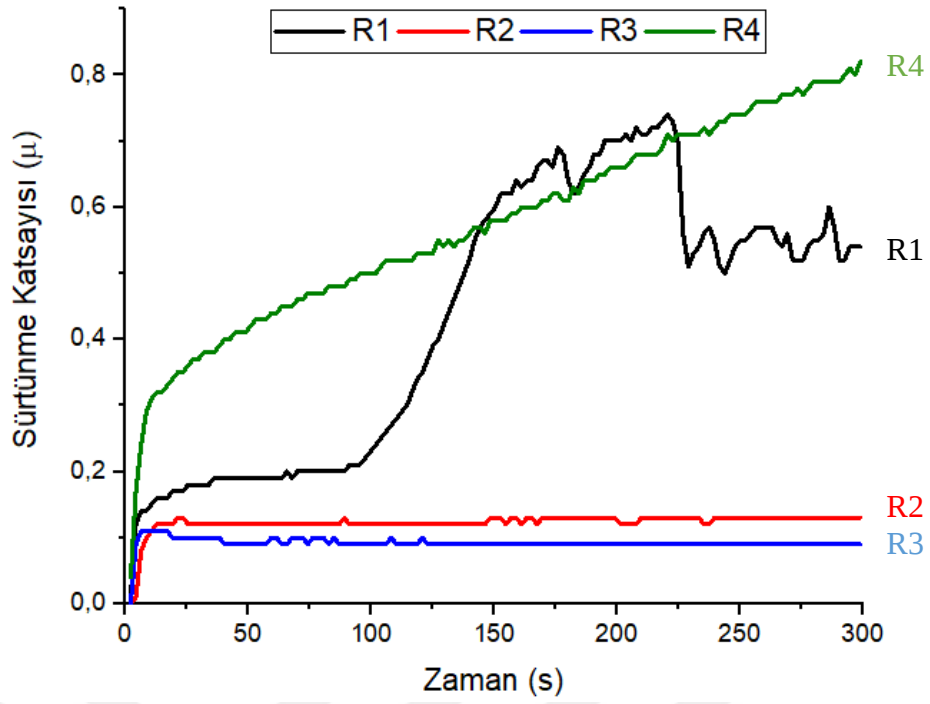
Pin on disk aşınma testleri sonucu; TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmler için elde edilen sürtünme katsayısı-zaman grafikleri sırasıyla Şekil 52 ve Şekil 53’de verilmiştir. CFUBMS tekniği ile M2 çelik taban malzemesi üzerine kaplanan TiZrNbN filmlerinin pin-on-disk test analizi sonucunda elde edilen sürtünme grafikleri incelendiğinde, düşük sürtünme katsayısına sahip TiZrNbN filmlerin, yüksek sürtünme katsayısına sahip TiZrNbN filmlerine göre daha kararlı bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmektedir. Yüksek sürtünme katsayısına sahip

filmlerde görülen bu kararsızlığın, aşınan film ile aşındırıcı yüzey bölgesinde transfer filmi meydana gelmemesine neden olan abrazif parçacıklardan kaynaklandığı öngörülmektedir (Şekil 54).

Bunun sonucunda da sürtünme eğrisinde kararsızlık ve sürtünme değerlerinde artış meydana gelmektedir. TiZrNbN filmlerin aşınmasına bakıldığında zaman (110) tercih edilen yönlendirilmiş baskın olan kaplamalarda daha düşük sürtünme katsayısı göstermektedir. (Biswas *et al*, 2018). (110) yönlendirilmesinin kolayca oksitlenir olmasıdır. Bunun nedeni oksit büyüme hızındaki bu farklılığın sebebinin, farklı tane yapılarının yüzey enerjisiyle ilişkili olduğu ileri sürülmüştür (Biswas *et al*, 2018). Titanyum nitrür kaplama durumunda da (111) yönlendirilmiş taneler daha yüksek oksidasyon direnci göstermiştir bunun nedeni (111) düzlemlerinin yoğunluğunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Bes *et al*, 2020). Bununla birlikte, (110) yönlendirilmiş kaplamaların K2 ve K3, (111) yönlendirilmiş kaplamalarından (K1 ve K4) daha düşük μ değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, (110) yönlendirilmiş kaplamalar üzerinde üretilen oksidin Magnéli ailesine ait olan $\text{TiZrNb}_n\text{O}_{2n-1}$ idi (Gardos, 2002), yani atomik kayma düzlemlere sahip olması ve dolayısıyla yağlayıcı olmasıdır.



Şekil 52. TiZrNbN filmler için sürtünme katsayısı-zaman grafiği



Şekil 53. TiZrNbCuN filmler için sürtünme katsayısı-zaman grafiği

TiZrNbCuN filmleri için bakır miktarı aşınmaya önemli derece etki etmektedir. Bakır miktarı düşük miktarda (at.% 0,53) olduğu zaman (R4), sürtünme katsayısı yüksek olmaktadır ($0,8\mu$) ve sert parçacıklar three body abrazyona sebep olarak aşınma oranı artmaktadır, bakır oranı orta (at.% 0,99- 7,5) seviyede olduğu halde (R2 ve R3) bakır soft bir metal olduğundan dolayı tane sınırlarında amorf yapı oluşturarak yağlayıcı özeliği göstererek sürtünme katsayısı düşürmektedir ve bakır oranı yüksek olan kaplamada (at.% 11) sürtünme yükselmektedir ve aşınma oranı kötü etki etmektedir, amorf yapının sayısının arttığından kaynaklanabilir. Elde edilen sonuçlar Ezirmik *et al* (2014) yapılan çalışma ile uyushmaktadır.

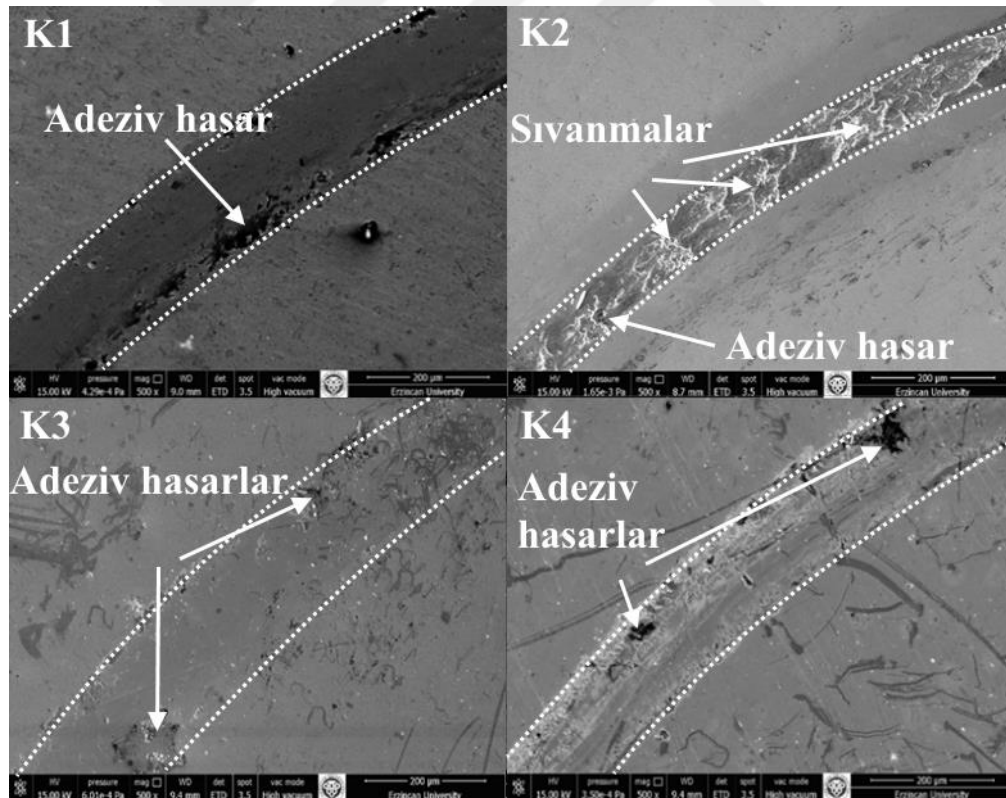
M2 çelik taban malzemesi üzerine kaplanan TiZrNbN ve TiZrNbCuN nanokompozit filmlerinin aşınma yüzey profillerinden yararlanarak hesaplanan yaklaşık aşınma oranı değerleri Tablo 11'te verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde, elde edilen aşınma oranı değerlerinin sürtünme katsayısı değerleri ile paralel olduğu açıkça görülmektedir. Şöyle ki yüksek sürtünme katsayısına sahip filmlerden yüksek aşınma oranı, düşük sürtünme katsayısına sahip filmlerden ise düşük aşınma oranı elde edilmiştir. Bu sonuç, Suh and Saka (1980), Holmberg *et al*, (2000), Fouvry and Kapsa (2001)'nin bulguları ile desteklenmektedir. Özellikle R2 ($2,2E-6 \text{ mm}^3/\text{Nm}$) TiZrNbCuN ve K2 şartları ($1,05E-5 \text{ mm}^3/\text{Nm}$) TiZrNbN'nda büyütülen filmlerde en düşük aşınma oranı elde edilmiştir. Düşük sürtünme katsayısına sahip filmlerde görülen kararlı sürtünme davranışı aşınma oranının düşmesine katkı sağlamıştır. Yüksek sürtünme katsayısına sahip filmlerde görülen kararsız

sürtünme davranışı ise, aşınan film ile pin arasında transfer film oluşumunu engelleyerek aşınma oranının artmasına sebep olmuştur.

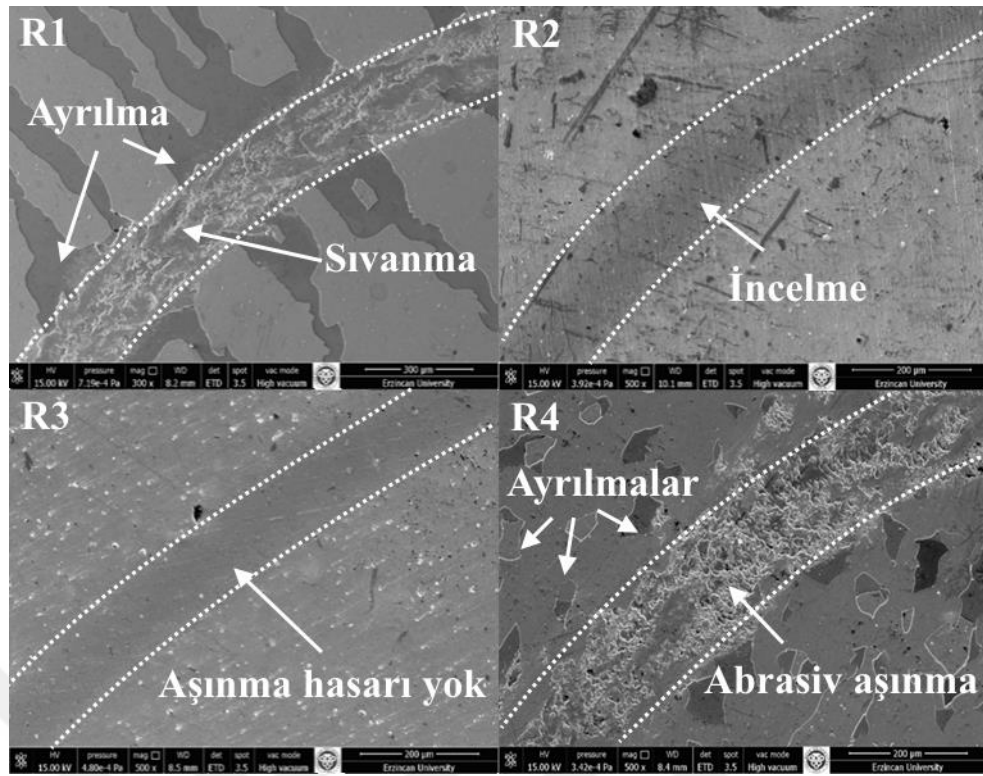
TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin aşınma izlerinin SEM görüntüleri Şekil 54 ve Şekil 55’de verilmiştir. Düşük sürtünme katsayısına sahip filmler ile yüksek sürtünme katsayısına sahip filmlere ait aşınma izleri kıyaslandığında, düşük sürtünme katsayısına sahip filmlerin aşınma izleri içerisindeki çok küçük debrilerin gömülme (embedding), sıkışma (entrapping) ve gizlenme (hiding) mekanizmaları dahilinde aşınan film ile aşındırıcı yüzey arasında transfer filmi oluşumuna olumlu katkı sağladığı öngörülmektedir. Yüksek sürtünme katsayısına sahip filmlerde ise aşınma izi içerisinde gevrek davranış gösteren çatlaklar ve pullanmalar (spalling) gözlemlenmektedir.

Tablo 11. Sürtünme katsayısı ve Aşınma değerleri

Run	K1	K2	K3	K4	R1	R2	R3	R4
Sürtünme katsayısı	0,52	0,26	0,33	0,45	0,43	0,12	0,09	0,57
Aşınma oranı (mm ³ /Nm)	9.64E-5	1,05E-5	1,93E-5	7,33E-5	6,74E-5	2,2E-6	4,38E-6	9,87E-5



Şekil 54. TiZrNbN filmlerin aşınma izlerinin SEM görüntüleri



Şekil 55. TiZrNbCuN filmlerin aşınma izlerinin SEM görüntüleri

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Sonuçlar

Mikro Yapı Test Sonuçları

- Yapılan mikro yapı analizlerine en yüksek kaplama kalınlığı R1 kaplama parametrelerinde 2.271 μm , en düşük kaplama kalınlığı ise R1 kaplama parametrelerinde 1.468 μm olarak elde edilmiştir.
- R2 R4, K2 ve K4 kaplama parametrelerinde elde edilen filmlerin yoğun bir yapı sergilerken, R1, R3, K1 ve K3 kaplama parametrelerinde elde edilen filmlerin hem yoğun hem de kolonsal bir yapı sergilediği görülmüştür.
- Taban malzeme negatif geriliminin yüksek olması TiZrNbCuN filmlerin kalınlığını düşmesine sebep olan bir parametre olarak görülürken, düşük taban malzeme geriliminde (-50V) R1’de en Yüksek kalınlık (2,271 μm), büyük taban malzeme geriliminde (-80V) K4’de en düşük kalınlık (1,4 μm) değeri elde edilmiştir.

XRD Sonuçları

- TiZrNbN ve TiZrNbCuN, (111) yüzey merkezli kübik (YMK)ve (110) ve (200) hacim merkezli kübik yönlenmeleri tüm deney şartlarında gözlenmiştir.
- TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmleri için elde edilen tane boyutları değerleri bakıldığı zaman taban malzeme gerilmesinin artması ile tane boyutu düşmektedir.
- Ayrıca TiZrNbCuN bakır eklenmesi sonucu tane sınırlarında amorf yapı oluşturarak tanelerin büyümesini engellemektedir.

EDS Analiz Sonuçları

- Yapılan EDS analizleri sonucu R4 kaplama parametrelerinde büyütülen TiZrNbCuN filmlerin en düşük at.%Cu oranına (at.%0,53) ve R1 kaplama parametrelerinde büyütülen filmlerin en büyük at.%Cu oranına (at.%11,2) sahip olduğu görülmüştür.
- TiZrNbN filmlerde kaplama içinde yer alan azot miktarı filmlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerini etkilemektedir. Azot oranının artması TiZrNbN filmlerin sertliklerinin yükselmesi ve dolayısıyla aşınma oranının da azalmasına neden olur. TiZrNbN kaplamalarına yapılan EDS analiz sonuçlarına göre K3 kaplama parametrelerinde elde edilen at.%N oranının minimum (at.% 33,72) ve K4 kaplama parametrelerinde elde edilen at.%N oranının maksimum (at.%39,70) olduğu görülmektedir.

Mikrosertlik Test Sonuçları

- Taban malzeme M2 sertliği Büyütülen TiZrNbCuN filmlerden mikrosertlik deneyleri sonucu en yüksek sertlik, en düşük tane boyutuna (13nm) sahip olan kaplamada R4 (51GPa)de elde edilirken Orta ve yüksek bakır içeriklerinde ise TiZrNbN-Cu yapısında yumuşak fazın mekanik özellikleri bozmasına bağlı olarak sertlik değerlerinde de azalama gözlenmektedir. En yüksek bakır içeriğine sahip olan TiZrNbN-Cu kaplamada sertlik değeri 14GPa kadar düşmüştür.
- TiZrNbN kaplamalarında en yüksek sertlik, en düşük tane boyutuna (20nm) sahip olan kaplamada K4 (21GPa)de elde edilirken düşük sertlik en büyük tane boyutuna (45nm) sahip olan kaplamada K3 (11GPa) elde edildi.

Çizik Test Sonuçları

- Çizik test sonuçlarına göre en düşük sertliğe (10GPa) sahip olan K3 kaplama parametrelerinde büyütülen filmlerin en yüksek kritik yük (75N) değerine sahip olurken, en yüksek sertliğe (51GPa) sahip K4 kaplama parametrelerinde büyütülen TiTaBN filmlerin en düşük kritik yük (28N) değerine sahip olduğu görülmüştür. Filmlerin sertliğinin azalmasına ve böylece taban malzeme ile TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerde kaplama arasındaki arayüzey gerilim farkının azalmasına yol açarak adezyonunun artmasına sebep olmuştur.
- Film kalınlığı arttığında, aynı plastik deformasyonu elde etmek için daha büyük bir yük gereklidir ve kritik yükün taban malzeme deformasyon derecesi ile belirlendiği varsayılırsa, kritik yük Film kalınlığı ile artmaktadır.

Multi-Pass test

- TiZrNbN ve TiZrNbN-Cu filmleri için, birinci döngüde daha yüksek sürtünme katsayısına sahiptir ve daha sonra, kararlı duruma ulaşılan kadar kademeli olarak azalır. Bu, ilk döngü sırasında, uca normal yükün uygulandığı zaman, yüzey sürülürken, debritletlerin taşındığı için ucun ön tarafının oluşturduğu normal basınç tarafından açıklanmaktadır.
- Film kalınlığı, nano çizik testindeki aşınmayı etkileyen önemli bir parametredir. TiZrNbNve TiZrNbCuN filmlerinde kaplama kalınlığı artıkça (R3 ve K3) kaplamalar yorulma aşınmasına karşı daha iyi direnç göstermektedir.

Tribo-Test Sonuçları

- Farklı proses parametreleri ile büyütülen TiZrNbN ve TiZrNbCuN kaplamaların tribolojik özellikleri pin on disk yöntemi ile araştırılmıştır. Elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin TiZrNbN kaplamaları için 0,4- 0,8 arasında değişirken, TiZrNbNCu kaplamaları için 0,1-0,8 arasında değiştiği görülmüştür.
- Yüksek sürtünme katsayısı sahip olan kaplamalarda, aşınma izi içerisinde gevrek davranış gösteren çatlaklar ve pullanmalar (spalling) gözlemlenmektedir.
- TiZrNbN kaplama parametrelerinde büyütülen filmleri için en düşük aşınma oranı ($1,05E-5 \text{ mm}^3/\text{Nm}$,) değerlerine sahipken, en yüksek aşınma oranı ($9,64E-05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$) değerleri sergilemiştir. TiZrNbCuN parametrelerinde büyütülen filmleri için en düşük aşınma oranı ($2,20E-06 \text{ mm}^3/\text{Nm}$,) değerlerine sahipken, en yüksek aşınma oranı ($9,87 E-05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$) değerleri sergilemiştir.
- R2 TiZrNbNCu parametrelerinde sentezlenen filmler en iyi aşınma direncini sergilemiştir.

Öneriler

Dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile kaplanmış TiZrNbN ve TiZrNbCuN nanokompozit filmlerin düşük sürtünme katsayısına ve yüksek sertlikleri birlikte sahip olduğundan kuru kesme işlemlerinde sıvı yağlayıcı kullanımını ortadan kaldırılabilmesi için endüstride bu filmler özellikle yüksek sertlik istenen kesici takımlarda kullanılabilir. Fakat sertliğin yükselmesinden dolayı adezyonu azaltması sebebiyle öncelikle TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmlerin adezyonunun iyileştirilmesi (ara tabaka kalınlığını değiştirmek, ara tabaka Ti yerine Cr kullanmak, taban malzeme yüzeyinin optimizasyonu, vb.) gerekmektedir. Aşınma deneyleri kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ ortamları içinde yapılarak bu filmlerin en iyi aşınmayı hangi ortamlarda sağlayacağı belirlenerek, katı yağlayıcı olarak kullanılabilecek uygulama alanına yönelik öngörude bulunmak mümkün olacaktır. Ayrıca TiZrNbN ve TiZrNbCuN filmler yüksek ergime derecesine sahip olduğundan yüksek sıcaklık ortamında tribo-testler yapılarak bu filmlerin aşınma özellikleri ve çalışma şartları tespit edilebilir.

KAYNAKLAR

- Arnell, R. and Kelly, P., 1999. Recent advances in magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 112, 170-176.
- Audronis, M O Jimenez, A Leyland, 2010. The morphology and structure of PVD ZrN–Cu thin films, *J. Phys Appl. Phys*, New York, 42, 92-126.
- Al Mamun. A, Farha A.A, 2015. Nanoindentation study of niobium nitride thin films on niobium fabricated by reactive pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, 124, 48–55.
- Aouadi S.M., D.P. Singh, D.S. Stone, 2010. Adaptive VN/Ag nanocomposite coatings with lubricious behavior from 25 to 1000 C, *Acta Materialia*, 58, 5326–5331.
- Aitchison, L., 1960. *A History of Metals*. Interscience Publishers, New York 2,351 USA.
- Azarenkov, N.A., Sobol, O.V., 2012. Materials Science Aspects of Nonequilibrium State of Modified Surfaces: Monograph, *Journal of the Physical Society*, 54, 689-695.
- Bae H. J., Lee C. M. and Hwang S. K, 1998. Effects of Processing Variables on the Mechanical Properties of Multilayer Coatings of TiN/ZrN on a High-Speed Tool-Steel Substrates *Journal of the Korean Physical Society*, 67, 689-695.
- Barna. P, and Adamik, M., 1998; Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films*, 317, 27-33.
- Bautista Y, Gonzales J, Gilabert J, Ibanez M J, Sanz. V, 2011. Correlation between the wear resistance, and the scratch resistance, for nanocomposite coatings, *Progress in Organic Coatings*, 70, 178–85.
- Beake B. Harris A. Liskiewicz, T. 2013. A review of recent progress in nano-scratch testing. *Liskiewicz, tribology-Materials* 7, 1751-5831.
- Braica V., Balaceanu M. 2012. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 102, 197-205.
- Brauer. G and Szyszka, B. Vergöhl, M. Bandorf, R., 2010. Magnetron sputtering, *Milestones of 30 years*, *Vacuum*, 84, 1354-1359.
- Bell, T., 1990. Surface engineering, past, present and future. *Surface Engineering*, Vol. 6, No. 1, International Center for Scientific and Technical Information, 630, USSR, Moscow.
- Berger, M. Karlsson, L. Larsson, M. Hogmark, S., 2001. Low stress TiB₂ coatings with improved tribological properties. *Thin Solid Films*, 401, 179-186.
- Bes R., Gavarini S. Douillard T., 2012. Influence of crystallographic orientation on the early stages of oxidation of polycrystalline titanium nitride. *Journal Nuclear. Material*. 427, 415–417.
- Bhushan, B. and Gupta, B.K., 1991. *Handbook of tribology: materials, coatings, and surface treatments*. University of California, Los Angeles California, Noyes Publications.
- Bhushan, B., 2005. *Nanotribology and Nanomechanics An Introduction*. Springer, 1148, New York USA.
- Bhushan, B., 2008. *Nanotribology, nanomechanics and nanomaterials characterization*, *Philosophical Transactions. R. Soc*, 366, 1351-1381.
- Biswas B, Purandare, Y. Khan, I. Hovsepian, P., 2018. Effect of substrate bias voltage on defect generation and their influence on corrosion and tribological properties of HIPIMS deposited CrN/NbN coatings, *Surface & Coatings Technology*, 344, 383–393.
- Bowden, F. Tabor, D. 1950. *Friction and lubrication of solids*. Elsevier, 350, Oxford: Clarendon Press UK.
- Bunshah, R. Schramm, R.J., Movchan, R.N.B, Borodin, V.P., 1977. *Structure and properties*

- of refractory compounds deposited by direct evaporation, *Thin Solid Films*, 40, 169-182.
- Bunshah, R. and Deshpandey, C., 1989. *Hard Coatings*. Vacuum, London, UK, 30, 945-955.
- Bunshah, R.F., 1994. *Handbook of Deposition Technologies for Films And Coatings, Properties and Applications*, University of California, 888, California, Noyes Publications, USA.
- Bunshah, R., 2001. *Handbook of hard coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications*, University of California, Los Angeles California, 550, Noyes Publications.
- Burakowskia.T and Wierzchon.T, 1999. *Surface engineering of metals: Principles, equipment, and Technologies*. CRC Press LLC, 592, Florida USA.
- Burakowski, T., 1990. *Metal surface engineering- status and perspectives of development*. Series: Scientific-technical progress in machine-building. Edition 20. Publications of International Center for Scientific and Technical Information, 630, USSR, Moscow.
- Burakowski, T., Rolinski, E., and Wierzchon, T., 1992. *Metal surface engineering*. Warsaw University of Technology Publications, 532, Warsaw.
- Burakowski, T., 1993. A word about surface engineering, *Metaloznawstwo, Obróbka Ciepłna, Inżynieria Powierzchni (Metallurgy, Heat Treatment, Surface Engineering)*, 123, Poland.
- Burakowski.T and Wierzchon.T., 1998. *Surface Engineering of Metals, principles, Equipment, Technologies*. CRCpress, 343, USA.
- Burakowski,T.,1996. *Surface Engineering yesterday, today and tomorrow* CRCpress, 311, USA.
- Bull, S. And Jones A., 1996. *Multilayer coatings for improvement performance, surface Engineering and Technology*, 64, 173-184.
- Bull, S. 1997. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. *Tribology. International*. 30, 491–498.
- Bull, S. and Rickerby D., 1989. Multi-Pass Scratch Testing As A Model For Abrasive Wear. *Thin Solid Films*, 181,45-553.
- Caberara, G., Caicedo, J.C., Amaya, C., Yate, L., Munoz Saldana, J. and Prieto, P., 2010. Enhancement of mechanical and tribological properties in AISI D3 steel substrates by using a non-isostructural CrN/AlN multilayer coating. *Materials Chemistry and Physics*, 125, 576–586.
- Cabibbo M, Deodati P, Libardi S, Molinari A, Montanari R, Ucciardello N., 2009. Damping of FeMo alloys obtained from SPS sintering of nanostructured powders, *Materials Science Forum*, 604, 203–11.
- Caicedo J.C. G. Zambrano, W., 2011. Aporador Mechanical and electrochemical characterization of vanadium nitride (VN) thin films, *Surface Science* 258 312–320.
- Cooke, M., 1985. A Review of LPCVD Metallization for Semiconductor Devices Invited Review, *Vacuum*,5, 35- 67.
- Chen Xiao, Yeting Xi, Jie Meng, 2016. Effects of substrate bias voltage on mechanical properties andtribological behaviors of RF sputtered multilayer TiN/CrAlN films, *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 210-217.
- Chou Wen-Jun, Yu Ge-Ping, Jia-Hong Huang, 2002. Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates, *Surface and Coatings Technology* 149, 7–13
- Chu, K. Shum, P. Shen, Y., 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*, 131, 62-71.
- Craig, S. Harding, G., 1981. Effects of argon pressure on the structure and properties of dc planar-magnetron-sputtered metal and semiconductor films with implications for solar energy applications, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 19, 821- 833.

- Del Giudice a L., Adjam S. 2016. NbTiN thin films deposited by hybrid HiPIMS/DC magnetron co-sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 365, 99–106.
- Efeoglu, I. Arnell ,R.D. Tinson S.F., 1993. The mechanical and tribological properties oftitanium nitride coatings formed in a four magnetron closed-field sputtering system, *surface and coating technologi*, 57,61-69.
- Efeoglu, I. and Arnell, R.; 2000. Multi-pass sub-critical load testing of titanium nitride coatings. *Thin Solid Films*, 377 346-353.
- Ezirmik, K. V. Rouhi S., 2014. Nanoindentation study of niobium nitride thin films on niobium fabricated by reactive pulsed laser deposition, *Surface and Coatings Technology*, 179-185.
- Feng Huang, Fangfang Ge, Ping Zhu, 2013. Superhard V-Si-N coatings (> 50 GPa) with the cell-like nanostructure prepared by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 232, 600-605.
- Feng. LIU, Yuedong. M, Ren Zh., 2008. Microstructure, Hardness and Corrosion Resistance of ZrN Films Prepared by Inductively Coupled Plasma Enhanced RF Magnetron Sputtering, *Plasma Science and Technology*, 10, 21-29.
- Fouvry,S. and Kapsa, Ph., 2001. Elastic-plastic shakedown analysis of fretting wear,*Wear*, 247, 41-54.
- Fuxing, Y. Xu. S., 2018. Nanoindentation response analysis of TiN-Cu coating deposited by magnetron sputtering *Progress in Natural Science, Materials International*, 57,61-69.
- Gardos, M., 2000. Magnéli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides. Part I. Tribological behavior of single-crystal and polycrystalline rutile (TiO_{2n-1}). *Tribology Letter*, 8, 65–78.
- Gil A., 2017. *Growth and Transport in Nanostructured Materials*.128, Springer Briefs in Materials, Evanston, USA.
- Guruvenket, S., Li, D., Klemberg-Sapieha, J.E., Martinu, L. and Szpunar, J., 2008. Mechanical and tribological properties of duplex treated TiN, nc-TiN/a-SiNx and nc-TiCN/a-SiCN coatings deposited on 410 low alloy stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 203, 2905-2911.
- Guruz, M.U., Dravid, V.P., Chung, Y.W., 2002. Synthesis and characterization of single and multilayer boron nitride and boron carbide thin films grown by magnetron sputtering of boron carbide. *Thin Solid Films*, 414, 129-135.
- Halling, J., 1978. *Principles of Tribology*-Macmillan Education. The Macmillan Press Ltd, 401, London Uk.
- Heavens, O., 1950. Some factors influencing the adhesion of films produced by vacuum evaporation. *Journal de Physique et le Radium*, 11, 355-360.
- Holmberg, K.Ronkainen, H. Matthews, A. 1993. Coatings tribology: a concept, critical aspects and future directions *Thin films in tribology*. Amsterdam: Elsevier,.73, 399–407.
- Holmberg.k and Matthews.A. 1994. *Coatings Tribology- Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier Tribology series 28, Elsevier science B.V, 442, Netherlands.
- Holmberg, K., Erdemir A, 2017. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction*, 115, 263–284.
- Holmberg, K., Ronkainen H., and Matthews, A., 2000. Tribology of thin coatings, *Ceramics International*, 26, 787-795.
- Hosson, J.T. and Cavaleiro, A 2006. *Nanostructured Coat ings (Nanostructure Science and Technology)*, 343, Springer Science Business Media, LLC.
- Huang Jia-Hong, Chi-Hsin Ho, Ge-Ping Yu, 2007. Effect of nitrogen flow rate on the structure and mechanical properties of ZrN thin films on Si (1 0 0) and stainless steel sabstrates, *Materials Chemistry and Physics*, 102, 31–38.

- Huang, J. Hao Y, Xing G., 2005. Effect of film thickness on the structure and properties of nanocrystalline ZrN thin films produced by ion plating, *Surface & Coatings Technology* 195, 204–213.
- Hyun S. Myung, Hyuk M. Lee, Leonid R. Shaginyan, Jeon G., 2003. Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings *Surface and Coatings Technology*, 163, 591–596.
- Jenkins, M., 2003. *Material in sports equipment.*, Woodhead Publishing, 164, Florida USA.
- Junxia Li, Huiqiao Zhang, Ailan Fan, Bin Tang, 2016. Tribological properties characterization of Ti/Cu/N Thin films prepared by DC magnetron sputtering on titanium alloy, *Surface and Coating Technology*, 294, 30-35.
- Kataria, S. Kumar N. Dash, S. Ramaseshan, R. Tyagi, K.; 2010. Evolution of deformation and friction during multimode scratch test on TiN coated D9 steel. *Surface and Coatings Technology*, 205, 922–927.
- Kelly P. , Abu-Zeidb. Arnella R. 1996. The deposition of aluminium oxide coatings by reactive unbalanced magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 14, 28-32.
- Kelly, P. and Arnell R., 1998. Development of a novel structure zone model relating to the closed-field unbalanced magnetron sputtering system, *Journal of Vacuum Science and Technology* 16, 28-58.
- Kelly, P.J., Arnell, R.D., 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56, 159-172.
- Kim S.K, Cha B.C, Yoo J.S. 2004. Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process, *Surface and Coatings Technology*, 265, 30–35.
- Kima. Soo, Ho. b, Hoon P, Kwang, H, L., 2009. Structure and mechanical properties of titanium nitride thin films grown by reactive pulsed laser deposition, *Journal of Ceramic Processing Research*, 10, 49-53.
- Kossowsky, R., and Singhal, S.C., 1984. *Surface Engineering: surface modification of materials*. Westinghouse R and D Center, Pittsburg, 602, USA.
- 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 and Coatings Technology*, 122, 290-29.
- Kusano E., Kitagawa M., Nanto H., 1998. Hardness enhancement by compositionally modulated structure of Ti/TiN multilayer films, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16, 1267-1272.
- Larsson Mats, Bromark Michael, Per Hedenqvist, 1995. Deposition and mechanical properties of multilayered PVD Ti-TiN coatings, *Surface and Coatings Technology*, 76, 202-205.
- Li, Z. Miyake, S. Kumagai, M., 2004. Hard nanocomposite Ti–Cu–N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 183, 62–68.
- Li, J. and Beres, W., 2007. Scratch Test For Coating/Substrate Systems A Literature Review. *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*, 46, 155-174.
- Lin, J. Mishra, B. Moore, J. Pinkas, M. 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, 588-593.
- Martinez, G. Shutthanandan V., Thevuthasan S., 2014. Effect of thickness on the structure, composition and properties of titanium nitride nano-coatings, *Ceramics International*, 40, 5757–5764.
- Martin P., 2010. *Handbook of Deposition Technologies for Films And Coatings*. 450, Elsevier Inc, Oxford, UK.
- Mattox D., 1998. *Handbook Of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 945, Noyes Publications, New Jersey, United States.
- Matthews, A. Leyland, A. Holmberg, K., 1998. Design aspects for advanced tribological surface coatings. *Surface and Coatings Technology*, 6, 100-101.

- Matthews A., Artley R., and Holiday P., 2005. the UK surface engineering industry, 620, Farnborough, NASURF.
- Min, Z. Meng, K. Feng, P., 2009. Structural and mechanical properties of compositionally gradient CrN_x coatings prepared by arc ion plating. *Applied Surface Science*, 255, 9200-9205.
- Monaghan, D. and Arnell, R.D., 1992. Novel PVD films by unbalanced magnetron sputtering. *Vacuum*, 43, 77-81.
- Morosanu, G., 1990. *Thin Films by Chemical Vapor Deposition*, Elsevier, 650, Oxford, UK.
- Musil, J. Valvoda, V. Kuzel, R. Cerny, R., 1990. Reactive sputtering of TiN films at large Substrateto target distances. *Surface Coating Technology*, 44, 25-69.
- Musil, 2000. Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology* 125, 322–330.
- Musil J, Vlcek J, 2001. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coating and their properties, *Surface and Coating Technology*, 142, 557–66.
- Musil, J. 2012. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness, *Surface & Coatings Technology* 207, 50-65.
- Musil, J P. Zeman, H. Hru.,1999. ZrN/Cu nanocomposite film a novel superhard material, *Surface and Coatings Technology* 120, 179-183.
- Musil, J. Zeman, P.,1999. Structure and microhardness of magnetron sputtered ZrCu and ZrCu-N films, *Vacuum*, 52, 269-275.
- Musil, J Baroch, P. 2008. *Plasma Surface Engineering Research and its Practical Applications*, 112, Research Signpost, Kerala.
- Musil, J. Daniel R, 2003. Structure and mechanical properties of magnetron sputtered Zr–Ti–Cu–N films, *Surface and Coatings Technology* 166, 243-253.
- Münz, W. D., 2003. Large-scale manufacturing of nanoscale multilayered hard coatings deposited by cathodic arc, unbalanced magnetron sputtering *MRS Bull*, 28, 173-179.
- Myung, H. S., Hyuk M, Lee, Leonid R. Shaginyan., 2003. Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, 163, 591-596.
- Ohring, M., 2002. *Academic Press, Materials Science of Thin Films*, 203, Second ed. Academic Press, New York.
- Olaya, J. Rodil, S. Muhl, S. Sánchez E., 2005. Comparative study of chromium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 474, 119-126.
- Ortner, H.M., Ettmayer, P., Kolaska, H., Smid, I., 2015. The history of the technological progress of hardmetals. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 49, 3-8.
- Paul, H. Mayrhofer, Christian. Mi, Lars H., Helmut C., 2006. Microstructural design of hard coatings. *Progress in Materials Science*, 51, 1032-1114.
- Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A. 2017, The effects of Cr and Si additions and deposition conditions on the structure and properties of the (Zr-Ti-Nb)N coatings, *Ceramics International*, 156, 771-782.
- Pogrebnjak A.D. Yakushchenko I.V. 2014, Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (TiHfZrVNb)N coatings under different deposition conditions, *Materials Chemistry and Physics*, 302, 1079-1091.
- Pierson, H., 1992. *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*, Noyes Publications, 720, Newyork, USA.
- Pilloud D., Dehlinger A.S., Pierson J.F., 2003. Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics, *Surface and Coatings Technology*, 174, 338-344.
- Podgornik, B. Vizintin, J, 2003. Tribology of thin films and their use in the field of machine elements *Vacuum*, 68, 39–49.

- 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, 3122-3126.
- Pranevicius, L., 2007. Vapor Deposition Coating Technologies, Tracton, A. A., Coatings Technology Fundamentals, Testing, and Processing Techniques, CRC Press, New York, 3210-3230.
- Quansheng, M. Liuhe, L. Jiabin, G, Lei, W. Yi, X., 2017. Effect of bias voltage on TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by HiPIMS. *Applied Surface Science*, 392, 826–833.
- Raveh, A., Zukerman, I., Shneck, R., Avni, R., Fried, I., 2007. Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*, 201, 6136-6142.
- Rodríguez, G. Vega M, Meneses-Amador, R. Jiménez-Díaz, A. Pardavé, P., 2016. Multi-pass scratch test behavior of AISI 316L borided steel. *Surface and Coatings Technology*, 307 491-499.
- Rohde, S. L. and Münz, W. D., 1991. Sputter Deposition, Rickerby, D.S. and Matthews, A., Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering.210, Springer Netherlands.
- Rossnagel, S.M., Cuomo J.J., and Westwood, W.D.,1990. Handbook of plasma processing technology. 321, Park Ridge, NJ: Noyes Publications
- Stafford, K.N., Smart, R. St. C. Sare, I. Subramanian, Ch., 1995. Surface engineering: processes and applications. Technomic Publishing Co,789, Lancaster, USA. Basel, Switzerland.
- Schiller, S., Heisig, O., and Geodick, K., Proc., 1977. Intl.Vacuum Congress, Dobrozensky, 1545, Vienna.
- Shum, P.W., Tam, W.C., Li, K.Y., Zhou, Z.F. and Shen, Y.G, 2004. Mechanical and tribological properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by Reactive close-field unbalanced magnetron sputtering. *Wear*, 257, 1030-1040.
- Spriggs, G. E., 2002. Hard Materials, Beiss, P., Ruthardt, R. and Warlimont, H., Materials · Powder Metallurgy Data. Refractory, Hard and Intermetallic Materials, Springer, 93, 131- 139.
- Sproul W, Graham,M. Wong S., 1995, Reactive direct current magnetron sputtering of aluminum oxide, coatings *Journal of Vacuum Science & Technology* 13, 11-88.
- Sproul WD. 1996. New Routes in the Preparation of Mechanically Hard Films, *Science*, 273, 889-892.
- Sproul,W., 1998. High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings, *Vacuum*, 51, 641-646.
- Stallard J., Poulat S., Teer D.G., 2006. The study of the adhesion of a TiN coating on steel and titanium alloy substrates using a multi-mode scratch tester, *Tribology International*, 39, 159-166.
- Steinmann, P. Tardy, Y. Hintermann, E., 1987. Adhesion testing by the scratch test method: the influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. *Thin Solid Films*, 154, 333–349
- Storz O, Gasthuber H, Woydt M., 2001. Tribological properties of thermal-sprayed Magnéli-type coatings with different stoichiometries ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$). *Surface and Coating Technolog*, 140: 76-81.
- Stone D.S., Migas. J. and Martin .A. Smith i, T., Muratore C., Voevodin A.A. and Aouadi S.M. 2012. Adaptive NbN/Ag coatings for high temperature tribological applications, *Surface and Coatings Technology*, 206, 4316–4321.
- Suh, N.and Saka, A., 1980. Fundamentals of Tribology, Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, MA, 945-964.
- Takadoun, J., 2008. Materials and Surface Engineering in Tribology. ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc, 226, Great Britain and the United States.

- Teer D.;1989. Technical note: A magnetron sputter ion-plating system, *Surface and Coatings Technology* 40,565-572
- Teer UK patent., 1991. Great Britain, 2, 258-343.
- Tillmann, W. and Vogli, E., 2006. Selecting Surface-treatment Technologies, Bach, Fr. W., Laarmann, A. and Wenz, T., *Modern Surface Technology*, Wiley- WCH, Weinheim, 1-10.
- Thornton, J., 1974. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11, 666-670.
- Thornton, J., 1986. Recent advances in magnetron sputtering, *Surface Engineering*, 4, 283-292.
- Totik Y., Arslan E., Efeoglu I., and Kaymaz I. 2009. Characterization of TiB₂ coating adherence by a multi-pass scratch testing, *Surface Review and Letters*, 16, 329-335.
- Tung Hsiao-Ming, Jia-Hong Huang, Ding-Guey Tsai, 2009. Hardness and residual stress in nanocrystalline ZrN films: Effect of bias voltage and heat treatment, *Materials Science and Engineering*, 500, 104-108.
- Tyrkiel, E. and Dearnley, P. A., 1995. guide to surface engineering terminology. The Institute of Materials in Association with the IFHT, Bourne Press,454, Bournemouth, UK.
- Ulrich, S., Ye, J., Stuber, M., Ziebert, C., 2009. Cubic boron nitride based metastable coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*, 518, 1443-1450.
- Vladescu, A., Braic V., Braic, M., Balaceanu, M., 2013. Arc plasma deposition of TiSiN/Ni nanoscale multilayered coatings, *Mater. Chem. Phys*, 138, 483- 500.
- Voevodin, A. Muratore, C. Aouadi, S.M., 2014. Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and contact thermal management: Review. *Surface and Coatings Technology*, 257, 247-265.
- Veprek, S.,1999. The search for novel, superhard materials, *J. Vac. Sci. Technol.*, A, 17, 2395-2401.
- Veprek, S., 2013. Recent search for new superhard material, nano *Journal of Vacuum Science and Technology*,55, 31- 33.
- Von, S., 2005. Multi-mode scratch testing a European standards, measurements and testing study. *Surface and Coatings Technology*, 200, 346-350.
- Wen-Jun Chou, Chun-Hsing Sun, Ge-Ping Yu, 2003. Optimization of the deposition process of ZrN and TiN thin films on Si(1 0 0) using design of experiment method, *Materials Chemistry and Physics*, 82, 228-236.
- Williams. J.A., 1994. *Engineering Tribology* Department of Engineering, university of Cambridge, New York, Oxford University Press, 568.
- Window, B. and Savvides, N., 1986. Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4, 453-456.
- Window, B., 1995. Recent advances in magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 71, 93-17.
- Wu Z.T., Z.B. Qi, D.F. Zhang, 2018 Nanoindentation induced plastic deformation in nanocrystalline ZrN coating, *Materials Letters*,164, 120-123.
- X. Chu and S. A. Barnett, 1996. Reactive magnetron sputter deposition of polycrystalline vanadium nitride films, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 14, 24-31.
- Xiang, Yu., Wang, C.B., Liu, Y., Yu, D.Y., Xing, T.Y., 2006. Recent developments in magnetron sputtering. *Plasma Science & Technology*, 8, 337-343.
- Xie, Y. and Hawthorne, H., 2001. A model for compressive coating stresses in the scratch adhesion test. *Surface and Coating Technology*, 141, 15–25.
- Xie, Y. and Hawthorne, H., 2002. Effect of contact geometry on the failure modes of thin coatings in the scratch adhesion test. *Surface and Coating Technology*, 149, 121–129.
- Yashodhan. P, Arutiun E, Antonio S., 2014. ZrN coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and cathodic arc techniques *Journal of Vacuum Science &*

- Technology, 32, 498-507.
- Yang J.F., Jiang, Y. Yang R.F, 2014. Microstructure and mechanical properties of W–Ni–N coatings prepared by magnetron sputtering: Thin Solid Films, 570, 249–255.
- Yung, D. W, Chi. L. Ch, Cheng H. H, HuaNi L., 2000. Synthesis of (Ti, Zr) N hard coatings by unbalanced magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, 130, 64-68.
- Yuexiu Qiu, Sam Zhang, Bo Li, 2012. Influence of Nitrogen Partial Pressure and Substrate Bias on the Mechanical Properties of VN Coatings, Procedia Engineering, 36, 217-225.
- Yuan, Y., Qin, Z., Yu, D., Wang, C., Sui, J., Lin, H. and Wang, Q., 2017. Relationship of microstructure, mechanical properties and hardened steel cutting performance of TiSiN-based nanocomposite coated tool. Journal of Manufacturing Processes, 28, 399-409.
- Wu, G., Zhang, M., Lu, Z., Shang, L. and Zhang, G., 2018. Corrosion and wear behaviors of Si-DLC films coated on inner surface of SS304 pipes by hollow cathode PECVD. Surface Topography: Metrology and Properties, 6, 45-52.
- Zeman, P. erstvy. R. C, Mayrhofer P.H., 2000. Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings, Materials Science and Engineering, 289, 189–197.
- Zhang, Y. P.X., Wang P., Y.M. Chen, J.Y. Zhang., 2007. The structure and tribological behaviors of CrN and Cr–Ti–N coatings, Appl. Surf. Sci. 253, 53-73.
- Zhang, Chong, Y.M., Bello, I., Lee, S.T., 2007. Nucleation, growth and characterization of cubic boron nitride (cBN) films. Journal of Physics D-Applied Physics, 40, 6159-6174.
- Zhang S, Wang H L, Ong S E, Sun L., 2007. Hard yet tough nanocomposite coatings – present status and future trends, Plasma Processes and Polymers, 4, 219–228.
- Zhang S, Sun D, Fu Y, Du H., 2003. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review, Surface and Coating Technology, 167, 113-119.
- Zhang S., Wang N., 2013. The synthesis of Zr–Nb–N nanocomposite coating prepared by multi-target magnetron co-sputtering, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 120, 119–122.
- Zhuguo L., Miyake S. and Wu Y., 2006. Effects of Copper Doping on Structure and Properties of TiN Films Prepared by Magnetron Sputtering Assisted by Low Energy Ion Flux Irradiation, Japanese Journal of Applied Physics, 45, 5178-5182.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Hossein AHMAD AGHDAM
Doğum tarihi:	23.08.1985
Doğum Yeri:	Shot
Uyruğu:	İran
Adres:	1.Sümbül sok. kartopu apt. kat 3. No 12 lalapaşa mah. Yakutiye Erzurum
Tel:	05319845265
E-mail:	haghdam@atauni.edu.tr
Eğitim	
Lise:	İmam lisesi
Lisans:	İslamic Azad Üniversitesi
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi
Doktora:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	Çok İyi
Farsça :	Çok İyi
İspanyolca :	İyi
Arapça:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Atasam	
T3 Derneği	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
1. Journal of Science and Technology dergisi, Cu ilavesinin TiZrNbN Kaplamaların Yorulma Özelliklerine Etkisi,Yıl 2020, Cilt 13, Sayı 1, Sayfalar, 181-189.	