



**CrAlYN/CrY ÇOK TABAKALI KOMPOZİT
İNCE FİLM SENTEZLENMESİ: YAPISAL-
MEKANİK-TRİBOLOJİK VE TERMAL
ÖZELLİKLERİN ARAŞTIRILMASI**

Morteza TAHMASEBIAN MYANDOAB

Doktora Tezi

**Makina Mühendisliği Anabilim Dalı
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı**

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

2016

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**CrAlYN/CrY ÇOK TABAKALI KOMPOZİT İNCE FİLM
SENTEZLENMESİ: YAPISAL-MEKANİK-TRİBOLOJİK VE
TERMAL ÖZELLİKLERİN ARAŞTIRILMASI**

Morteza TAHMASEBIAN MYANDOAB

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

ERZURUM
2016

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**CrAlN/CrY ÇOK TABAKALI KOMPOZİT İNCE FİLM SENTEZLENMESİ:
YAPISAL-MEKANİK-TRİBOLOJİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİN
ARAŞTIRILMASI**

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'nun danışmanlığında, Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK'in ortak danışmanlığında, Morteza TAHMASEBIAN MYANDOAB tarafından hazırlanan bu çalışma 12/02/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı – Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (7/7)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yaşar TOTİK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ersin ARSLAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL

İmza :

Üye : Doç. Dr. Fatih YETİM

İmza :

Üye : Doç. Dr. Fatih YILDIZ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu **18./02./2016** tarih ve **8.../....60.....** nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Doktora Tezi

CrAlYN/CrY ÇOK TABAKALI KOMPOZİT İNCE FİLM SENTEZLENMESİ: YAPISAL-MEKANİK-TRIBOLOJİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİN ARAŞTIRILMASI

Morteza TAHMASEBIAN MYANDOAB

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

Danışman: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Ortak Danışman: Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

CrN kaplamalar, birçok endüstri sahasında kullanılan muhtelif aletlerin kaplanması için oldukça ideal bir seçimdir. Üçlü Cr-X-N (X = Ti, Al, Si, C, B, Ta, Nb, Ni) kaplamalar, CrN kaplamalarla karşılaştırıldığında devrimsel bir adım olarak görülmektedir. Cr-N kaplama sistemine Al eklenmesi, söz konusu kaplamaların daha yüksek sıcaklıklarda işlev görmesi için gerekli oksidasyon direncine sahip olmasını sağlar. Ayrıca, İtiryum gibi reaktif elementlerin TiAlN esaslı PVD kaplamalara ilave edilmesi onların termal kararlılığını artırabileceğini ve mekanik özelliklerini geliştirilebileceğini göstermiştir. İtiryum elementinin CrAlN esaslı kaplamalara eklenmesi benzer etkiler yarattığı düşünülmektedir.

Bundan önce CrY ile kompozit halinde bulunan CrAlN veya CrAlYN kaplamalar üzerinde kapsamlı bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada ilk kez olarak CrAlYN ve CrY katmanlardan oluşan ve bunların özelliklerini taşıyan CrAlYN/CrY çok-tabakalı kaplama büyütülmesi yapılmıştır.

Bu çalışma içerisinde; CrAlYN/CrY türü çok-tabakalı kompozit yapıda ince kaplama büyütülmek için Fiziksel Buhar Kaplama yöntemlerinden biri olan CFUBMS kullanılmıştır ve sentezlenen kaplamaların, çeşitli yapısal- mekanik, tribolojik ve termal özellikleri araştırılmıştır.

2016, 117 sayfa

Anahtar Kelimeler: Çok-tabakalı, İnce kaplama, CrAlYN/CrY, PVD

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

CRALYN / CRY MULTILAYER COMPOSITE THIN FILM SYNTHESIS: STRUCTURAL-MECHANICAL-TRIBOLOGICAL AND THERMAL PROPERTIES OF INVESTIGATION

Morteza TAHMASEBIAN MYANDOAB

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

Supervisor: Prof. Dr. Ihsan EFEOGLU
Co-Supervisor: Assoc. Prof.Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

CrN coating is an ideal choice for coating various devices used in many industrial fields. CrN coatings in terms of corrosion resistance, abrasion resistance, friction behavior and toughness are more qualified than well known TiN coatings.

Triple Cr-X-N (X = Ti, Al, Si, C, B, Ta, Nb, Ni) coating, as compared with CrN coating is regarded as a revolutionary step. Adding Al into Cr-N coating system increases its oxidation resistance to be sufficient at higher temperatures. Furthermore, it has been shown that the addition of reactive elements such as Yttrium in PVD coatings like as CrAlN and TiAlN improves their thermal stability and mechanical properties.

In this study; CrAlYN /CrY multi-layer composite thin film deposited with physical vapor deposition ,closed field unbalanced magnetron sputtering (CFUBMS), method and consequently the coatings have been characterized in various aspects including structural- mechanical, tribological and thermal properties.

2016, 117 pages

Keywords: Multi-layer, thin coating, CrAlYN /CrY, PVD

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında, yardımını, tecrübesini ve hoşgörüsünü esirgemeyen, bilgisi, çalışma anlayışı ve becerisini daima örnek aldığım, değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'ne teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın hazırlanmasında, yardımını ve hoşgörüsünü esirgemeyen, değerli tez ortak danışmanım: Sayın Doç. Dr. Kadri vefa EZIRMIK'e teşekkürlerimi sunarım.

Tecrübesinden her an yararlandığım Sayın Prof. Dr. Yaşar TOTİK'e, desteğini daima hissettiğim Sayın Prof. Dr. Ersin Aslan'a teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem BARAN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ebru Emine DEMİRCİ'ne, değerli arkadaşlarım Sayın Yrd. Dr. Hikmet ÇİÇEK'e, Sayın Hojrat GEHREMANZADEH'e, Sayın Hamid ZAMANLOU'ne ve bölümümüz akademik ve idari personeline şükranlarımı sunarım.

Morteza TAHMASEBIAN MYANDOAB

Ocak, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1. Yüzey İşlemleri	7
2.2. İnce Filmler	9
2.3. İnce Film Büyütme Teknikleri	10
2.3.1. Fiziksel buhar kaplama (PVD)	13
2.3.2. Sıçratma yöntemleri	13
2.4. İnce Film Türleri	17
2.4.1. Sert ince filmler	18
2.4.2. CrN ince filmler.....	20
2.4.3. CrAlN ince filmler.....	22
2.4.4. CrAlYN ince filmler.....	23
2.4.5. CrAlYN/CrN ince filmler.....	24
2.4.6. CrAlYN/CrY ince filmler.....	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	26
3.1. Malzemeler	26
3.2. CrAlYN/CrY Kaplama.....	26
3.3. Mikro-Sertlik Ölçümleri.....	30
3.4. Nano-Sertlik Ölçümleri	30
3.5. XRD Analizi.....	31
3.6. SEM- Topograf Analizleri.....	32
3.7. Aşınma Deneyleri.....	33
3.8. Çizik (Scratch) Testi.....	35

3.9. Isıl İşlem	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	37
4.1. SEM Görüntüleri	37
4.2. Mikro ve Nano Sertlik Test Sonuçları.....	45
4.3. EDS Analiz Sonuçları	49
4.4. XRD Analiz Sonuçları.....	51
4.5. Çizik (Scratch) Test Sonuçları	58
4.6. Aşınma Deneyi Sonuçları.....	67
4.7. Korozyon Test Sonuçları.....	81
4.8. Oksitlenme Test Sonuçları	83
4.9. Isıya Maruz Kalmış Kaplamaların Adezyon Değerlendirmesi	100
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	107
KAYNAKLAR	113
ÖZGEÇMİŞ	118

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Akım Birimi, Amper
Å	Angstrom
eV	Elektro volt
f	Frekans
L _c	Kritik Yük
R _a	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü
t	Peryot
V	Gerilim birimi, Volt
θ	Kırınım Açısı
λ	Dalga boyu
μ	Sürtünme Katsayısı

Kısaltmalar

CFUBMS	Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma
CVD	Kimyasal Buhar Kaplama
DC	Doğru akım
EDS	Enerji Dağılım Spektrometre
PVD	Fiziksel Buhar Kaplama
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
XRD	X Işını Kırınım ölçer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İnce kaplamalardaki çeşitli yapılar	2
Şekil 2.1. Dengeli, dengesiz ve kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin şematik figürü	16
Şekil 2.2. Çeşitli kaplama türlerinin şematik gösterimi	18
Şekil 2.3. Sert kaplama türleri	20
Şekil 3.1. CFUBMS tekniğinde kullanılan PLASMAG-550 sisteminde hedef malzemenin yerleştirme düzeni.....	27
Şekil 3.2. kaplamaların büyütülmesi için kullanılan PVD kaplama ünitesi	28
Şekil 3.3. Mevcut CrY hedeflerinin küçük olması nedeniyle, kaplama cihazına montaj edilebilmesi için bakır plaka ve pirinç pabuç imalatı yapılmıştır	29
Şekil 3.4. a) Micro-sertlik cihazı ve b) vickers micro-sertlik ölçümünün şematik gösterimi.....	30
Şekil 3.5. XRD cihazı	32
Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskop (SEM).....	33
Şekil 3.7. Teer-Tribotest sistemi pin-on-disk aşınma cihazı	34
Şekil 3.8. Çizik test cihazı.....	35
Şekil 3.9. Masaüstü fırın	36
Şekil 4.1. Thornton Zone Model.....	38
Şekil 4.2. Cam taban malzemeler üzerinde büyütülmüş olan CrAlYN/CrY çok tabakalı filmlerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.3. Kaplama kalınlığının, CrY hedef akım parametreleriyle değişimi.....	43
Şekil 4.4. Cam taban malzemeler üzerine büyütülen CrAlYN/CrY çok tabakalı filmlerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.5. Kaplamaların yüzey pürüzlülük - kalınlık ilişkisi	45
Şekil 4.6. Kaplama parametrelerin nano-sertlik üzerindeki etkileri	46
Şekil 4.7. Kaplama parametrelerin mikro-sertlik ile olan ilişkisi	47
Şekil 4.8. EDS Analiz sonuçlarının karşılaştırma grafiği	51
Şekil 4.9. Cr-Y faz diyagramı	53
Şekil 4.10. Kaplamalarının XRD spektrumları.....	55

Şekil 4.11. R1-R9 Kaplamalarının XRD spektrumlarındaki Cr (110) piki	56
Şekil 4.12. CrY tabakasında çekme geriliminin oluşumu	58
Şekil 4.13. Çizik testi, taban malzeme ve ara yüzeyleri arasındaki adezyon gerilmelerini kantitatif olarak belirlemek için kullanılır	59
Şekil 4.14. R1 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı– normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopla alınmış görüntüsü	61
Şekil 4.15. R2 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopla alınmış görüntüsü	62
Şekil 4.16. R3 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopla alınmış görüntüsü	62
Şekil 4.17. R4 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopla alınmış görüntüsü	63
Şekil 4.18. R5 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopla alınmış görüntüsü	63
Şekil 4.19. R6 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopla alınmış görüntüsü	64
Şekil 4.20. R7 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopla alınmış görüntüsü	64
Şekil 4.21. R8 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopla alınmış görüntüsü	65
Şekil 4.22. R9 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopla alınmış görüntüsü	65
Şekil 4.23. filmlerin Lc_1 kritik yük değerleri ile kaplama parametelerinin ilişkisi.....	66
Şekil 4.24. filmlerin Lc_3 kritik yük değerleri ile kaplama parametelerinin ilişkisi.....	66
Şekil 4.25. M2 üzerinde aşınma izleri ve sürtünme katsayıları	67
Şekil 4.26. R1 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri	68
Şekil 4.27. R2 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri	70
Şekil 4.28. R3 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri	71
Şekil 4.29. R4 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri	72
Şekil 4.30. R5 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri	73
Şekil 4.31. R6 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri	74
Şekil 4.32. R7 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri	75

Şekil 4.33. R8 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri	76
Şekil 4.34. R9 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri	77
Şekil 4.35. Sürtünme katsayıları	78
Şekil 4.36. Kaplama parametreler ile aşınma oranının ilişkisi	79
Şekil 4.37. Kaplama kalınlığı ile sürtünme katsayı ilişkisi.....	80
Şekil 4.38. Kaplama sertliği ile sürtünme katsayı ilişkisi.....	80
Şekil 4.39. korozyon deneyi sonuçları	83
Şekil 4.40. Kaplamaların azot içeriğinin üzerinde sıcaklıkların etkisi	85
Şekil 4.41. Kaplamaların oksijen içeriğinin üzerinde sıcaklıkların etkisi	86
Şekil 4.42. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R1 ait XRD analizleri	88
Şekil 4.43. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R2 ait XRD analizleri	89
Şekil 4.44. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R3 ait XRD analizleri	90
Şekil 4.45. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R4 ait XRD analizleri	91
Şekil 4.46. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R5 ait XRD analizleri	92
Şekil 4.47. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R6 ait XRD analizleri	93
Şekil 4.48. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R7 ait XRD analizleri	94
Şekil 4.49. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R8 ait XRD analizleri	95
Şekil 4.50. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R9 ait XRD analizleri	96
Şekil 4.51. 400°C'de bekletilmiş kaplamaların yüzey görüntüleri	97
Şekil 4.52. 600°C'de bekletilmiş kaplamaların yüzey görüntüleri	98
Şekil 4.53. 800°C'de bekletilmiş kaplamaların yüzey görüntüleri	99
Şekil 4.54. Oksitlenmiş R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu.....	101
Şekil 4.55. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu.....	102
Şekil 4.56. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu.....	102
Şekil 4.57. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu.....	103
Şekil 4.58. R5 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu.....	103
Şekil 4.59. R6 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin	

Scratch Test sonucu.....	104
Şekil 4.60. R7 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu.....	104
Şekil 4.61. R8 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu.....	105
Şekil 4.62. R9 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu.....	105
Şekil 4.63. Farklı sıcaklıklara maruz kalan kaplamaların ve ısıtım işlem görmemiş kaplamaların azot oranlarının karşılaştırılması	106
Şekil 5.1. 400 ve 800°C sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R9 ait XRD analizleri.....	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. M2 takım çeliğinin kimyasal kompozisyonu.....	26
Çizelge 3.2. Kaplama parametreleri.....	29
Çizelge 3.3. Çizik test parametreleri.....	35
Çizelge 4.1. Kaplama parametreleri.....	37
Çizelge 4.2. Kaplama kalınlık değerleri	42
Çizelge 4.3. Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri	44
Çizelge 4.4. Nano sertlik sonuçları	46
Çizelge 4.5. Mikro-sertlik sonuçları	48
Çizelge 4.6. CrAlYN/CrY Çok tabakalı filmlerin EDS analizi.....	50
Çizelge 4.7. Cr içerisinde nadir toprak elementlerinin çözünürlüğü	52
Çizelge 4.8. CrAlYN/CrY filmler için elde edilen kritik yük değerleri	59
Çizelge 4.9. Aşınma oranları	78
Çizelge 4.10. EDS analiziyle elde edilmiş 400°C sıcaklığa maruz kalmış kaplamaların içeriği	84
Çizelge 4.11. EDS analiziyle elde edilmiş 600°C sıcaklığa maruz kalmış kaplamaların içeriği	84
Çizelge 4.12. EDS analiziyle elde edilmiş 800°C sıcaklığa maruz kalmış kaplamaların içeriği	85
Çizelge 4.13. Bir saat 800°C’de bekletilmiş kaplamaların pürüzlük değerleri.....	100
Çizelge 4.14. Oksitlenmiş kaplamaların scratch test sonuçları.....	101

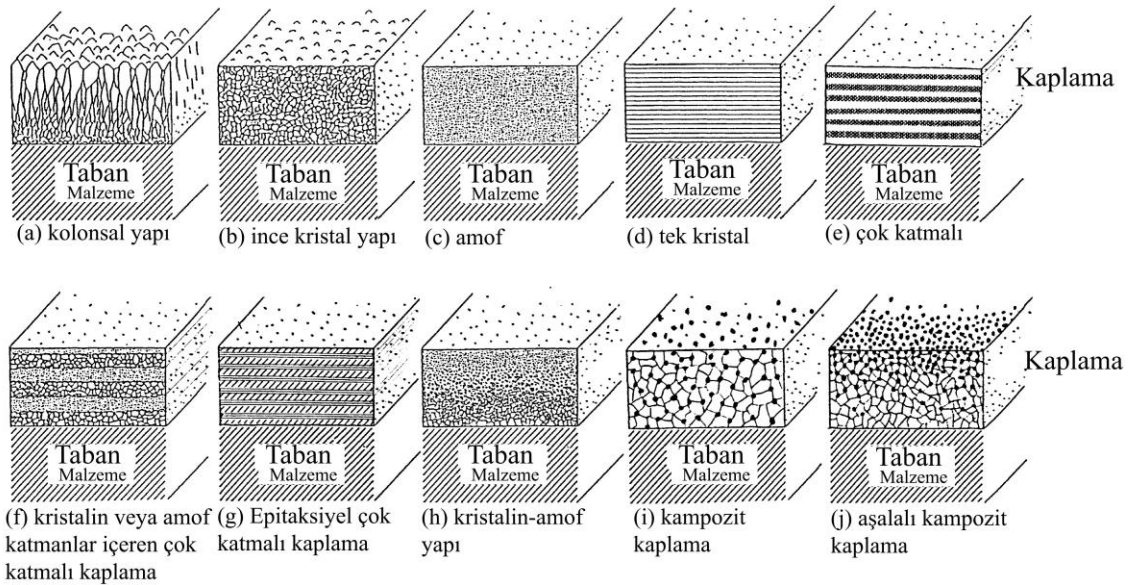
1. GİRİŞ

Günümüzde gradient kaplamalar, metastabil kaplamalar, çok bileşenli kaplamalar, çok tabakalı veya superlatis kaplamalar gibi yeni ve gelişmiş kaplama tasarımları geliştirilmektedir. Bu arada tek katmanlı kaplamalar, birçok mühendislik alanında kullanılmasına rağmen, özellikleri veya nitelikleri bakımından birçok uygulama sahasında yetersiz olmaktadır. Çok tabakalı kaplama kullanımı, bu sorunun aşılmasındaki yollardan bir tanesidir. Bu tür kaplamalar, farklı malzemelerin üstün ve etkili özellikleri bir araya getirilerek oluşturulmaktadır (Bull and Jones 1996). Çok tabakalı kaplamalar, çok fonksiyonlu karakterleri, iyi adezyon özellikleri, yüksek tokluk değerleri, düşük sürtünme katsayısı ve uygun sertliğe sahip olmaları nedeniyle, çeşitli yöntemler arasında, en çok gelecek vadeden bir yol gibi görünüyor. Şekil 1.1'de de görüleceği üzere çok tabakalı kaplamalar, farklı malzemelerin veya farklı yapıların yer almasıyla oluşturulan çeşitli katmanların bir araya getirilmesiyle meydana gelebilir. Pratik ve yapısal bir kaplama tasarımında, tabakalar için malzeme seçimi ve bu malzemelerin hacim ayarlaması yapılırsa, tabakaların yerleştirme sırası ve kalınlığı belirlenirse, ortaya çıkan kaplamada, tokluk, sertlik ve korozyona dayanım gibi birçok özellik bir arada bulundurulabilir (Holleck and Schier 1995).

Günümüzde yüksek sıcaklıkta, aşınma ve oksidasyon direnci olan kaplamalar için talep hızla artmaktadır. Bu tür kaplamalardan, bazı özel parçaların kullanıldığı otomotiv ile havacılık sektöründe ve yüksek hızda kuru talaşlı imalatta kullanılan kesici takımların yer aldığı sektörlerde istifade edilmektedir. Yüksek hızda kuru talaşlı imalat, yağlayıcı sıvılar kullanılmadığı için çevre dostudur ve ekonomik bir üretim süreci sağlar. Ancak bu imalat yönteminde, yoğun oksidasyon ve aşınma nedeniyle DLC kaplamalar da dahil birçok kaplama türü, daha az ömürlü olur. Yüksek hızda kuru talaşlı imalatlarda, alüminyum ve silisyum alaşımlı iş parçası yer alırsa, bunların yüzeylerinde Al_2O_3 , SiO_2 gibi sert oksitler oluşur ve bu yüzden söz konusu imalat sürecinde daha fazla sorunlar ortaya çıkar. Bununla birlikte birçok araştırmada CrN, CrAlN, CrAlCN ve CrAlYN gibi titanyum içermeyen yeni nesil kaplamaların, ağır çalışma ortamları için yeterli özelliklere ulaşma potansiyeline sahip oldukları kabul edilmiştir (Shtansky *et al.* 2009;

Beliardouh *et al.* 2015). Bu kaplamaların beklenen potansiyellerine tam olarak ulaşması ve istenilen özelliklere, niteliklere sahip olması için, metalurjik yöntemlerin yanı sıra, kaplamaların sentezlenmesi şeklindeki yöntemler üzerinde, araştırma ve geliştirme merkezlerinde oldukça dikkate değer çalışmalar yapılmaktadır (Borawski *et al.* 2011).

Malzemelerin endüstride verimli olarak kullanılabilmesi için birtakım elektriksel özellikleri, aşınma, ısı, ve korozyon direnci gibi gerekli bazı yüzey özelliklerini bir kombinasyon halinde bünyesinde taşıması gerekir. Bu nedenle, günümüzde, düşük maliyetli taban malzemeleri kullanılmış olsa da, yüzeyinde söz konusu özellikleri taşıyan kaplamalar daha fonksiyonel olarak kullanılmaktadır. Ancak burada şunun dikkate alınması gerekir ki, çok katmanlı nano boyut yapıları kaplamalar, basit olanlara göre daha yüksek sertlik ve daha iyi oksidasyon direnci sergilerler. Gerek basit gerekse çok katmanlı kaplamalarda, gözeneksiz ve yoğun yapılar elde etmek için kullanılan CFUBMS (kapalı-alan dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma) sistemi oldukça iyi sonuçlar ortaya koymaktadır.



Şekil 1.1. İnce kaplamalardaki çeşitli yapılar (Watanabe 2004)

Bu tezin konusu, CFUBMS yönteminin kullanılmasıyla bir takım çeliği (M2) üzerinde çok katmanlı nanokristal CrAlYN/CrY kaplamanın büyütülmesidir. Tezin odak

noktasını ise, CFUBMS yönteminin avantajları kullanılarak alaşım için yüksek sıcaklıkta oksidasyon ve korozyon dirençli bir kaplamanın ortaya çıkarılması ve yüzey işleminin aşınma, yüksek sıcaklıkta aşınma, korozyon ve tribokorozyon performanslarının artırılması oluşturmaktadır. Amaç ise, tabaka sıralaması ve kompozisyonu optimize edilmiş çok katmanlı nano yapılı CrAlYN/CrN kaplama sentezlenmesi ve bu sentezleme sonrasında elde edilmiş kaplamadaki yapısal, tribolojik, mekanik ve termal özelliklerin araştırılması, ortaya konmasıdır.

Dünya nüfusundaki artış ve teknolojik ve mühendislik gelişmeler ile beraber, dünya enerji tüketimi de her yıl artmaktadır. Bu yüzden fen bilimlerinin farklı sahalarında uzmanlaşmış bilim insanları, düşük maliyetli, yakıt tüketimi az ve daha uzun ömürlü ürünlerin geliştirmesi hususunda yeni yollar açmaktadırlar. Havacılık ve otomotiv endüstrileri geniş sektörler oldukları için ve dünyadaki yakıt tüketiminin büyük oranda bu sektörlerle ait olmasından dolayı optimize edilmeleri büyük önem taşımaktadır. Ayrıca bu sektörlerdeki bakım maliyetlerinin azaltılması, çevreye uyumluluğun artırılması ve verimliliğin sağlanması için, bu sahalarda kullanılan bazı parçaların aşırı sıcaklıkta çalışmaları gerekmektedir. Bununla birlikte çeşitli malzemelerden oluşan parçalar, genelde ya yüksek sıcaklarda çalışamaz duruma gelirler ya da çok maliyetli olurlar. Bunun için parçaların üretiminde kaplama gerekmektedir. Korozyona ve oksidasyona dayanıklı kaplamaların geliştirilmesinin, enerji maliyetlerinin önemi göz önüne alındığında, ülkelerin genel ekonomisinde çok önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Son zamanlarda yüksek aşınma ve aynı zamanda yüksek oksidasyon direnci gösteren PVD kaplamalar için çok talep vardır. Yüksek hızda kuru talaşlı işlemler ile havacılık ve otomotiv sahalarında kullanılan bazı özel parçaların korunması için söz konusu bu kaplamalardan yararlanılmaktadır.

Yıllardır otomotiv, havacılık ve dekoratif endüstrileri gibi önemli mühendislik sahalarında, çeşitli nedenlerle krom kaplamalar kullanılmaktadır. Krom kaplamalar aşınma, korozyona ve yüksek sıcaklığa dayanıklı, parlak ve lekesiz bir yüzey oluşturmaktadır. Bu tür kaplamalar, genellikle geleneksel elektrolitik üretim metodu kullanılarak oluşturulmaktadır. Krom kaplamalardan şimdiye kadar milyonlarca ton

üretimiştir ve krom elektro-kaplaması bir kaç milyar dolarlık endüstridir. Ancak üretim sırasında, doğaya zararlı $Cr6+$ iyonu CrO_3 banyosundan serbest bırakılmaktadır ve bu yüzden, son zamanlarda, devletler bu endüstrilerde $Cr6+$ emisyon kontrolü için çok sıkı uygulamalar getirmişlerdir. Bu nedenle son on yılda kaplama üretimi için hem ekonomik hem de çevresel açıdan güvenli alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Aslında sıçratma biriktirme yönteminde, iyonların yerine plazma fazında iyonize olmuş atomlar transfer edildiği için, $Cr6+$ iyonu ortaya çıkmamaktadır. Bu nedenle sıçratma biriktirme yöntemi, düşük maliyetli krom kaplamalar üretmek için çok güçlü bir aday olarak görülmektedir. Bununla birlikte elektroliz yöntem ile elde edilen kaplamalar, hidrürlerin oluşumu nedeniyle sıçratmayla üretilen kaplamalardan daha sert olabilmektedir. Sıçratma yönteminde ise, plazma ortamına gönderilen reaktif bir gaz olan *azot* ile bu sorun çözülmektedir. Bu yöntem de *reaktif sıçratma* olarak bilinmektedir. Azot oranına bağlı olarak, elde etmiş olduğumuz kaplama, ya krom kafes içinde çözünmüş azot fazdan ya da krom-nitrür (CrN) fazlarından oluşur. Her iki yöntem sonucunda da, ortaya çıkan kaplamanın sertliğinde bir artış gözlemlenmektedir.

Cam, silikon, tek kristal silikon ve alüminyum gibi çeşitli yüzeylerde sıçratmayla büyütülmüş krom veya krom nitrür filmlerin yapı ve morfolojisi, farklı çalışanlar tarafından karakterize edilmiştir (Aubert *et al.* 1983; Jensen *et al.* 1995; Navinšek and Panjan 1995). TiN kaplamalar çelikler için yaygın olarak kullanılan kaplama olmasına rağmen araştırmacılar, krom-nitrür kaplamaların, çeliklerin korozyon ve aşınma direncinin artırılabilirliği bakımından TiN kaplamalardan daha etkili olduklarını kaydetmişlerdir (Sue and Chang 1995; Barshilia *et al.* 2006). Krom-nitrür (CrN) daha yüksek sıcaklık dayanımı sunduğu için, yüksek sıcaklık ortamlarında ideal bir seçimdir. Ayrıca birlikte CrN , korozif ve aşınma olasılığının fazla olacağı ortamlarda daha iyi performans göstermektedir. CrN kaplamaların sürtünme katsayıları düşüktür ve iç gerilimlerinin çok düşük olması nedeniyle 40 mikron daha yüksek kalınlıklarda üretilebilmektedir, bu yüzden çeşitli mühendislik sahalarında da kullanılmaktadır.

Alüminyum da, korumalı bir tabaka oluşturulması için en az krom kadar önemli bir elementtir. Cr , $1000^{\circ}C$ ve daha yüksek sıcaklıklarda CrO_3 bileşik gazı haline

dönüşebilmektedir. Al_2O_3 yüksek sıcaklıklarda daha çok kararludur ve bu nedenle oksidasyon direncinin fazla olması için alüminyum $1000^\circ C$ üstü sıcaklıklarda kroma tercih edilmektedir. Ama erimiş tuzlara karşı, Al_2O_3 bileşiminin sıcak korozyon direnci, Cr_2O_3 bileşimininkine kadar iyi değildir. Böylece CrAlN kaplamalarda Cr ve Al varlığı, karışık alüminyum-oksit ve krom-oksit bileşenlerinin olması, oksidasyon direncini büyük ölçüde artıracaktır (Barshilia *et al.* 2006). CrAlN ve CrN kıyaslandığında, CrAlN'nin daha düşük ısı iletkenliği, daha iyi tribolojik özellikler ve yüksek sertlik sergilediği görülmektedir. Bu nedenle CrAlN bileşimi, özellikle yüksek sıcaklıktaki uygulamalar için, geleneksel CrN kaplamalardan daha iyi bir alternatif, daha iyi bir tercih olmaktadır (Chunyan *et al.* 2009). CrAlN filmlerde, sadece metastabil kübik faz olduğunda yüksek sertlik, aşınma, korozyon ve oksidasyona karşı iyi direnci gibi mükemmel fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler elde edilebilmektedir. $Cr_{1-x}Al_xN$ bileşimindeki alüminyum değerini $x=0.7$ % atom oranında veya bu oran altında tutmak kaydıyla, PVD yöntemi kullanılarak meta-stabil YMK yapıları elde edilebilir. Alüminyum oranı, vermiş olduğumuz kritik oranın üzerine çıkartılırsa sıkı paket hegzagonal (SPH) yapıya sahip kaplamalar elde edilir ki, bu kaplamalar da beklenen kalitedeki özelliklere sahip değildir (Rovere *et al.* 2010).

Yüzde birden düşük İtiryum içeren CrAlN kaplamalar, basit CrAlN kaplamalardan daha iyi oksidasyon direnci göstermektedirler. Bu tür kaplamalarda, İtiryum yoğun ve yapışkan karışık $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ tabaka oluşumu olasılığını yükseltmektedir ve böylece elde edilen yeni kaplamalar, $1000^\circ C$ üzerindeki sıcaklıklarda beklenenin üstünde bir oksidasyon direnci sağlamaktadır (Rovere *et al.* 2010). CrAlN basit bileşimi içerisine %1'den fazla İtiryumun ilave edilmesi, elde edilen kaplamaların termal stabilite ve termo-mekanik özelliklerini (düşük iç stres, yüksek sertlik) güçlendirir ve YMK fazların SHP fazlara dönüşümünü engeller; ancak aynı zamanda hızlı büyüyen, koruyucu olmayan alümina polimorfları da oluşmasına sebep olur. %1'den düşük oranda İtiryum ilave edilmesi ise istikrarlı ve koruyucu $\alpha-Al_2O_3$ fazı oluşturur (Rovere *et al.* 2010).

Son on yılda, geçiş metal nitrür esaslı nano ölçekli çok katlı kaplamaların geliştirilmesi, onların kesici aletler üzerindeki kullanımını yaygın hale getirmiştir. Söz konusu bu

kaplamalar, genellikle nanometre ölçeğinde lamine edilmiş, birbirine karıştırılmamış iki veya daha fazla *faz* içeren malzemelerden elde edilmiştir. Sadece metal veya sadece seramik ile elde edilmiş kaplamalara kıyasla, metal+seramik veya seramik+seramik ile elde edilen çok katmanlı kaplamalar, dayanım gücü, sertliği, tokluğu ve bunlara ilave olarak aşınma, oksidasyon ve korozyon direnci bakımından daha üstündür, daha kalitelidir. Çok katmanlı kaplamalarda beklenen özellikleri elde etmek için, kaplama katmanlarının keskin ara yüzlere sahip olmasına ve ayrıca bu katmanların optimize edilmiş periyodiklik sırasına dikkat edilmelidir. Çok katlı kaplamalarda, katmanlar arasındaki dislokasyon geçişleri oldukça zordur. Zira bu kaplamaları oluşturan katmanların elastik modülleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle sertlikleri yüksek düzeydedir ve dislokasyon geçişini sağlamak için çok fazla enerji gerekmektedir (Lin *et al.* 2009). Bu çalışma içerisinde; Fiziksel Buhar Kaplama yöntemlerinden bir olan CFUBMS kullanılarak, CrAlYN/CrY türü çok-tabakalı kompozit yapıda ince kaplama büyütülmesi yapılmış ve neticede elde edilen kaplamaların, çeşitli yapısal- mekanik, tribolojik ve termal özellikleri ortaya konulmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yüzey İşlemleri

İnsanoğlu binlerce yıl önceden kullandığı malzemeleri geliştirip ortaya çıkan ihtiyaçlar ve problemlere çözüm(ler) için daha uygun hale getirmeye çalışmıştır. Böylece, söz konusu duruma bağlı olarak birçok üretim/tasarım teknoloji gelişmiştir. Bununla birlikte insanoğlunun malzemelerden beklentisi zamanla daha da artmıştır. Malzemenin yüzeyi, aslında malzemeyi çevreleyen bir katmandan oluşmaktadır. Aynı zamanda malzemenin çevreyle olan tüm etkileşimini de bu katman sağlamaktadır. Bu yüzden malzemenin nitelikleri ve kalitesi büyük ölçüde yüzey özellikleri tarafından belirlenmektedir. Tüm bunlardan dolayı, insanların malzemelerden olan beklentilerini karşılamakta, onların isteklerine cevap vermekte; malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmek ve kaplama yapmak bazen tek yol bazen de en uygun yoldur.

Yüzey, bir malzemenin kendi dışındaki ortamla temasta olan kısmı olduğundan, o malzemenin tüm özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Genelde bir malzemenin özelliklerini değiştirmek için, o malzemenin kütesinin özelliklerini değiştirmek gerekmez, bunun yerine sadece yüzeyinin özelliklerini değiştirmek yeterlidir. Bazen ise yüzey özellikleri, malzemenin kütesinin özelliklerden tamamen farklı olmak zorundadır. Örneğin dişlilerde aşınma dayanımı istenen bir özelliktir, bu da dişlilerin sert olmasını gerektirmektedir; ancak şunu da unutmamak gerekir ki, yapısal olarak sert olan dişliler kırılmandırlar. Bu iki zıt özeliği bir araya getirmek, yani dişlilerin aynı zamanda, hem aşınmaya karşı dayanıklılığını arttırmak hem de onları kırılğan bir yapıdan uzaklaştırmak aslında çok zor bir iş gibi gözükmektedir. Bununla birlikte, onların iç kısmını yumuşak yapılı bir malzemedan yaparak ve bir kaplama sayesinde sadece dış kısmının sertliğini arttırarak hem aşınmaya dayanıklılığı yüksek seviyelere ulaştırılabilir hem de kırılğanlıkları en az seviyeye düşürülebilir.

Yüzey özellikleri değişim yöntemleri üç başlıkta ele alınabilir:

- Mikroyapısal değişim
- Kimyasal difüzyon ve İyon implantasyon
- Kaplamalar

Mikroyapısal işlemlerde malzeme yüzeyi sadece mikro yapısı değişirken, malzemenin iç kısımlarında herhangi bir değişim söz konusu olmamaktadır. Mikroyapısal yüzey işlemleri, ısıl ve mekanik olmak üzere iki grupta incelenebilir. İlk grup İndüksiyonla, Alevle, Lazerle, Elektron demetine ve Soğuk dövmeyle yapılabilmektedir. İkinci grubun temel tekniği ise soğuk şekil vermedir. Termal işlemlerle malzemenin sertliğinin artırılması, mikroyapısal işlemlerle sağlanmaktadır.

Kimyasal difüzyon işlemlerinde, hem yüzeyin mikro yapısı hem de kompozisyonu kimyasal olarak değişmektedir. Kimyasal difüzyon, Karbürleme, Karbonitrürleme, Nitrürleme, Nitrokarbürleme, Borlama, Silikonlama, Kromlama, Alüminyumlama ve Çinko emdirme işlemlerinden oluşur.

İyon implantasyon işleminde güçlü iyonlar yüksek vakum ortamda malzeme içine doğru gömülür ve böylece malzemenin yüzeye yakın fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirir.

Kaplama işlemleri; malzemeyi aşınmaya ve korozyona karşı koruma, yüzey pürüzlülüğünü en aza indirme, yüzeyde yüksek sertlik, dayanım ve ayrıca dekoratif bir görünüm elde etmek gibi amaçlarla yapılır. Çok çeşitli kaplama işlemleri; metal, seramik, organik malzemeler veya bu malzemelerin kombinasyonlarının yüzeyde biriktirilmesi için kullanılmaktadır. Bununla birlikte her bir işlemin farklı parametreleri (örneğin sıcaklık, basınç ve süre), avantajları ve sınırlı kullanım alanları vardır (Davis 2001).

Kaplamalar ince ve kalın olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. Kalın kaplamalar genellikle 10 µm ve üzerinde bir kalınlık boyutuna sahiptirler ve sıcak daldırma, termal

püskürtme ve elektroliz gibi yöntemlerle elde edilir. Diğer taraftan ince filmlerin kalınlıkları düşüktür ve sentezleme yöntemleri genellikle kalın kaplamalardan farklıdır.

2.2. İnce Filmler

Malzemelerin performansını geliştirmede kullanılan en önemli yöntemlerden biri malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmektir. Örneğin korozyona karşı dayanıklılığı artırılarak ve aşınma direncini yükselterek malzemelerin yüzey özellikleri istenilen düzeye ulaştırılabilir.

Kaplamalar, aşınma ve korozyona karşı dayanıklılığı artırması nedeniyle endüstriyel ürünlerin ömürlerini uzatabilmektedir. Bu yüzden üretim endüstrilerinde bütün ilgiyi üzerlerinde toplamışlardır. Malzemelere yapılan kaplamalar; malzemede yüksek sertlik sağlamak, malzemenin sürtünme, aşınma ve korozyona karşı dayanıklılığını arttırmak, malzemenin yüzeye bağlı bazı mekanik özellikleri taşımasını sağlamak, dış görünümünün düşük pürüzlü ve istenilen renkte olmasını sağlamak, malzemeye birtakım optik ve fotoelektrik özellikleri yüklemek, taban malzeme ile kaplama arasındaki difüzyon özelliklerini istenilen orana ulaştırarak ve kaplamalardaki yapışma özelliklerini arttırarak malzemenin ortama karşı dayanıklılığını en üst seviyelere taşımak, elektrik kontak özelliklerini istenilen biçimde ayarlayarak malzemenin iletkenlik ve yalıtkanlık durumunu belirlemek, kaplamayla malzemedeki ısıl elektron emisyonu arttırmak, kaplamayla ısıl yayınma katsayısını düşürerek malzemenin daha yüksek sıcaklıkta rahatça çalışmasını sağlamak, malzemeye yüksek kimyasal kararlılık ve tokluk kazandırmak gibi önemli beklentilerimize cevap vermektedir.

İnce film, kalınlığı mikrometreler boyutundan bir nanometre boyutlarına kadar uzanan malzeme tabakasıdır. İnce film; fiziksel, kimyasal ya da elektrokimyasal işlemler veya reaksiyonlarla, bir katı malzeme üzerinde atomlar, moleküller ya da iyonların kontrollü bir şekilde yoğunlaştırılmayla oluşturulabilir.

İnce filmler, çeşitli işlevleri yerine getirmesi amacıyla, birçok mühendislik sahasında kullanılmıştır. Seramik kaplamalar, elektronik aygıtlar üzerindeki yarı iletken kaplamalar ve optik kaplamalar, ince-film kaplamalara verilebilecek örneklerdir. Seramik ince kaplamaların özellikle kesici aletlerinde kullanılarak, bu aletlerin ömrünü birkaç kat daha uzatabilmektedir. Ayrıca sert seramik malzemelerle yapılan bu ince kaplamalar, oksitlenme ve aşınmadan da korumaktadır.

2.3. İnce Film Büyütme Teknikleri

İnce kaplamalar elde etmek için kullanılan eski tekniklerden birisi termal buharlaştırma yöntemidir. Günümüzde halâ yaygın olarak kullanılan bu yöntem, muhtelif laboratuvarlarda ve endüstrilerde, metal veya alaşım malzemelere kaplama yapmak için başvurulan önemli bir seçenektir.

Termal buharlaştırma yöntemleri aşağıdaki adımlardan oluşur:

1. Önce kaynak bir malzeme kaynatılarak veya süblime edilerek istenilen miktarda, ölçüde buhar elde edilir.
2. Elde edilen buhar, yüzeyine kaplama yapılacak olan malzeme üzerine taşınır.
3. En son olarak ise, taşınan buhar söz konusu malzeme üzerine yoğunlaştırılır ve katı fazda büyüme gerçekleşir.

Termal buharlaştırma yönteminde çeşitli kimyasal reaksiyonlar meydana gelebilir ve bu yöntem muhtelif buhar basıncılarında yapılabilir. Bu yöntemde gerekli olan buhar fazını oluşturmak için; elektriksel dirençle ısıtmalı filamentler, elektron demetleri, iletim, radyasyon, RF-indüksiyon veya lazerler ile ısıtılabilen potlar vs. buharlaştırma sistemleri kullanılabilir (Seshan 2012). Bu yöntemle elde edilen ince katmanların kalınlığı, bir atomunun kalınlığından bir kaç milimetreye kadar daha kalın olabilir, kendi başlarına müstakil ve kendilerine has özellikleri olan yapılar oluşturabilir, ayrıca elde edilen bu katmanların her birinde farklı malzemeler kullanabiliriz.

Günümüzde ince kaplama sentezleme yöntemleri, Kimyasal buhar kaplama (CVD), fiziksel buhar kaplama (PVD) ve kimyasal-fiziksel buhar kaplama (P-CVD) adlarındaki üç grup yöntemden oluşur. CVD, gaz öncülerden ince film kaplama için kullanılan bir tekniktir (Kuijlaars *et al.* 1995). PVD tekniği kaynak malzemelerin buharlaştırılması veya sıçratılması ile atomların yüzeyden koparılması ve taban malzeme yüzüne biriktirilmesidir. İnce kaplama yöntemleriyle elde edilen temel kaplama çeşitleri aşağıda verilmiştir:

- Kimyasal Banyo Kaplama Yöntemi
- Elektrokimyasal Kaplama
- Buhar Kaplama Yöntemleri
 - Fiziksel Buhar Kaplama (PVD)
 - Vakumda Buharlaştırma
 - Sıçratma
 - İyon Kaplama
 - Kimyasal Buhar Kaplama (CVD)
 - Geleneksel CVD
 - Düşük Basıncılı CVD
 - Lazer Destekli CVD
 - Elektron Destekli CVD
 - Kimyasal-Fiziksel Buhar Kaplama (P-CVD)
 - Plazma Destekli CVD
 - Reaktif Destekli CVD
 - Kimyasal Buhar
 - Polimerizasyon

Kimyasal banyo yönteminde (CBD), taban malzeme sulu çözelti şeklinde hazırlanan kimyasal banyo içine daldırılır. Bu yöntemde film üretmek için kullanacak çözeltinin uygun sıcaklıkta ve pH'a sahip olması ve uygun taban malzeme seçilmesi gerekmektedir; vakumlu ortama ihtiyaç duyulmamaktadır. Düşük taban malzeme sıcaklıklarında yapılması, basit aletler ile yapılabilmesi, geniş yüzeye veya karmaşık

şekle sahip parçaların kaplanabilmesi, bu yöntemde sülfütlü ve selenitli filmlerin üretilmesinde yüksek başarı sağlanması bu yöntemin bazı avantajları olarak bilinmektedir.

Elektrokimyasal kaplama yönteminde, katot-anot sistemi kullanılır ve kaplama yapılacak malzeme bir elektrolitik çözelti içerisine konular ve bu çözeltideki iyonların yüzeyinde birikmesi sonucunda kaplanır. Bu yöntemle elde edilen kaplama ekonomiktir ve bazı önemli özelliklere sahiptir. Bu yüzden üstün teknolojiye sahip mikro elektronik makinelerin yapımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Voevodin *et al.* 2004; Voevodin 2004).

Buhar veya plazma fazlardan atom ve iyonların taban malzemeye geçişi Fiziksel Buhar Kaplama (PVD) yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Düşük basınçlı bir ortamda, atomların malzemenin kaynağı olan hedeflerden taban malzemesinin yüzeyine geçişini sağlanmaktadır. Malzemelerin buharları, hem termal buharlaştırmayla hem de yüksek enerjiye sahip parçalar kullanmak suretiyle hedef malzemenin yüzeyden atomları, iyonları ya da molekülleri sıçratarak oluşturabilir. PVD yönteminin vakumda buharlaştırma, iyon kaplama ve sıçratma olarak bilinen üç alt türü vardır.

Vakumda buharlaştırma yöntemi, ince kaplamaların elde edildiği önemli bir yöntem olup, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemde, katı hedef malzemesi yüksek sıcaklıklarda ısıtılmak suretiyle buharlaştırılır ve kaplama elde edilmesi için daha soğuk olan taban malzeme üzerine yoğunlaştırılır.

Sıçratma yöntemimde buhar, vakumda buharlaştırma yönteminden farklı olarak, ısı ile değil mekaniksel olarak, yüksek enerjiye sahip iyonlarla katı hedef malzemenin yüzeyini bombardıman etmek suretiyle elde edilir. PVD yönteminin bazı avantajları aşağıda gösterilmiştir:

1. PVD kaplamalar bazen diğer kaplama yöntemlerinden daha sert ve korozyona dayanıklı kaplamalar üretebilmektedir.

2. PVD yöntemleri ile büyütülen kaplamalar genellikle, yüksek sıcaklıkta çalışabilirler, darbeye dayanıklılar ve mükemmel aşınma direncine sahip olabilirler.
3. PVD yöntemleri ile organik ve inorganik birçok malzemeni çeşitli taban malzemelerin yüzeyine uygulaması mümkün olmaktadır.
4. PVD diğer kaplama yöntemlerinden daha fazla çevre dostu bir yöntemdir.
5. Bir filmi biriktirilmesi için birden fazla PVD tekniği kullanılabilir.

Kimyasal buhar kaplama (CVD) yönteminde, taban malzeme yüzeyinde bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesiyle kaplama elde edilmektedir. CVD yönteminin bazı avantajları aşağıda gösterilmiştir:

1. CVD çoğunlukla düşük vakumda yapıldığından oldukça basit cihazlar gerektirir ve gerekli vakum ortamı en kısa sürede hazırlanabilir.
2. Kaplama en kısa sürede elde edilebilir.
3. Kaplama bileşiklerini kolayca kontrol etmek mümkündür.
4. Kaplamalarda çoklu bileşik alaşımları oluşturmak mümkündür (Chopra 1983).

2.3.1. Fiziksel buhar kaplama (PVD)

PVD tekniği ile yüksek yoğunluğa sahip kaplamaların üretimi mümkün olmaktadır ve bu kaplamalar genelde aşınmaya üstün dayanıklı kaplamalar olmaktadır. Fiziksel buhar kaplama (PVD) tekniği; atom, iyon veya moleküllerin vakum altında kaplama oluşturmak için katı bir hedeften buharlaştırılarak veya sıçratılarak taban malzeme üzerine fiziksel olarak (rezistans, lazer, elektron bombardımanı vb. ile) biriktirilmesidir. Termal buharlaştırma, Sıçratma ve İyon kaplama, PVD kaplamaların yapılmasında temel üç yöntemdir (Davis 2001).

2.3.2. Sıçratma yöntemleri

1842 yılında, Grow hızlandırılmış pozitif iyonların bir yüzeye çarpmasıyla erozyon oluşabileceğini ortaya koymuştur. 1930 yılında bu yöntemin kullanılmasıyla yalıtkan bir

diskin üzerinde, iletken bir metal kaplama yapılmıştır. 1950 yılında ise Wehner radyo frekans sıçratma tekniğini keşfetmiştir. 1970'li yıllara gelindiğinde de sıçratma konusunda, günümüzde de kullanılan ve oldukça önemli olan manyetik alanda sıçratma yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem, fabrikalarda, seri üretimde kaplama yapmaya imkân vermiş ve daha kısa zamanda daha fazla parçanın kaplanmasını kolaylaştırmıştır. Bu yöntemle, kaplama yapılırken taban malzemeyi olumsuz bir şekilde etkileyen yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekmez ve bu ayrıcalık manyetik alanda sıçratma yöntemiyle mikro elektronik parçalarda kullanılan kaplamalar ve sert kaplamalar elde edilmesini de sağlamaktadır ki, tüm bu avantajları sayesinde birçok sanayi alanında bu yöntemin kullanılmasına olanak sağlamıştır.

Sıçratma yöntemimde, yüksek enerjiye sahip iyonlarla, katı hedef malzemesinin yüzeyinin bombardımana tutulması ve bu suretle malzemedен ayrıştırılan atomların taban malzeme üzerinde birikmesiyle kaplamalar elde edilir. Sıçratma yönteminin özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Bu yöntemle elde edilen kaplamalar, yüksek sıcaklıklarda, yüksek kararlık ve dayanıma sahiptir.
- Elde edilen kaplamaların kalınlığı genellikle üniformdur.
- Çeşitli metalik, kompozit ve seramik hedef malzemeler kullanılabilir.
- Bu yöntemle iletken, yarı iletken veya yalıtkan kaplamalar üretilebilir.
- Kaplama sürecinde serpinti ve damla oluşumu en aza indirilebilir.

Kaplama yapım esnasında iyonların üretim ve hareketine bağlı olarak sıçratma şekilleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Diyot sıçratma
- RF sıçratma
- Triyot sıçratma
- Manyetik alanda sıçratma
- Dengesiz manyetik alanda sıçratma

- Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma

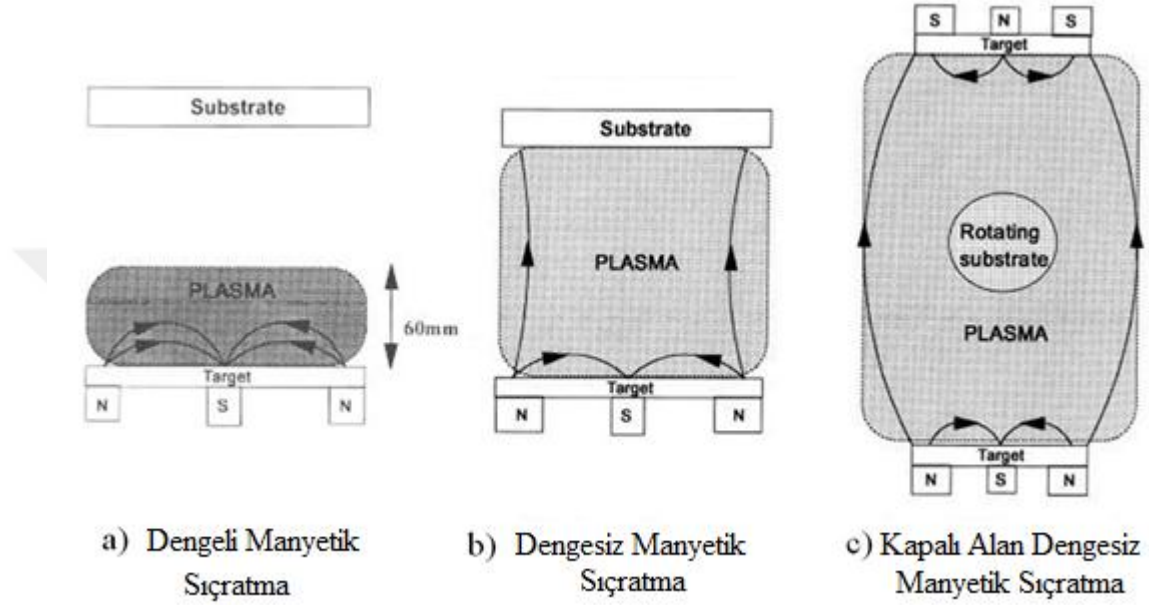
Diyot sıçratmada, gazlı ortamda bir çift elektrota yüksek potansiyel uygulanarak plazma oluşturulur. Gaz atomlarının bir kısmı iyonize olur ve hızla hedefe çarparak yüzeyden atomları koparır ve sıçratır. Diyot sıçratmanın en eski sıçratma yöntemi ve aynı zamanda en basit sıçratma yöntemi olduğu bilinmektedir. Bu sıçratmada hedef malzemenin elektrik ve ısı iletkenliği özelliğine sahip olması gerekmektedir.

RF sıçratmada salınımlı bir güç kaynağı kullanılmaktadır ve 50 kHz'nin üzerindeki frekanslarda hedef malzemenin iletken olması gerekmiyor. Yalıtkan malzemelerin sıçratılabilmesi ve sistemin düşük basınçta çalışabilmesi RF sıçratma yönteminin iki önemli avantajıdır. RF sıçratma yöntemiyle elde edilen kaplamalarda metaller, alaşımlar, karbürler, nitrürler ve oksitler yer alabilir.

Triyot sıçratma tekniğinde ise diyot sıçratma yönteminden farklı olarak, plazmanın iyon akım yoğunluğunun artırılması için anot ve katot arasına elektron yayan bir flaman eklenmiştir. Böylece plazma düşük basınçlarda veya voltajlarda kararlı olabilir ve hızlı bir şekilde kaplama yapılabilir. Ancak bu yöntemin bazı zayıf noktaları vardır. Bu yöntemde kaplama sistemi karmaşıktır ve kontrollü zordur. Bu nedenle de yöntemin, endüstriyel sahada kullanılması oldukça zordur.

Sıçratma sürecinde, hedefin bombardımana tabi tutulması sonucu hem kaplamayı oluşturan atomlar hem de plazmanın kararlılığını, sürekliliğini sağlayan ikincil elektronlar hedef malzemedan sıçramaktadırlar. Manyetik alanda sıçratma yönteminde ikincil elektronların hedefe yakın bölgelerde tutulmasına çalışılır ve böylece plazma hedefe daha yakın bölgede oluşur. Bu yüzden de atom-elektron çarpışması artar ve daha fazla iyon üretilir. Bu da hedefin iyonlarla bombardımanının artmasına, daha fazla sıçratma olmasına ve düşük çalışma basınçlarında kaplama yapılmasına imkân sağlar. İkincil elektronların hedefe yakın tutulması doğal veya elektro mıknatıslar ile sağlanmaktadır. Mıknatısların bir kutbu hedefin merkezinde diğer kutbu ise hedefin kenarında yerleştirilerek, bir manyetik çember oluşturulur ve böylece elektronlar hedefe

yakın tutulur. Bu yöntem, birincisi konvansiyonel (dengeli) ve dengesiz manyetik alanda sıçratma olmak üzere iki tür türdür. Şekil 2.1’de sıçratma yöntemlerinin şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Dengeli, dengesiz ve kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin şematik figürü

Şekil 2.1a ve 2.1b’de görüldüğü gibi dengeli ve dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemleri arasında çok az fark olmasına rağmen, performansları bakımından oldukça farklılık arz ederler. Dengeli manyetik alanda sıçratmada elektronlar tamamen hedefin civarında tutulmaktadır ve taban malzemeye ulaşamamaktadırlar. Ayrıca iyonlar da elektronları takip ettikleri için onlar da taban malzemeye çarpmamaktadırlar. Hâlbuki *reaktif kaplamada* ve *iyon plating* kaplamada iyonların tabana varması şarttır. İyonların tabana varmasını sağlayan yollardan birisi elektronların küçük bir kısmını taban malzemeye yönlendirmektir. Bu yöntem de dengesiz manyetik alanda sıçratma olarak adlandırılmaktadır (Martin 2009).

Dengesiz manyetik alanda sıçratmada kullanılan mıknatısların dış kutbu ile iç kutbunun güçleri farklı ayarlanmaktadır. Böylece Şekil 2.1c’de görüldüğü gibi mıknatıs alanı

çizelgeleri tamamen kapatılmış olmaz ve bir kısmı taban malzemeye doğru yönlendirilir. İkincil elektronların bir kısmı bu yolu takip edebilmekte ve iyonları da beraberlerinde taban malzemeye götürebilmektedirler. Böylece de plazma hedefe yakın bir bölgede oluşur ve aynı zamanda taban malzemeye iyon akışı sağlanır.

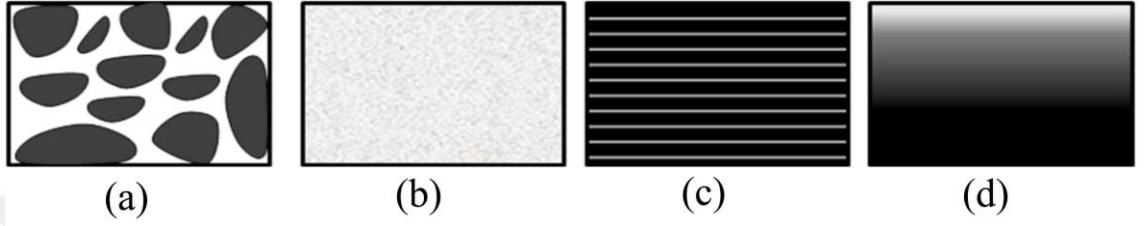
1990’larda, yani dengesiz manyetik alanda sıçratma yönteminin gelişmesinden on yıl sonra, kapalı alanlı dengesiz manyetik alanda sıçratma geliştirilmiştir. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratmada, mıknatısların alternatif kutupları birbiriyle yan yana düzenlenmekte ve sonuçta ortaya çıkan alan çizgileri kapalı olmaktadır. Böylece kaplama cihazının duvarlarına doğru gelen elektronlar önlenmekte, bunun sonucunda ise iyon akım yoğunluğu artmaktadır. Bu yüzden de yoğun, sert ve yüksek adezyon kuvvetli kaplamalar üretilebilmektedir. Dengeli, dengesiz ve kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin şematik figürü Şekil 2.1’de verilmiştir.

2.4. İnce Film Türleri

Yüzey işlemlerin içerisinde, yüzey üzerine farklı malzemelerden elde edilen ince kaplamaların yerleştirilmesi önemli bir yer tutmaktadır. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi çok bileşenli kaplamalar; çok fazlı, kompozit, gradyan ve çok katmanlı kaplamalardan oluşan geniş bir kaplama ailesidir. Son zamanlarda yapılan araştırmaların birçoğu, ikili bileşenli kaplamalara kıyasla daha üstün özelliklere sahip olan çok bileşenli kaplamaların tercih edildiğini göstermektedir.

Çok fazlı kaplama iki veya daha çok farklı fazdan oluşan bir filmidir. İnce kaplamalarda, iki veya daha çok faz aynı anda bulunabilir ve bunların dağılımı kesintilidir. Çok fazlı kaplamaların belirli bir türü olan kompozit kaplamalarda, bir fazın dağılımı kesintisizdir. Bu faz matris olarak adlandırılır ve diğer fazlar matris içinde dağılmış vaziyettedir. İkinci fazı oluşturan yapının elemanlarının boyutları 1 ila 100 nm aralığında olursa, bu şekilde elde edilen kaplama nanokompozit olarak adlandırılır. Gradyan bileşim kaplamalardaki fazların yoğunluğu, alt-tabaka ile dış yüzey arasında değişir, yani keskin bir geçiş mevcut değildir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi çok tabakalı

ince kaplamalar, ard arda biriktirilen ve farklı bileşenlerden oluşan iki veya daha fazla tabakadan oluşmaktadır. Kaplamayı oluşturan tabakaların kalınlıkları 100 Å'dan az olduğunda, çok katmanlı süperlatif kaplama olarak adlandırılır. Farklı kaplama türleri Şekil 2.2'de verilmiştir (Incerti 2004).



Şekil 2.2. Çeşitli kaplama türlerinin şematik gösterimi

*a) çok fazlı, b) kompozit, c) çok tabakalı ve d) gradyan kaplamalar (Incerti 2004)

2.4.1. Sert ince filmler

Sert kaplamalar adından da anlaşılacağı gibi yüksek sertlik değerlerine sahiptir. Sert kaplamalar, yüksek yükleme, yüksek sıcaklıklarda ve aşınmaya dayanımın istendiği malzemeler için uygulanan kaplamalardır. Ancak bununla birlikte bazı tribolojik özellikleri istenilen düzeyde olmayabilir. Modern teknolojinin gelişmesiyle birlikte sert kaplamalar; optik, opto-elektronik ve diğer alanlarda da kullanılmaya başlanmıştır. Bu yüzden sert kaplama için önceden yapılan tanımlar da değişmiştir. Bu yeni kullanım alanlarında ihtiyaç duyulan kaplamada sertlik özelliği gerekmemiş olabilir; ancak elde edilen kaplamalardaki sertlik özelliği çıkarılmamış, aynı kalmıştır. Bu nedenle kaplamanın isminde yer alan “sert” kelimesi de kalkmamıştır. Sert kaplamalardaki, muhtelif sertlik türleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Bunshah 2001).

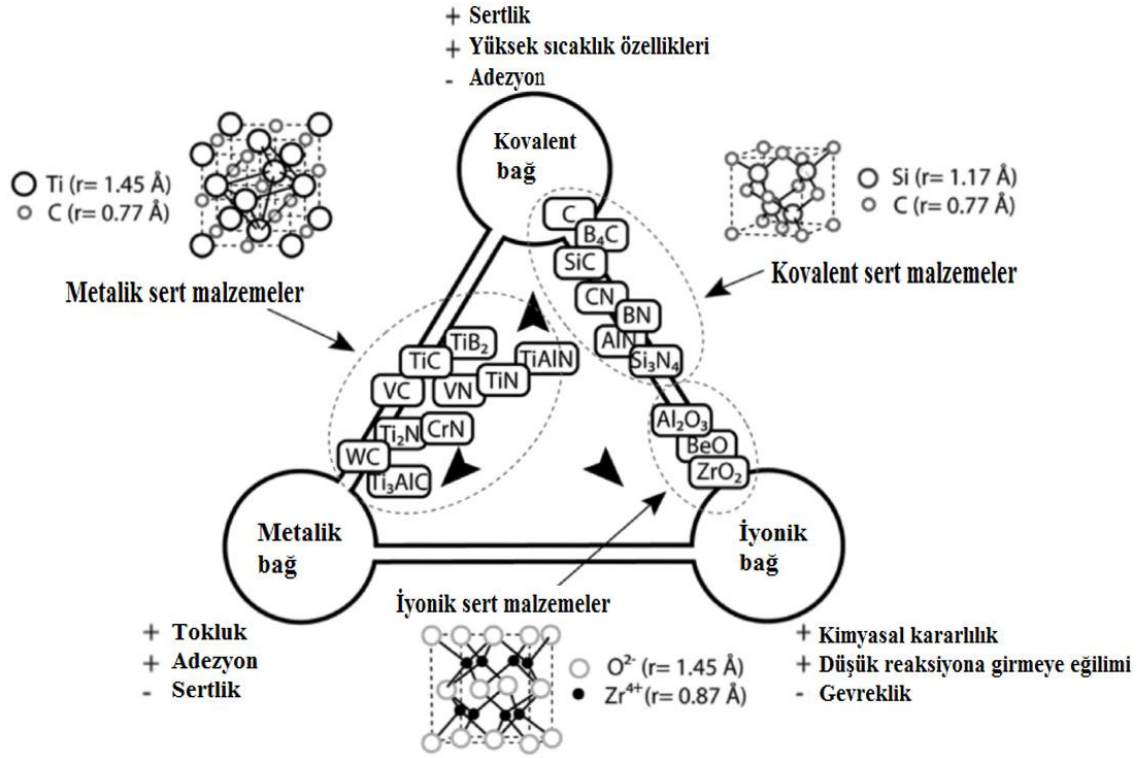
- Tribolojik olarak sert (aşınmaya dirençli ve düşük sürtünmeli),
- Optik olarak sert (lazer ve ışığa karşı duyarsız),
- Isınımaya karşı sert (gama ısınları, nötronlara ve beta parçacıkları gibi yüksek enerjili parçacıklara karşı dayanıklı),
- Elektriksel olarak sert (yüksek elektron hızları)

Sert kaplamalar yüksek sertlikleri yanında dekoratif renkleri, kimyasal kararlılıkları nedeniyle de tercih edilmektedirler. Sert kaplamaların dekoratif uygulamalarda çeşitli renklerinin yanında zamanla oksitlenerek renklerini yitirmemeleri, kolayca çizilmemeleri ve aşınmamaları gibi özellikleri bu tür kaplamaların tercih edilmesinin diğer bazı sebepleridir. Ayrıca bu tür kaplamaların üretim tekniklerinin, özellikle fiziksel buhar yöntemlerinin, geleneksel kaplama yöntemlerine kıyasla çevreye çok az zarar veren yöntemler olması da bir başka tercih sebebidir. Aşağıda sert kaplamaların bazı uygulamalarına örnekler verilmiştir:

- Kesici Takımlar ve Form Takımlar
- Makine Elemanları
- Erozyon ve Korozyona dayanıklı maddeler
- Dekoratif Kaplamalar

Sert kaplama; torna kalemleri, freze çakıları, matkaplar ve karbür kesici uçlar gibi muhtelif kesici aletlerde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu kaplamaların en çok kullanıldığı taban malzemeler ise, yüksek hız çelikler ve sert karbür uçlardır. Yüksek sert kaplamalarda abrazif ve adhesiv aşınma azalmaktadır ve takım ile iş parçası arasındaki sürtünmeler en aza inmektedir, bu nedenle enerji kayıpları azalmakta ve takım üzerinde daha az bir ısı yükü oluşmaktadır (Bunshah 2001; Keleşoğlu 2011; Schleinkofer *et al.* 2014).

Sert kaplamaların çoğu; oksitler, karbürler, nitrürler ve seramik alaşımlar gibi seramik bileşikler ile elmas ve c-BN gibi yarı kararlı (metastable) malzemelerdir. Bu seramik bileşiklerin özellikleri; kompozisyon, stokiyometri, mikroyapı, kusurlar ve kaplama esasındaki tercihli yönelmelere bağlıdır. Elmas, elmas benzeri karbon (DLC), BN ve nanotabakalı yapıdaki kompozitler, günümüzde “süper sert” malzeme olarak tanımlanmaktadır (Bunshah 2001; Mitterer 2014).



Şekil 2.3. Sert kaplama türleri (Mang *et al.* 2011)

Sert kaplamalar; genellikle termal püskürtme, kimyasal buhar kaplama (CVD) ve fiziksel buhar kaplama (PVD) yöntemleri ile üretilirler. Bu işlemler kendilerine has özellikler ve imkânlarla bileşim ile sertliği optimize ederek istenen performansı ve özellikleri elde etmeyi mümkün kılarlar. Şekil 2.3’de sert kaplamaların türleri ve özellikleri verilmiştir.

2.4.2. CrN ince filmler

CrN kaplamalar, ince taneleri ve düşük stresli yapılarıyla bilinirler ve onların bu özellikleri, PVD yöntemler kullanılarak daha büyük kalınlıklarda kaplamalar elde edilmesini sağlar. CrN kaplamalar, aşınma ve korozyona karşı korunması gerekli olan alüminyumun basınçlı dökümünde kullanılan kalıpları ve birçok endüstri sahasında kullanılan muhtelif kalıplar ile aletlerin kaplanması için oldukça ideal bir seçimdir. Ayrıca PVD ile üretilen CrN kaplamalar, geleneksel galvanik sert krom kaplamalar için

bir alternatif oluşturmaktadır. CrN kaplamalar, korozyon dirençleri, aşınma dirençleri, sürtünme davranışları ve toklukları bakımından TiN kaplamalardan daha nitelikli olarak bilinmektedirler (Ding *et al.* 2008). CrN filmlerin elde edilmesinde, en çok başvurulan yöntemler, reaktif manyetik alanda sıçratma ve ark buharlaştırma yöntemleridir (Pulugurtha 2007).

CrN kaplamalar için tercih edilen yönelim (111), Cr₂N fazı için (200)'dür. CrN kaplamalar için tercih edilen yönelim, taban sıcaklığının ve negatif bias voltaj'ının artırılması ile (200) den (111)'e değiştirilebilir (Lee *et al.* 2006). Taban sıcaklığı 200°C'de tutulursa, Cr, Cr₂N ile CrN ve 400°C'de tutulursa Cr₂N ve CrN içeren çok-fazlı karışım ortaya çıkmaktadır. Ayrıca CrN fazı tercih yönelimi, yüzey sıcaklığı 200°C'den 400°C'ye yükseltildiğinde (100)'den (111)'e değişir (Pulugurtha 2007).

Cr-N sisteminde sertlik değerleri Cr₂N filmler için yaklaşık 24 GPa ve CrN faz için 25 ve 31 GPa arasındadır (Knotek *et al.* 1991). Sıçratılmış filmlerde, gaz karışımı %10 N₂ içerirse en çok Cr₂N fazı oluşmaktadır, N₂ %20 üzerine çıkarıldığında ise, çoğunlukla stokiyometrik CrN birikir.

RF ve DC reaktif manyetik alanda sıçratma yöntemleriyle biriktirilen CrN kaplamaların yapılış esnasında, üretim sırasında taban malzemeye uygulanan biyas gerilimi -100 V'den az olursa kolonsal yapı oluşur ve CrN kaplamalar gevşek bir biçimde istiflenir (Nam *et al.* 2001).

CrN kaplamaların yoğunlukları, kütle yoğunluklarına bölüldüğünde ortaya çıkan sonuç %55 ve %85 arasında bir oran değişimini gösterir (Cunha *et al.* 1999). Nam ve arkadaşları manyetik alanda sıçratma yönteminde, biriktirme oranının, CrN_x filmlerin mekanik özellikleri ve mikro yapısı üzerindeki etkisini incelemiştir. Nam, tüm sıçratılmış CrN_x filmlerin Thornton modelinin 1. Bölgesinde (sütunlu yapı) yer aldıklarını ve filmlere azot atomu eklenmesiyle onların yapısal yoğunluklarının arttığını ortaya koymuştur (Nam *et al.* 2001).

Mo ve Zhu, CrN kaplamaların oksidasyon direnci TiN kaplamaların daha üstün olduğu nakletmiştir (Mo and Zhu 2009).

2.4.3. CrAlN ince filmler

Üçlü nitrür filmler; uygun koşullar altında, ikili nitrür filmlerin özelliklerinin kombinasyonuna sahip olurlar ve böylece daha üstün özellikli filmler oluşturabilirler. TiAlN ve TiZrN filmlerinin ikili TiN filmlerine kıyasla daha üstün bir aşınma direncine sahip olmaları bu duruma örnek olarak verilebilir. Üçlü Cr-X-N (X=Ti, Al, Si, C, B, Ta, Nb, Ni) kaplamalar, CrN kaplamalarla karşılaştırıldığında büyük bir ilerleme olarak görülmektedir.

Kaplamalar talaş kaldırma işlem sırasında yüksek sıcaklıklara maruz kaldıkları için termal kararlılık onlar için en temel gerekliliktir. CrN filmler; kesme aletleri, döküm kalıpları ve makine parçalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ama CrN kaplamaların oksidasyon direnci, 800°C'ye kadar yeterlidir ve bu sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda bu tür kaplamalar fiziksel niteliklerini hızlı bir şekilde kaybederler. Bununla birlikte Cr-N kaplama sistemine Al eklenmesi, söz konusu kaplamaların daha yüksek sıcaklıklarda işlev görmesi için gerekli oksidasyon direncine sahip olmasını sağlar. CrAlN kaplamaların, Al içeriğine bağlı olarak 900°C'deki bir sıcaklığa kadar istikrarını koruduğu, temel niteliklerinden ödün vermediği bildirilmiştir. CrAlN kaplamalar, CrN kaplamalar ile karşılaştırıldığında, aynı zamanda onlara oranla daha yüksek bir sertliğe ve daha düşük bir sürtünme katsayısına sahiptirler (Tlili *et al.* 2012).

TiN-temelli (örneğin TiAlN) kaplamalar ile karşılaştırıldığında, CrN-temelli çok bileşenli kaplamalar (özellikle yüksek Al içeriği ile örneğin CrAlN) daha iyi abrazyon aşınma direnci göstermiştir (Reiter *et al.* 2005; Ding *et al.* 2008).

Birçok araştırmada, CrAlN kaplamaların TiAlN kaplamalardan daha yüksek bir oksidasyon direnci sergilediği kaydedilmiştir. Her iki kaplama türünde de alüminyum oksijen difüzyonu bastırabilen koruyucu oksit oluşturabilir. Üçlü nitrür kaplamalar,

kübik B1 yapı ile mekanik özelliklerinin iyi olması nedeniyle, genelde pratik amaçlar için kullanılmaktadırlar. AlN fazı, B1 yapıya sahip değildir; ama geçiş metal nitürler arasında B1-CrN yapısı ile en yüksek çözünürlük oranına ulaşmaktadır. Ancak AlN, geçiş nitürlerin B1 yapısında kritik bir yüzdeden fazla olursa, yapı B4 wurtzite-tipine dönüşür. Bu kritik yüzde TiAlN için %65.3 mol ve CrAlN için %77 mol civarındadır. Bu nedenle CrAlN, gelişmiş yüksek hızlı imalat yöntemlerinde çok umut verici bir aday olabilir (Sugishima *et al.* 1997; Banakh *et al.* 2003; Ding *et al.* 2008).

2.4.4. CrAlYN ince filmler

İtriyum gibi reaktif elementlerin TiAlN ve CrAlN esaslı PVD kaplamalara ilave edilmesinin, onların termal kararlılığını artabileceğini ve mekanik özelliklerini geliştirilebileceğini göstermiştir. Bununla birlikte itriyumun en önemli etkisi oksidasyon direnci üzerinde olmaktadır. İtriyumun; oksidasyon ve korozyon saldırısı sırasında, nitür tane sınırlarına birikinti teşkil ederek difüzyon süreçlerini geciktirdiği bilinmektedir (Qi *et al.* 2013).

Rovere ve çalışma arkadaşları; CrAlYN filmlerde oksidasyon direncinin arttırılması için, Y'nin %2 mol olması gerektiğine ve Y'nin daha fazla eklenmesi (\geq %4 mol) halinde ise, koruyucu olmayan yarı dengeli alümina (γ , θ) tufal oluşması nedeniyle oksidasyon direncinin düşüğünü ifade etmektedirler (Rovere *et al.* 2008; Ross *et al.* 2010).

Bu tür kaplamalarda, İtriyum içeriği %1 (%2 mol YN)'i aşmamışsa yoğun ve yapışkan olan karışık $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ tufal oluşumunu teşvik ederek $1000^\circ C$ 'yi aşan sıcaklıklara kadar umut verici oksidasyon direnci sağlar. Daha yüksek Y içeriği termal kararlık ve termomekanik özelliklerini geliştirir, düşük stres düzeylerde daha yüksek sertlik oluşturur ve difüzyon hızını düşürür. Bu CrAlN'nin SHP $Cr_2N + SHP AlN + N_2$ yapısına dönüşüm hızını ve sonra da bu son yapının HMK $Cr + SHP AlN + N_2$ yapısına dönüşüm hızını azaltmaktadır. Bununla birlikte yüksek itriyum, hızla büyüyen ve koruyucu olmayan alümina polimorflarının (γ , θ), koruyucu ve istikrarlı Al_2O_3 (α)'ya

dönüşümünü engellenmektedir. Bu yüzden de oksidasyon direncinin düşmesine sebep olur (Rovere *et al.* 2008).

2.4.5. CrAlYN/CrN ince filmler

Birçok çalışmada çok katmanlı kaplamaların tek katmanlı kaplamalardan daha üstün özelliklere sahip oldukları bildirilmiştir. Çok tabakalı kaplamalarda katmanların ara yüzleri dislokasyonlar hareketlerine engel olabilmekte ve plastik deformasyonu azaltmaktadır. Böylece de şekil değiştirmeye karşı olan mukavemet artmaktadır. Ayrıca tabakaların ara yüzlerin ve tane sınırlarındaki nano ölçekli bireysel özellikleri, genel kaplamadaki özellikleri belirlemektedirler.

Son zamanlarda, TiAlN/TiN gibi titanyum esaslı çok tabaklı kaplamalarda titanyum yerine Cr'un kullanılması bu kaplamaların aşınma ve oksidasyon direncinin geliştirilebileceğini göstermiştir. Ayrıca, CrAlN esaslı kaplamalara reaktif elementlerin ilavesi kaplamaların termal kararlılığını ve mekanik özelliklerini geliştirebilir. İtiryum gibi reaktif elementlerin nitrür tane sınırlarına yerleşerek oksidasyon ve korozif saldırı sırasında difüzyon süreçlerini geciktirebileceğine inanılmaktadır. Bununla beraber bu kaplamaların özelliklerini büyük ölçüde katmanların kalınlıkları etkilemektedir (Ross *et al.* 2010).

2.4.6. CrAlYN/CrY ince filmler

Fiziksel buhar kaplama (PVD) yöntemiyle büyütülen CrN, CrAlN ve CrAlYN gibi sert kaplamalar, mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle genellikle koruyucu kaplamalar olarak kullanılmaktadır. Uyumlu bir alt tabaka üzerinde büyütülmüş olan bu tür kırılğan kaplamaların sergiledikleri mekanik ve tribolojik davranışları yükleme koşulları ve kalıntı gerilmeler tarafından etkilenmektedir. Çeşitli kullanımlarda belirli fonksiyonel gereksinimlerini karşılamak için, çok tabakalı kaplamalar iki tabakalı kaplamalar ile karşılaştırıldığında kolaylıkla kalıntı gerilmelerinin kontrol edilebilmelerinden dolayı

çok daha fazla elverişli olmaktadır, ayrıca, çok tabakalı kaplamalarla daha yüksek adezyona sahip, daha kalın ve yüksek sertlikli kaplamalar üretilebilmektedirler.

Sert bir kaplama tam uyumlu olmayan bir taban malzeme üzerinde büyütülmüşse kullanım esnasında kaplamada hasarlar genelde ya taban malzeme ile kaplamanın ayrılması (delaminasyon) veya kaplamada kırılmaların meydana gelmesi nedeniyle oluşmaktadır. Oluşan bu hasarlar temelde bası kalıntı gerilmeler ve onların kaplamada dağılım şekliyle ilgilidir. Çok tabakalı kaplama yaklaşımı kullanarak etkin bir kalıntı gerilme kontrolü yapılabilmekte ve kaplamanın adezyon kuvveti artırabilmektedir. Metal-seramik kombinasyonlar kaplamalarda metalik tabakanın kalınlığındaki artış kalıntı gerilmelerde azalma sağlar, ancak çok tabakalı kaplamanın performansını önemli ölçüde azaltabilir. Diğer bir seçenek, metalik ve seramik tabakalarının eşit kalınlığa sahip olmalarıdır. Bu durumda tabakalardaki kalıntı gerilme çok farklı olabilir ve bu yüzden kaplamanın performansını düşürebilmektedir. Üçüncü bir seçenek kalın bir seramik tabakanın ince metalik tabaka ile büyütülmesi olmaktadır. Bu durumda taban malzeme ile kaplama ara yüzeyinde büyük ölçüde bir kalıntı gerilme oluşabilir ve çatlama ilerlemesine neden olabilmektedir. Bu nedenle, seramik ve metalik belirli bir kaplama kalınlığı için tabakaların optimum bir kalınlıkta olmaları gerekmektedir. Optimum kaplama tabakaları kalınlığı adezyon ve tokluk açısından çok katmanlı kaplamaların performansını arttırabilmektedir (Hintermann 1984; Djabella and Arnell 1993; Ali *et al.* 2015).

CrAlYN kaplamaların çok tabakalı şekilde sentezlenmesiyle, tokluk ve tribolojik özelliklerinin yanı sıra sertlik ve elastikiyet katsayısı özelliklerini de geliştirdiği bildirilmiştir (Martínez *et al.* 2003). Ayrıca, sert CrAlYN katmanları ile tok ve sünek CrY tabakaları bir araya getirildiğinde, kaplamadan daha üstün sertlik, tokluk ve tribolojik özellikler beklenmektedir. Bu çalışmada ilk kez CrAlYN/CrY ince filmleri sentezlenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Malzemeler

CrAlYN/CrY çok tabaklı filmleri için alt tabaka olarak M2 takım çeliği seçilmiştir. M2 takım çeliğinin kimyasal kompozisyonu, aşağıda, Çizelge 3.1’de verilmiştir:

Çizelge 3.1. M2 takım çeliğinin kimyasal kompozisyonu

Takım çelik		Kimyasal bileşim (%at)				
AISI	UNS. No.	C	Cr	V	W	Mo
M2	T11302	0.85	4.00	2.00	6.00	5.00

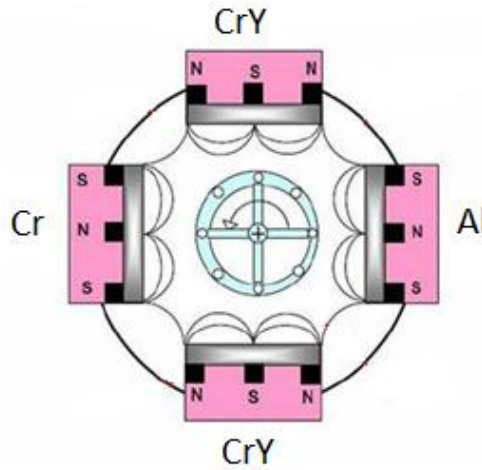
15×15×2 mm ölçülerinde kesilen M2 takım çeliği numuneler, ısı işlem yapılarak sertlik değerleri 8 GPa’a getirilmiştir. Numunelerin sonra yüzeyleri taşlanarak $R_a=70 \mu\text{m}$ yüzey pürüzlülüğüne ulaşan 63 adet takım çeliği numunenin, yüzey pürüzlükleri mekanik parlatma ile $R_a=10 \mu\text{m}$ değerine getirilmiştir. Kaplama öncesi $1 \mu\text{m}$ alümina süspansiyon ile parlatma yapılarak $R_a=0.05 \mu\text{m}$ olacak şekilde tekrar parlatılmıştır.

CrAlYN/CrY sentezlemek için iki CrY hedef, bir Cr ve bir de Al hedef kullanılmıştır. Ayrıca nitrürlü faz oluşumu için azot gazı kullanılmıştır.

3.2. CrAlYN/CrY Kaplama

Tez çalışması kapsamında M2 takım çeliği üzerine, CrAlYN/CrY kaplamalarının büyütülmesi için, kapalı alanda dengelenmemiş manyetik-alanda sıçratma tekniği (CFUBMS) kullanılmıştır. CFUBMS ile yapılan çalışmalarda, metalürjik amaçlı üretilen filmlerin yapısal özelliklerinin proses parametreleri ile kontrol edilmesinin daha kolay olduğu ve bu kaplamalara istenilen yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerin

kazandırıldığı görülmektedir (Efeoglu and Celik 2001; Efeoglu 2005; Efeoglu and Bulbul 2005). Kullanılan proseste taban malzemesinin sıcaklığının 350°C'yi geçmemesi, taban malzemesinin yapısal özelliklerinin değişmeyeceği noktasında bir avantaj olarak değerlendirilmektedir. Tez çalışması kapsamında CFUBMS tekniğinin kullanıldığı PLASMAG-550 sisteminde (Şekil 3.1) dört ayrı magnetron mevcut olup, her bir magnetron birbirinden bağımsız olarak çalışabilme yeteneğine sahiptir. Ayrıca ikisi zayıf, ikisi kuvvetli doğal magnetlerle konfigure edilerek yoğun-kontrol edilebilir bir plazmanın oluşumu sağlanabilmektedir. Laboratuvarımızda mevcut olan ve Şekil 3.2'de gösterilen PVD kaplama ünitesi, çok yoğun mikro-yapının büyütülebilmesi için taban malzemeye ve 2 magnetrona aynı anda veya bağımsız olarak Pulsed-dc güç uygulayabilmektedir.



Şekil 3.1. CFUBMS tekniğinde kullanılan PLASMAG-550 sisteminde hedef malzemenin yerleştirme düzeni

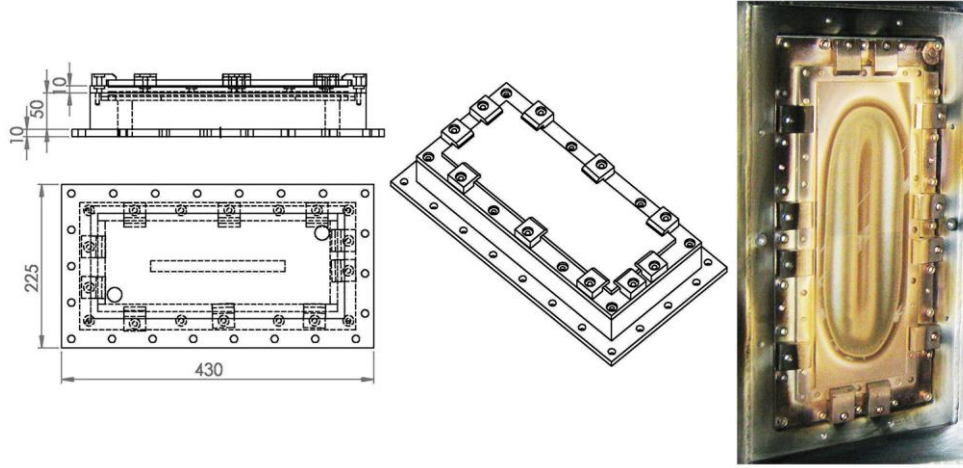


Şekil 3.2. kaplamaların büyütülmesi için kullanılan PVD kaplama ünitesi

Çalışmalar ve deneyler Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Yüzey Teknolojileri Ar&Ge Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının yürütüleceği birim altyapı olanakları açısından teknolojik donanımlara sahiptir.

Laboratuvarımızda mevcut CrY hedeflerinin küçük olması nedeniyle, kaplama cihazına montaj edilebilir durumda değildi. Bunun için bakır plaka, çelik bloklar ve pirinç pabuç imalatı gerçekleştirilerek, montaj sağlanmıştır. İlgili parça teknik resmi Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

Taguchi deney tasarımına göre kaplama işlemi programlanmıştır. Kaplama işlemi, taban malzemeler ve cam örnekler üzerine uygulanmıştır. Kaplama parametreleri Çizelge 3.2 verilmektedir.



Şekil 3.3. Mevcut CrY hedeflerinin küçük olması nedeniyle, kaplama cihazına montaj edilebilmesi için bakır plaka ve pirinç pabuç imalatı yapılmıştır

Çizelge 3.2. Kaplama parametreleri

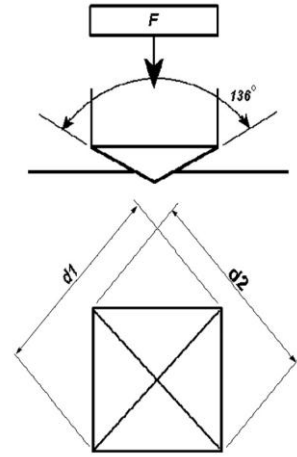
Değişken Parametreler		Seviyeler		
		1	2	3
CrY Hedef Akımı (A)		0.5	1	1.5
Al Hedef Akımı (A)		2	2.5	3
Çalışma Basıncı (mTorr)		2	2.5	3
Frekans (kHz)		150	200	250
Sabit Parametreler				
Taban Malzeme Gerilimi (-V)		75		
Cr Hedef Akımı (A)		2		
Görev Süresi (μ s)		2		
Kaplama No	CrY Hedef Akımı (A)	Al Hedef Akımı (A)	Çalışma Basıncı (mTorr)	Frekans (kHz)
R1	0.5	2	2	150
R2	0.5	2.5	2.5	200
R3	0.5	3	3	250
R4	1	2	2.5	250
R5	1	2.5	3	150
R6	1	3	2	200
R7	1.5	2	3	200
R8	1.5	2.5	2	250
R9	1.5	3	2.5	150

3.3. Mikro-Sertlik Ölçümleri

İşlemler öncesi taban malzeme için numuneler ve bu numunelerin üzerinde büyütülen CrAlYN/CrY tabakasının mikro-sertlik ölçümleri; Şekil 3.4a'de gösterilen Buehler Micromet 2001 mikro-sertlik cihazı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.4b'de şematik olarak gösterilen 136° satıh açılı Vickers elmas kare piramit uç, 10gf'lık bir yükte 15 s süreyle numune yüzeyine bastırılarak yüzeyde deformasyon izleri oluşturulmuştur. 15 s'lik yükleme sonrasında kaplama yüzeyinde meydana gelen izlerin köşegen uzunluklarının ortalaması alınıp Vickers Sertliği $\approx 1,854$. Yük / (köşegen uzunluklarının ortalamasının karesi) formülünde yerine konularak yüzeyin sertliği Vickers cinsinden hesaplanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.4. a) Micro-sertlik cihazı ve b) vickers micro-sertlik ölçümünün şematik gösterimi

3.4. Nano-Sertlik Ölçümleri

Mikro ya da makro testlerde mekanik özellikleri bilinen genellikle elmas gibi çok sert malzemelerden yapılan bir uç ile özellikleri bilinmeyen malzeme yüzeyine kuvvet

uygulanır. Sertlik, çoğu yöntemlerde yüklenmenin etki ettiği alanın boyutlarını ışık mikroskobu ile ölçmekle elde edilmiştir.

Nano-sertlik yönteminde küçük boyutta uçlar ve küçük yüklemeler kullanılır. İz oluşturulan alan birkaç nanometre derinliğinde olduğu için sertliği ölçebilmek için taramalı electron mikroskobu ile iz resimleri değerlendirilebilir ancak bu kolay bir yöntem değildir. Mikroskop kullanmak yerine izin derinliği kaydedilir ve uç geometrisi kullanılarak izin alanı tespit edilir. Bu verilerle Nano-sertlik elde edilir ve yüklemeseşkil değiştirme eğrisi oluşturulur (Oliver and Pharr 2004).

3.5. XRD Analizi

İşlemler öncesi ve sonrası yapı içerisinde bulunan fazların tespit edilmesi ve bu fazlarda nasıl bir değişimin meydana geldiğini ortaya koymak için X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Üzerinde çok tabakalı kaplama büyütülmüş olup bu kaplamanın XRD ölçümlerini, Şekil 3.5’de gösterilen, $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$ dalga boyunda Cu-K α kaynaklı Rigaku-2200D/Max difraktometre cihazı ile yapılmıştır. Bu çalışmada M2 çelik üzerinde büyütülmüş olan ve daha sonrasında yüksek sıcaklıkta bekletilmiş kaplamaların, XRD sistemiyle ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm değerleri, 20-90° tarama aralığında, 2.5 derece/dak tarama hızında ve 0.1 derece tarama adımında gerçekleştirilmiştir. Tabakalardan elde edilen kırınımın değerlendirilmesi sonrasında ortaya çıkan grafikler, XRD cihazını kontrol eden bilgisayarda mevcut standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik listeleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.5. XRD cihazı

3.6. SEM- Topografi Analizleri

İşlemler sonrası taban malzemeler üzerinde oluşturulmuş yüzey topoğrafyası ve aşınma izlerini gösteren fotoğraflar, Şekil 3.6'da gösterilen SEM-Jeol 6400 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskop (SEM)

3.7. Aşınma DeneYleri

Kaplama işlemi yapılmış ve işlemsiz alaşımların tribolojik özelliklerini ortaya koymak için, CSM-HT-Tribotest sistemi pin-on-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Tribotestler oda sıcaklığında yapılmıştır. Elde edilen kaplamanın aşınma özelliklerini (sürtünme katsayısı ve aşınma oranı) sayısal olarak belirlemek için, bilgisayar kontrollü Pin-on-disk cihazının kaplama üzerindeki izlerinden yararlanılmıştır. Böylece kaplamanın özelliklerini gösteren grafikler oluşturulmuştur. Aşınma değerlerinde karşıt malzeme olarak 6 mm çapındaki alümina bilyeler kullanılmıştır. Aşınma deneyleri sırasında BF2 yük algılayıcı (load transducer) yardımıyla algılanan sürtünme kuvvetleri bilgisayar ortamına aktarılarak sürtünme kuvveti-süre ve sürtünme katsayısı-süre grafikleri elde edilmiştir. Bu işlemler, aşınma cihazına bağlı özel elektronik kartlar ve bilgisayara yüklenmiş özel paket programı vasıtası ile otomatik olarak da elde edilmiştir. Cihaz maksimum sürtünme kuvvetine ya da belirlenen aşınma süresine ulaştığında deney otomatik olarak sonlandırılmaktadır.



Şekil 3.7. Teer-Tribotest sistemi pin-on-disk aşınma cihazı

Deney sonucunda yüzey üzerinde oluşturulan aşınma izlerinden aşınma oranlarının hesaplanması için Mitutoyo Yüzey Profilometre kullanılmıştır. Aşınma oranlarının doğru olarak belirlenmesi için, mikroskop ile aşınma izleri gözlemlenerek aşınma modelini en iyi tanımlayacak homojen bölgeler seçilmiştir. Aşınma oranının belirlenmesi için aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır:

Denklem 3.1

$$\text{Aşınma Mesafesi} = \text{Aşınma İzinin Çevresi} \times \text{Dönme Devri} \times \text{Aşınma Zamanı}$$

Denklem 3.2

$$\text{Kaplamanın Aşınma Oranı} = \frac{\text{Aşınan Hacim (mm}^3\text{)}}{\text{Uygulanan Yük (N)} \times \text{Aşınma mesafesi (mm)}}$$

Aşınma oranları K ile gösterilmektedir ve hacimsel aşınmanın temas yükü ve kayma mesafesi ile doğru orantılı olduğunu ifade etmektedir. Bu aşınma oranı, aşınma testlerinde bir standart olarak öngörülmüştür ve günümüzde deney numunelerini standartlara göre karşılaştırmak için bu değer kullanılmaktadır.

3.8. Çizik (Scratch) Testi

CrAlYN/CrY kaplamanın adezyon davranışını belirlemek için Scratch test sistemi kullanılmıştır. Kaplanma işlemi uygulanmış numunelerin Scratch testi için Revetester CSM marka test cihazı kullanılmıştır (şekil 3.8). Kaplama adezyon direnci, 100 N/dk yükleme oranında ve 10 mm/dk'lık hızda, 0.2 mm çapa sahip Rockwell-C uç kullanılarak belirlenmiştir. Deneyden sonra meydana gelen Scratch izleri metal mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Scratch testi için kullanılan Revetester CSM marka test cihazı Şekil 3.8 de gösterilmiştir ve test parametreleri Çizelge 3.3 verilmiştir.

Çizelge 3.3. Çizik test parametreleri

Yükleme oranında	Hız	Rockwell-C uç çapı
100 N/dk	10 mm/dk	0.2 mm



Şekil 3.8. Çizik test cihazı

3.9. Isıl İşlem

Oksitlenme deneyleri yapması için numuneler bir masaüstü fırın'da (Şekil 3.9) bir saat süreyle laboratuvar şartlarında (nem oranı \approx 50-55) üç farklı sıcaklığa (400, 600 ve 800°C) maruz bırakılmıştır. Oksitlenme sürecinden sonra numunelere XRD analizi

ve 800°C'ye maruz kalan numuneler üzerinde scratch testi yapılmıştır. Numunelerin maruz kaldıkları en yüksek sıcaklık 800°C olduğu için scratch testi bu numuneler üzerinde yapılmıştır. Talaşlı imalat gibi birçok endüstriyel uygulamada parçaların yaygın olarak en fazla 800°C maruz kaldıkları için bu sıcaklıkta deney yapılmıştır.



Şekil 3.9. Masaüstü fırın

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

M2 yüksek hız takım çeliği ve cam üzerine darbeli-doğru akım (Pulsed DC) kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile Çizelge 4.1’de verilen parametreler altında CrAlYN/CrY kaplamalar yapılmıştır. Yapılan yapısal mekanik ve tribolojik test analizlerden elde edilen sonuçlar ayrı ayrı tez de bulunmaktadır.

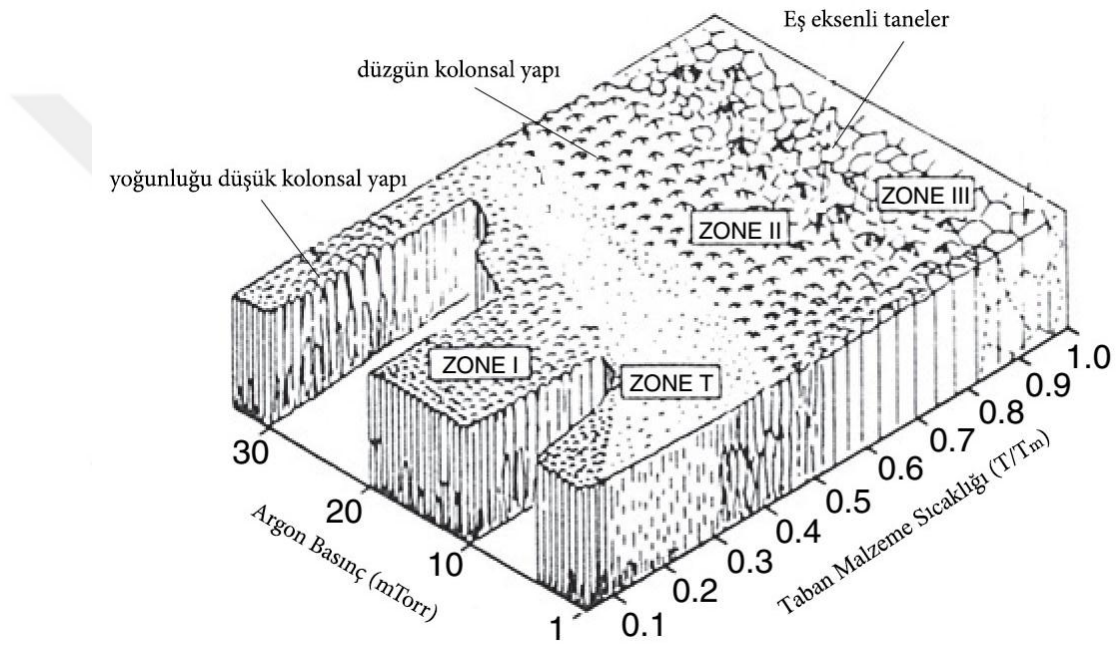
Çizelge 4.1. Kaplama parametreleri

Değişken Parametreler		Seviyeler		
		1	2	3
CrY Hedef Akımı (A)		0.5	1	1.5
Al Hedef Akımı (A)		2	2.5	3
Çalışma Basıncı (mTorr)		2	2.5	3
Frekans (kHz)		150	200	250
Sabit Parametreler				
Taban Malzeme Gerilimi (-V)		75		
Cr Hedef Akımı (A)		2		
Görev Süresi (µs)		2		
Kaplama No	CrY Hedef Akımı (A)	Al Hedef Akımı (A)	Çalışma Basıncı (mTorr)	Frekans (kHz)
R1	0.5	2	2	150
R2	0.5	2.5	2.5	200
R3	0.5	3	3	250
R4	1	2	2.5	250
R5	1	2.5	3	150
R6	1	3	2	200
R7	1.5	2	3	200
R8	1.5	2.5	2	250
R9	1.5	3	2.5	150

4.1. SEM Görüntüleri

Bu çalışmada darbeli-dc akım kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak; Taguchi L9(3⁴) deney tasarımı ile elde edilen 9 farklı süreç parametrelerinde CrAlYN/CrY filmleri kaplanmıştır. Cam taban malzemeler üzerine büyütülen CrAlYN/CrY çok tabakalı filmlerin kalınlıkları, kırılma yüzeylerinden SEM

görüntüleri alınarak belirlenmiştir. Kaplanan numunelere ait kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. SEM görüntülerden alınan sonuçlarda, kullanılan 9 adet farklı CrAlYN/CrY çok tabakalı kaplamaların hepsinin, yoğun bir kolonsal yapı sergilediği görülmüştür. Ama bunlardan R2, R5, R6 ve R7 kaplama parametrelerinde elde edilen filmlerin, diğerlerine oranla çok daha belirgin kolonsal yapılar sergilediği görülmektedir.



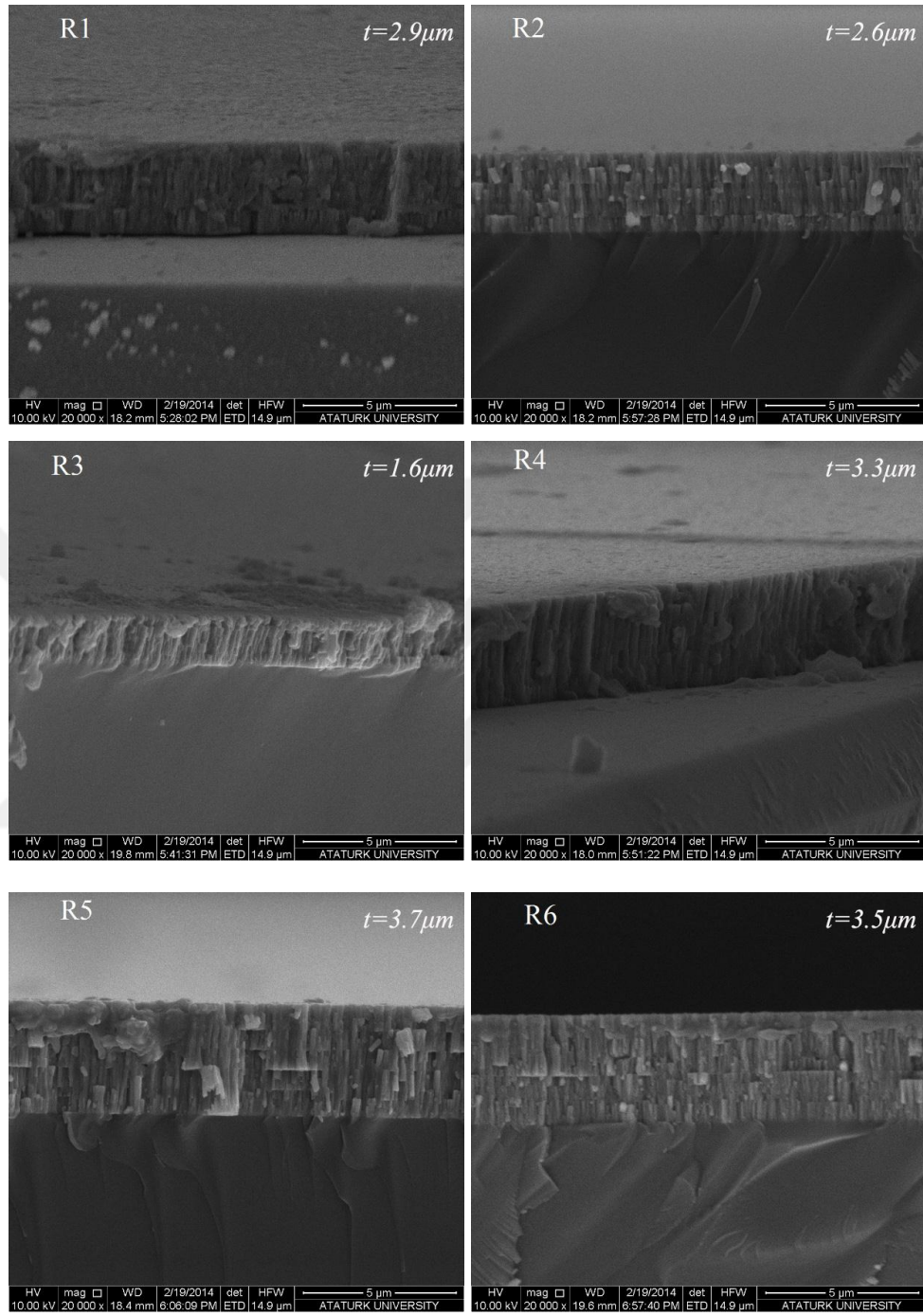
Şekil 4.1. Thornton Zone Model (Thornton 1986)

Thornton ve diğer yapı zone modelleri (Arnell, Messier, Musil, Craig vd), ince filmlerin morfolojilerinin kaplama parametrelerinden nasıl etkilendiklerini göstermektedirler (Kelly and Arnell 2000). Thornton modelinde, Şekil 4.1’de verilmiş olduğu gibi, kaplamaların morfolojisini etkileyen en önemli parametrelerin sıcaklık ve çalışma basıncı olduğu görülmüştür. Thornton modeli birçok parametreyi dikkate almamakta, sadece sıcaklık ve basıncı hesaba katmaktadır. Bu yüzden bu modeller, herhangi bir kaplama mikro yapısının özelliklerini tam olarak göstermemektedir. Kaplama esnasında taban malzemenin dolanım hareketi gibi bazı parametreler çok fazla önemli görülmemesine rağmen, mikro yapıyı büyük ölçüde etkileyebilmektedirler. Taban

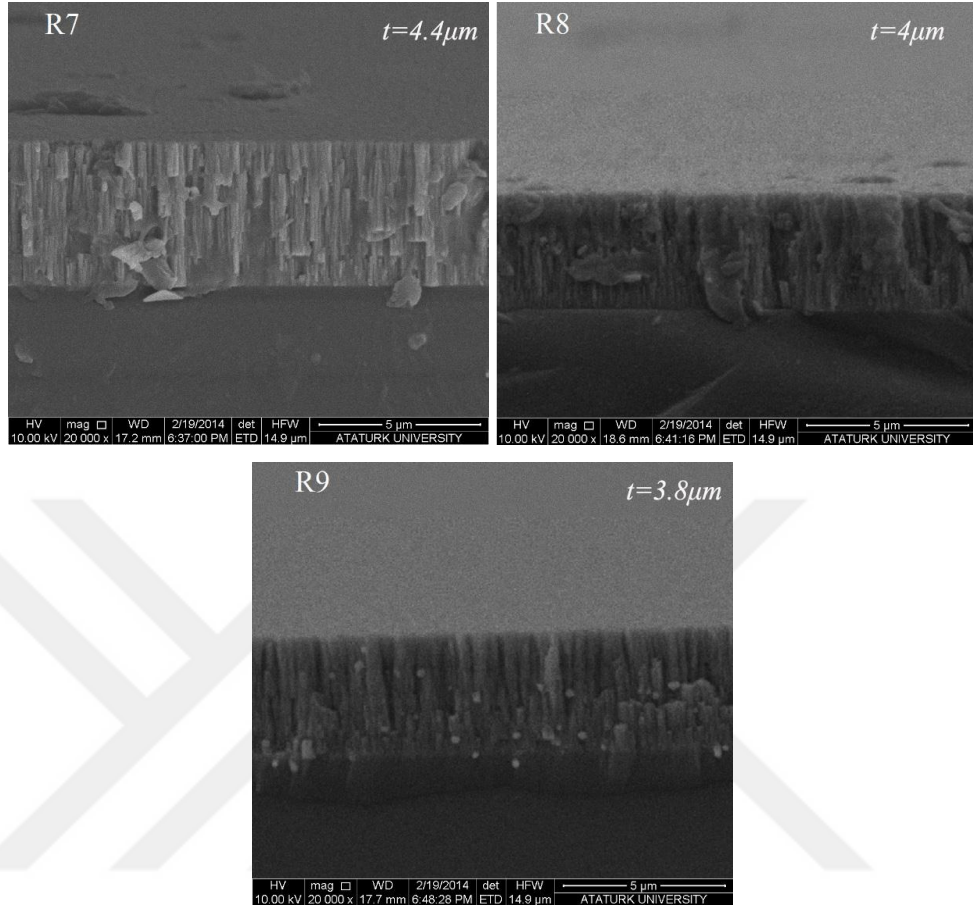
malzemenin dolanım hareketi, iyonlar ile atomların miktarını ve onların taban malzemeye çarpma açılarını sürekli olarak değiştirmektedir. Bu yüzden kaplamanın büyümesini de etkilemektedir (Thornton 1986; Schulz *et al.* 1997). Buna rağmen bu modeller, kaplama morfolojisi kusursuz bir şekilde olmamış olsa da, kaplamada ortaya çıkan morfoloji özelliği hakkında kesin olmasa da yeterli bazı bilgiler verebilmektedir. Thornton yapı zone mdeline; zone I, zone T, zone II ve zone III olarak 4 yapı tipi belirlenmiştir. Zone I yapısında, düşük sıcaklıklarda, çekirdekline sayısının fazla olması nedeniyle kolonlu ve gözenekli bir yapı oluşmaktadır. Bu yapıda uygulanan düşük sıcaklık nedeniyle yüzeye çarpan atomların enerjileri düşük olmakta ve bu nedenle de onların hareket kabiliyetleri düşük olmaktadır. Böylece yüzeye çarpan atomun, çarptığı noktanın yakınında eklenebileceği müsait bir tane olmazsa kendisi çekirdek olacaktır. Bu şekilde, düşük sıcaklıklarda çekirdeklerin sayısındaki artış, filmin ince kolonlu olarak büyümesine yol açmaktadır.

Zone II'de temel olay tane büyümesidir. Kaplamanın tanelerinin yatay boyutları taban malzemenin sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Zone II'de yoğun kolonsal yapılar oluşmakta ve bu kolonlar arasında boşluk bulunmamaktadır. Zone T'de, bir ve ikinci zone yapılarının arasında kaldığı için difüzyona maruz kalmakta ve bu nedenle konik şekilli kolonlu yapılar ortaya çıkmaktadır. Zone III'de ise kolonsal bir yapı oluşmamaktadır.

Bu çalışmada büyütülmüş kaplamaların SEM görüntülerinden, tüm kaplamaların zone I ve T'de yer aldıkları ve kolonsal bir yapıya sahip oldukları anlaşılmaktadır. Sentezlenmiş olan kaplamalar en çok krom elementini içermektedir ve Cr'un erime noktası 1907°C'dir. Sıçratma sıcaklığı/ Erime sıcaklığı oranı 0.4 den düşük olursa kaplamaların yapısı zone I ve T de yer almaktadır(Sarakinos *et al.* 2010). Diğer bir deyişle, CrAlYN/CrY kaplamaların sıçratma sıcaklığı 760°C'den düşük olursa yapısı Zone I veya T de oluşmaktadır. Bu çalışmada sıçratma sıcaklığının düşük olması (ortalama 150°C) nedeniyle kaplamaların yapıları Zone I ve T de yer almıştır. $t=2.9\mu\text{m}$



Şekil 4.2. (devam)



Şekil 4.2. Cam taban malzemeler üzerinde büyütülmüş olan CrAlYN/CrY çok tabakalı filmlerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri

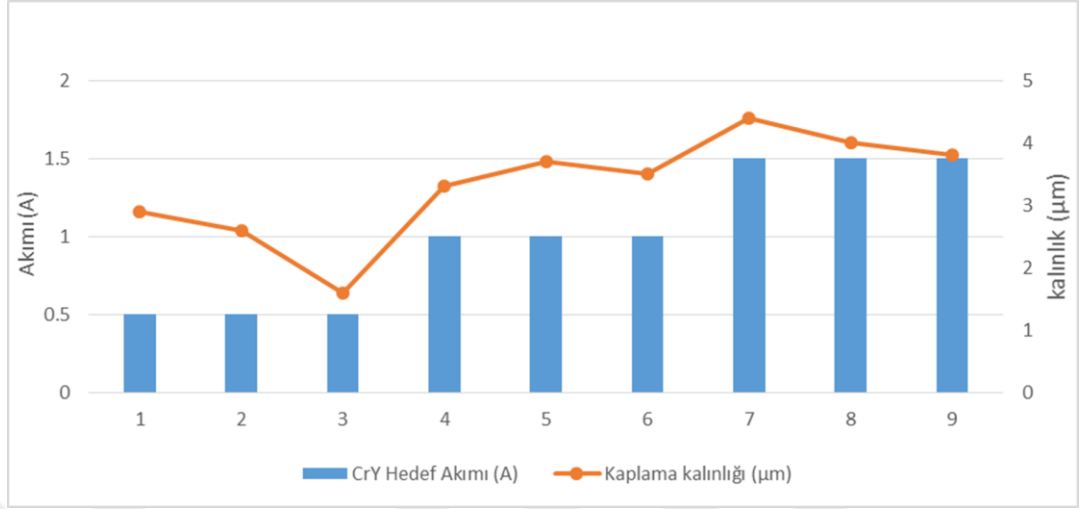
En düşük kaplama kalınlığının R3’de $1.6 \mu\text{m}$ ve en yüksek kaplama kalınlığının R7’de $4.4 \mu\text{m}$ olduğu görülmektedir. Kaplama kalınlık değerlerini gösteren çizelge 4.1’de verilmiştir. ANOVA analizi, CrY hedef akımının kaplama kalınlığının belirlenmesinde en temel etken olduğunu göstermektedir. Artan CrY hedef akımları, kaplamaların kalınlığını artırır. CrY hedef akımları 0.5 ten 1.5 ampere arttığında, kaplamaların kalınlığını $1.6 \mu\text{m}$ den $4.4 \mu\text{m}$ ’ye çıkmiştir. Bunun nedeni, iki CrY hedef ve sadece bir Al hedef kullanımından kaynaklanmaktadır. CrY hedefler kaplama sürecinde devamlı olarak ve belirli seviyede çalışmakta, buna karşın Al hedef akımı kaplama süresinin yarısında sıfıra yakın bir seviyede (0.1 A) tutulur ve çalışmamaktadır, bir başka deyişle kaplama sürecin yarısında Al hedeften plazmaya doğru bir atom akışı yoktur. Bunun yanı sıra CrY hedef iki tane olup, Al hedef bir tanedir. Ayrıca alüminyumun sıçratma oranı (170 \AA/s) kromun sıçratma oranından (180 \AA/s) düşüktür. Bu durumlar nedeniyle,

kaplamanın kalınlığının belirlenmesinde CrY hedefler'in Al hedef'e kıyasla daha fazla etki de bulunduğu ortadadır. Film kalınlığı ile CrY hedef akım ilişkisi grafik olarak Şekil 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kaplama kalınlık değerleri

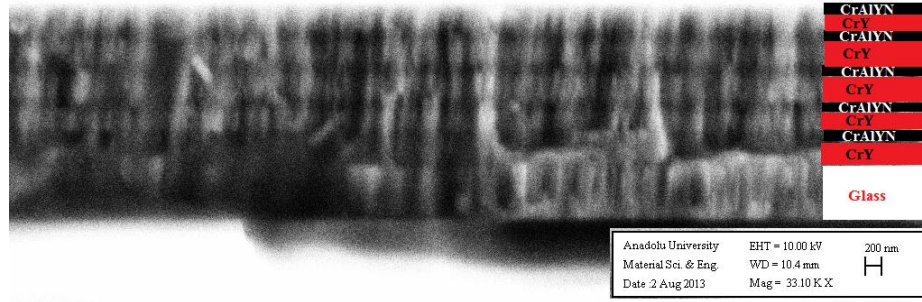
Kaplama No.	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Kalınlık (μm)	2.9	2.6	1.6	3.3	3.7	3.5	4.4	4	3.8

Şekil 4.3'de görüleceği üzere, kaplamaların kalınlıkları bakımından üç grupta toplandığı görülmektedir. R1, R2 ve R3 kaplamaların kalınlığı $3\mu\text{m}$ den düşüktür. R4, R5 ve R6 kaplamaların kalınlığı $3-4\mu\text{m}$ aralığındadır. R7, R8 ve R9 kaplamaların kalınlıkları ise $4\mu\text{m}$ ve $4\mu\text{m}$ 'nin üzerindedir. Bunun nedeni CrY hedef akımının üç farklı seviyede (0.5, 1 ve 1.5 Amper) kullanılmasıdır. CrY akımı arttıkça kaplama kalınlığı artmaktadır. Diğer parametreler düşük bir seviyede kaplamaların kalınlık değerini değiştirmiştir. Çalışma basıncının artışı, atomlar ve iyonların alt taban yüzeyine ulaşmaları için daha yoğun bir plazma ortamından geçmesini gerektirmektedir ve böylece onların diğer iyonlara çarparak enerjilerini kaybetmesine, bu durum da onların tabana ulaşma ihtimalinin azalmasına neden olmaktadır. Bu yüzden de, çalışma basıncın artışı genellikle kaplama kalınlığını düşürmektedir. CrY hedeflerin akımının etkisi, kaplama kalınlığı üzerinde o kadar büyüktür ki, kaplama kalınlığına etki de bulunan diğer parametrelerin bu kaplama kalınlığına olan tesirini gölgede bırakmaktadır.



Şekil 4.3. Kaplama kalınlığının, CrY hedef akım parametreleriyle değişimi

R1 kaplamaya ait kırılma yüzeyinden daha büyük büyütme ile elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, CrY katmanları CrAlYN katmanlarından oldukça kalındırlar. Katmanların büyüme süreçlerinin aynı olmasına rağmen, CrAlYN katmanların daha ince olmasının sebebi, ortama Azot gazının girmesi ve böylece reaktif sıçratmanın ortaya çıkmasıdır. Azot gazının ortamdaki varlığı, sıçratmanın hızını oldukça olumsuz etkiler ve Argon/Azot oranı ne kadar düşük olursa sıçratma o kadar yavaşlar. Hrbek, 1977’de, yaptığı bir çalışmada reaktif sıçratmada kaplama yapım hızının 0.1-0.4 arasındaki orana düştüğünü göstermiştir (Hrbek, 1977). Azot atomları Argon atomlarından küçük oldukları için daha düşük eylemsizliğe sahiptirler ve hedef yüzeyine düşük enerji ile çarparlar, bu yüzden onların yüzeyden sıçratıldığı atom sayısı çok azdır. N/Ar oranı ne kadar yükseltirse sıçratma hızı o kadar düşer.

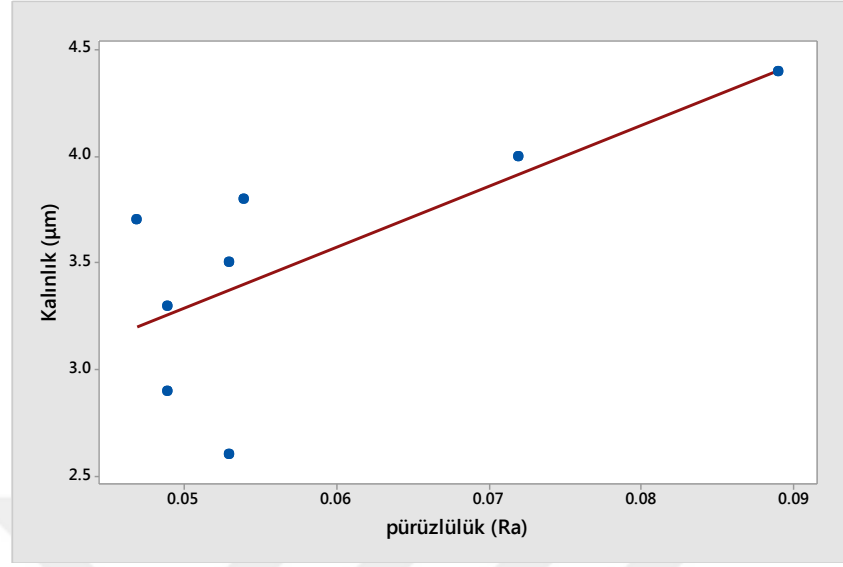


Şekil 4.4. Cam taban malzemeler üzerine büyütülen CrAlYN/CrY çok tabakalı filmlerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri

Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri ile kaplama parametreleri arasında anlamlı bir ilişki bulunmamaktadır. Ancak R3 kaplamanın haricinde kaplamaların kalınlıkları arttıkça pürüzlülük değerlerinin arttığı söylenebilir. R7 şartlarında sentezlenmiş kaplama en yüksek kalınlık değerine ve en yüksek pürüzlülük değerine sahip olmaktadır. Film kalınlığının artırılması yüzey pürüzlülüğünün artışı ile sonuçlanır. Bu sonuçlar daha önce katkı edilerek yapılmış bir kısım kaplamalar ile örtüşmektedir (Belfedal *et al.* 2014). Kaplamalarda kalıntı gerilmenin yüzey pürüzlülüğünün üzerinde kuvvetli bir etkisi vardır. Kaplamalarda çekme gerilmenin artışı yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olabilmektedir (Liu *et al.* 2015). CrAlYN/CrY kaplamalarda kalınlığın artışıyla çekme gerilmelerinin artması pürüzlülüğü arttırmaktadır. Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri Çizelge 4.3’de ve kaplamaların yüzey pürüzlülük ile kaplamaların kalınlık ilişkisini gösteren eğri Şekil 4.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri

Kaplama	Yüzey pürüzlülük (μm)									
	Taban Malzeme	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Ra	0.05	0.049	0.053	0.06	0.049	0.047	0.053	0.089	0.072	0.054



Şekil 4.5. Kaplamaların yüzey pürüzlülük - kalınlık ilişkisi

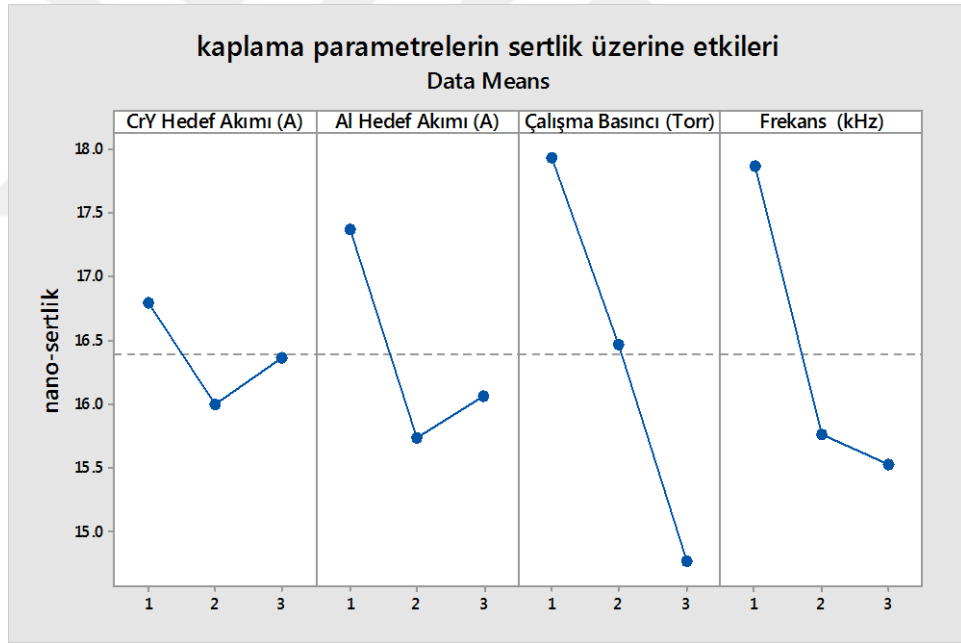
4.2. Mikro ve Nano Sertlik Test Sonuçları

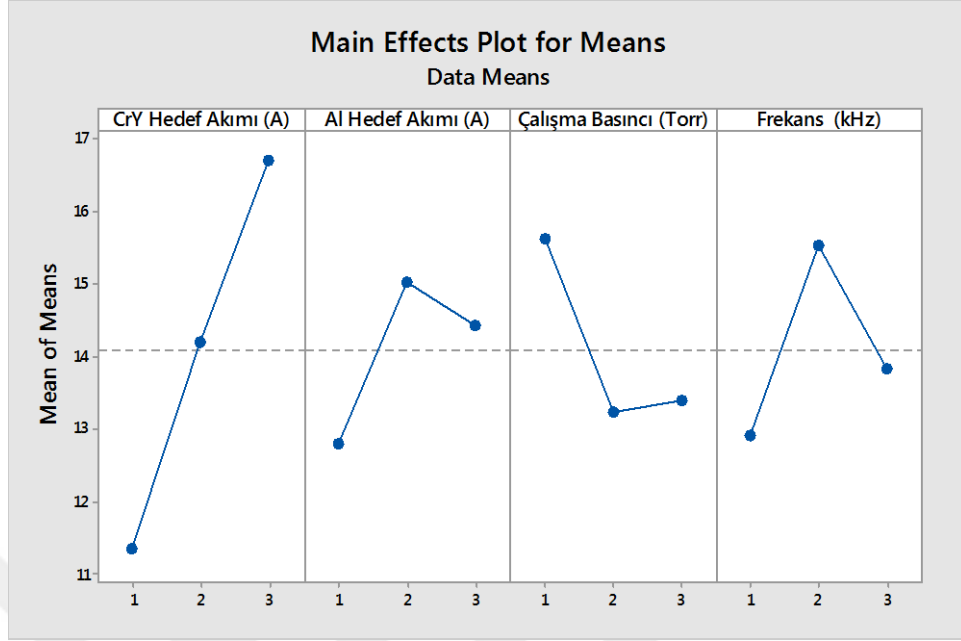
Örnekler üzerinde nano sertlik test çalışmaları yapılmıştır. Farklı süreç parametrelerinde M2 üzerinde kaplanan CrAlYN/CrY çok tabakalı filmlerin yüzeylerinden elde edilen kaplama sertlik değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. En yüksek kaplama sertliği, R1 koşullarında yapılan kaplamada 20.8GPa; en düşük kaplama sertliği ise, R3 koşullarında yapılan kaplamada 14.0GPa olarak elde edilmiştir. Bu değerler, yüksek Al içeriğine sahip CrAlYN kaplamaların genel sertlik değerlerinden düşüktür (Sánchez-López *et al.* 2014). CrAlYN/CrY çok tabakalı filmlerin sertlik değerlerinin, diğer araştırmalarda yapılmış olan kaplamalarınkinden düşük olması, kaplamaların kalın CrY katmanlarından kaynaklanmaktadır; ancak tarafımızdan yapılan kaplamaların elastisite modülleri, diğer araştırmalarda yapılan CrAlYN/CrN kaplamalardan daha yüksektirler.

Çizelge 4.4. Nano sertlik sonuçları

	M2	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
H (GPa)	13.1	20.8	15.6	14.0	16.2	15.2	16.6	15.1	16.4	17.6
E (GPa)	309.1	309.0	304.6	284.0	309.6	276.6	278.2	287.9	283.1	310.7

Numunelerin nano-sertlik değerleri, Çizelge 4.4'te gösterildiği gibi, 14 ile 20.8 GPa arasındadır ve birbirine yakındırlar. Bir başka deyişle değerlerin nano-sertlik standart sapma değeri düşüktür. Bu nedenle istatistiksel olarak sertlik üzerinde cüzi bir şekilde etkili olan parametrelerin tesirini, bu sonuçlara dayanarak belirlemek mümkün değildir.

**Şekil 4.6.** Kaplama parametrelerinin nano-sertlik üzerindeki etkileri



Şekil 4.7. Kaplama parametrelerinin mikro-sertlik ile olan ilişkisi

Bu arada, çalışma basıncının sertlik üzerinde etkisi çok belirgindir ve çalışma basıncı ile kaplamanın sertliği arasında doğrudan bir ilişkinin olduğu açıktır. Şekil 4.6 ve 4.7’de kaplama parametrelerinin nano-sertlik ve mikro-sertlik üzerindeki etkileri gösterilmektedir. Şekil 4.6’da gösterildiği gibi, düşük çalışma basıncı yüksek sertliğe neden olmaktadır. Bunun nedeni düşük çalışma basıncında Azot/Argon oranının artması ve kaplamaların azot içeriği yükselmesidir. Ortamda bu iki şartın sağlanmış olmasıyla kaplamalardaki CrN fazının oluşumu artmış, bu nedenle de kaplamalar daha sert hale gelmiştir. Ancak kaplama tamamen CrY ve CrAlYN katmanlarından oluşmuştur. Bununla birlikte CrY ve CrAlYN katmanların özellikleri ve onları etkileyen parametreler farklıdır. Kaplamalarda en üst katman olan CrAlYN, nano-sertlik sonuçlarını büyük ölçüde etkilemiştir. Kaplamalar ortalama 3 μm kalınlığında olup 10 katmana sahiptirler. Bu yüzden katmanların ortalama kalınlığı 300 nm olmaktadır. Nano-sertlik ölçüm cihazı, en fazla 100 nm yüzeyden ölçüm alabilmektedir. Bu yüzden bu cihazın verdiği sonuçlar tamamen CrAlYN katmana aittir. Yukarıda söylendiği gibi nano-sertlik üzerinde etkili olan çalışma basıncı CrAlYN katmanların sertlik artışına neden olur.

Çizelge 4.5. Mikro-sertlik sonuçları

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
H (GPa)	10.43	12.88	10.75	11.82	13.28	17.53	16.16	18.93	15.02

Çizelge 4.5’de Mikro-sertlik sonuçların gösterilmiştir. Mikro-sertlik sonuçlarından anlaşıldığı üzere, kaplama sertliği CrY hedef akımına bağlıdır. CrY akım artışıyla kaplamanın sertliği artmaktadır. Diğer taraftan CrY hedeflerin akımları artarsa, katmanların kalınlığı ve buna bağlı olarak da kaplamanın toplam kalınlığını artmaktadır. M2 taban malzemenin sertliği 8 GPa civarındadır. Kaplamaların kalınlıklarının artışıyla mikro-sertlik test sonuçları, yumuşak taban malzemedan daha düşük bir seviyede etkilenmektedir. Bu durumda CrAlYN/CrY kaplamaların kalınlığı artıkça mikro-sertliklerinin de arttığı açıkça ifade edilebilir. Çalışma basıncının mikro-sertlik üzerinde etki göstermemesine rağmen, nano-sertlik üzerinde belirgin bir etkisi olmasının bir kaç nedeni vardır. İlk neden, mikro-sertlik oranını etkileyen CrY katmanlarının, CrAlYN katmanlarından daha kalın olmasıdır. Bu durumda CrY katmanlar mikro-sertlik düzeyine daha fazla etki etmektedirler. CrY katmanlar, bileşeninde azot olmadığı için azot oranından etkilenmemektedirler. İkinci neden; çalışma basıncın azalması sonrasında azot oranının ortamdaki artışına bağlı olarak, CrAlYN katmanlarının sertliğinin artması, buna karşın aynı katmanların kalınlığının azalmasıdır. Bu durumda kaplamadaki genel mikro- sertlik değişmemektedir. Ancak basıncın düşmesiyle ortaya çıkan bu durum, hem CrAlYN katmanların hem de bu katmanların içinde yer aldığı kaplamanın toplam kalınlığını düşürmektedir. Bu durumda taban malzemenin mikro-sertliğe olan etkisi artmakta, ancak taban malzemenin tesirinin artmasıyla da mikro-sertlik düzeyi azalmaktadır. Bunlara rağmen CrAlYN katmanlarının yapım süreci artırılmış ve CrY katmanların büyütme süreci azaltılmış olsaydı mikro- sertlik düzeyi artırılabilirdi.

Kaplama sertlikleri üzerinde frekansın etkisi incelendiğinde, daha düşük frekanslarda kaplamaların yüksek sertliğe sahip olduğu görülmüştür. Alüminyum hedefe uygulanan 150 kHz frekansta, 200 ve 250 kHz frekanslara kıyasla, hedefteki sıçratma hızının daha

yüksek olduğu bilinmektedir (Safi 2000). Kaplamanın alüminyum içeriğinin artırılması ile krom katı çözeltilisinin kompozisyonu artmaktadır ve bu durumda da kaplamanın sertliğinde artış görülmektedir. Ayrıca düşük frekanslarda YMK-CrN oluşum ihtimali artarken, SHP-Cr₂N ve SHP-AlN fazlarınınki azalır (Khamseh *et al.* 2008). YMK-CrN, kaplamaların sertliğini artırır ve bu nedenle YMK-CrN'in oluşumu kaplamada istenen bir durumdur.

4.3. EDS Analiz Sonuçları

Darbeli-dc manyetik alanda, sıçratma tekniği ile büyütülmüş CrAlYN/CrY kaplamaların kimyasal kompozisyonu, EDS (enerji dağılım spektrometresi) analizi ile belirlenmiştir. CrAlYN/CrY çok tabakalı film yüzeylerinden alınan EDS analizlerine göre; Cr, Al, Y ve N'un %atom miktarları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

İki faktör, CrY hedeflerin akımı ve Al hedef akımı, filmlerin Al/(Cr+Al) oranı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Nitekim CrY hedeflerin akımlarının en düşük seviyede olması nedeniyle, R1, R2 ve R3 koşulları ile elde edilen kaplamalardaki alüminyum içeriğinin en yüksek seviyede olduğu görülmektedir. Ayrıca bu üç kaplama arasında da, alüminyum akımının fazla olması nedeniyle, R3 koşullarında elde edilen kaplamadaki alüminyum seviyesi en yüksektir.

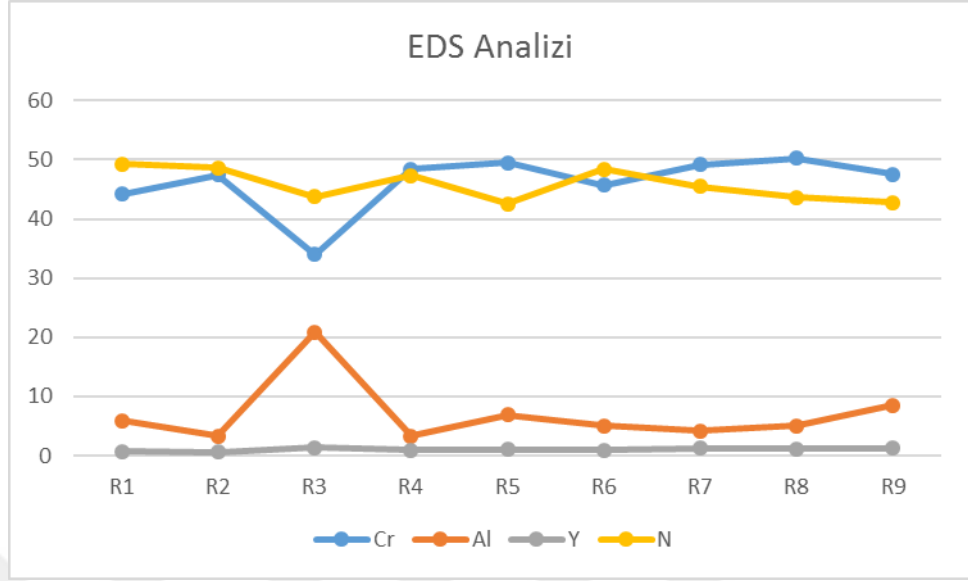
Bu çalışmada elde edilen kaplamaların Al içeriği, SHP tipinde bir yapı oluşturmak için gerekli kritik Al miktardan (%60-%70) daha düşüktür, bu yüzden tüm filmlerdeki CrAlYN katmanlarının B1 yapıya sahip oldukları tahmin edilmektedir (Rovere *et al.* 2010; Wang *et al.* 2012). YMK-CrN kafeslerinde, SHP-AlN çözünebilen bir faz olarak yer almıştır. AlN, %60-%70 oranlarına kadar olmak koşuluyla, CrN fazında çözülebilmektedir (Rovere *et al.* 2008). AlN, verilen yüzdelik orandan fazla olursa, CrN fazının dışında SHP-AlN fazı oluşturur. CrN içerisinde çözünen konumundaki AlN'nin oranı verilen yüzdelik dilimlere arttırılırsa, kaplamanın sertliği de artar. Ancak SHP-AlN yüzdesi verilen yüzdelik orandan fazla olursa, SHP-AlN fazı oluşturacağı için kaplamanın sertliğini düşürecektir (Xu *et al.* 2002; Brizuela *et al.* 2009). Bununla

birlikte tarafımızdan yapılmış olan çalışmadaki ANOVA analizi, nano-sertlik ve kaplamaların Al içeriği arasında anlamlı bir ilişki olduğunu göstermemektedir. Bu analiz aynı zamanda, nano-sertlik düzeyinin, daha çok kaplamaların azot içeriğine bağlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.6. CrAlYN/CrY Çok tabakalı filmlerin EDS analizi

Kaplama No	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	
% atom	Cr	44.14	47.46	34.01	48.41	49.54	45.68	49.11	50.21	47.57
	Al	5.89	3.28	20.87	3.35	6.84	5.01	4.14	5.05	8.5
	Y	0.7	0.64	1.34	0.95	1.08	0.92	1.29	1.1	1.21
	N	49.27	48.62	43.78	47.3	42.54	48.4	45.46	43.63	42.72

EDS test sonuçları grafiksel olarak Şekil 4.8’de karşılaştırılmışlardır. Bu şekilde görüleceği üzere, R3 koşullarıyla yapılan kaplamanın analiz sonuçları diğerlerinden oldukça farklıdır. R3’deki CrY hedef akımı 0.5A olarak en düşük seviyededir ve Al hedef akımı 1.5 olarak en yüksek miktardadır. R3 şartlarında yapılan kaplamadaki Al içeriğinin yüksek olması aslında beklenen bir sonuçtu; ancak bununla birlikte Al yüzdesinin 20.87’ye ulaşması beklenmiyordu. Böyle sıra dışı bir oranın ortaya çıkmış olması; kaplama oluşturma sırasında olumsuz bir durumdan, mesela CrY hedeflerin zehirlenmesinden, ark oluşumundan veya azot akışının düşüşünden kaynaklanmış olabilir. R3 koşullarında elde edilmiş olan kaplamanın dışındaki kaplamalarda sıra dışı bir durum söz konusu değildir. CrY hedef akımının artış ile kaplamamaların Cr ve Y miktarı, Al hedef akımının artışı ile de alüminyum miktarı atmaktadır. Çalışma basıncı ile N/Ar oranı ters orantılıdır. Bu yüzden çalışma basıncının düşürülmüş olması, kaplamaların Azot içeriğini arttırmıştır.



Şekil 4.8. EDS Analiz sonuçlarının karşılaştırma grafiği

4.4. XRD Analiz Sonuçları

M2 taban malzeme üzerine büyütülen kaplamaların XRD spektrumları Şekil 4.10'de verilmiştir. XRD spektrumlarına göre; filmde en belirgin kristalografik yansıma, metalik kroma aittir.

XRD yansımaları, Şekil 4.10'da da görüleceği üzere farklı şiddetlerde aynı pikleri göstermişlerdir. Sadece R1, R2 ve R3 koşulları ile elde edilen kaplamalar, daha yüksek alüminyum içerdiklerinden, XRD desenlerinde 38 derece civarında AlN'i temsil eden bir pike sahiptirler. JCPDS 01-076-2494 ve JCPDS 01-1250 kartlara dayanarak, gösterilen tüm farklı XRD piklerinin, kübik CrAlN (AlN içeren c-CrN) ve metalik Cr fazlara ait olduğunu söyleyebiliriz.

Birçok araştırmada gösterildiği gibi, Al/(Cr + Al) oranı %0,48-%0,75 den düşük olursa, CrAlN ince filmler B1(NaCl) yapıya sahip olabilmektedir ve bundan fazla Al içeriği CrAlN kaplamaların yapısında SHP AlN fazı içermektedirler (Sugishima *et al.* 1997; Reiter *et al.* 2005; Holec *et al.* 2010; Rovere *et al.* 2010). Eğer CrAlN filmler Al çözünürlüğünden fazla Al içerirse, segregasyon nedeniyle SHP-AlN oluşur ve bu durum

da kaplamaların mekanik özelliklerini düşürebilir (Sugishima *et al.* 1997; Holec *et al.* 2010). Bu çalışmada elde edilen EDS sonuçlarından ve XRD desenlerinden de anlaşılacağı üzere, yapmış olduğumuz kaplamalardaki düşük Al içeriği nedeniyle, tüm kaplamalarda kübik CrAlN ve kübik Cr fazlar ortaya çıkmıştır. Metalik Cr fazı, CrAlYN tabakalar arasında çökelmiş olan CrY tabakalar nedeniyle oluşmuştur. İtiryum atomları, metalik krom fazında ara katı çözelti oluşturur ve böylece kaplamanın sertliğini artırır.

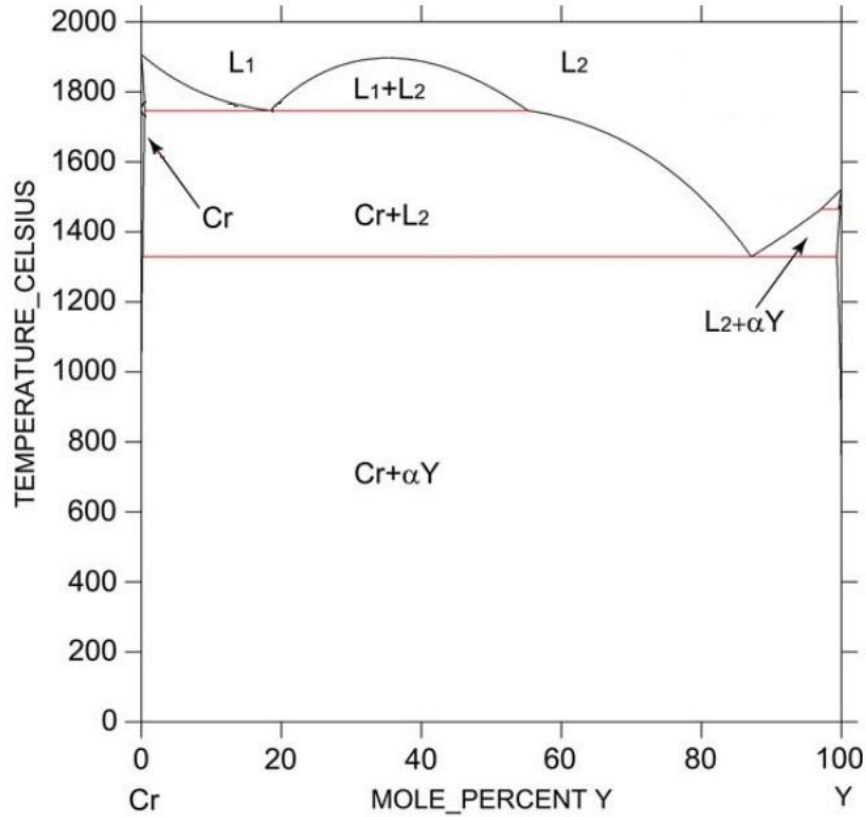
Kaplamaların Y içeriği, CrY hedeflerin akımına ve çalışma basıncına bağlıdır. Yüksek CrY hedef akımı ve düşük çalışma basıncı, kaplamalardaki Y içeriğinin artışına neden olabilir. CrAlN kaplamalara İtiryum eklenmesi, onların oksidasyon direnci ve termal kararlılığını artırır; ancak kaplama içerisindeki itiryum %1'den fazla olursa kaplamaların sertliğini azaltır ve direncini düşürür (Rovere *et al.* 2010). Kaplamaların itiryum içeriğinin artışıyla, SHP-tipi yapının oluşum ihtimali yükselmektedir, bu durumda da kaplama sertliği azalmaktadır. Bu yüzden çalışmada, kaplamaların yüksek oksidasyon direncine sahip olması ve mekanik özelliklerinin kaybını önlemek için kaplamalardaki Y içeriğinin düşük tutmasına özen gösterilmiştir. Elde ettiğimiz EDS sonuçları, en yüksek itiryum içeriğinin (% atom 1,29), R7 kaplama parametreleriyle büyütülen çok tabakalı kaplamaya ait olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.7. Cr içerisinde nadir toprak elementlerinin çözünürlüğü (Epstein *et al.* 1959)

Addition Element	Solubility Limits in Indicated Chromium-Alloy Composition, w/o	
	Nominal	Analyzed
Yttrium	<0.10	<0.10
Lanthanum	<0.25	<0.12
Cerium	<<0.5	<<0.34
Praseodymium	<<0.5	<<0.37
Neodymium	<<0.5	<<0.30

(a) Solubility limits at 2300 F and room temperature phase.

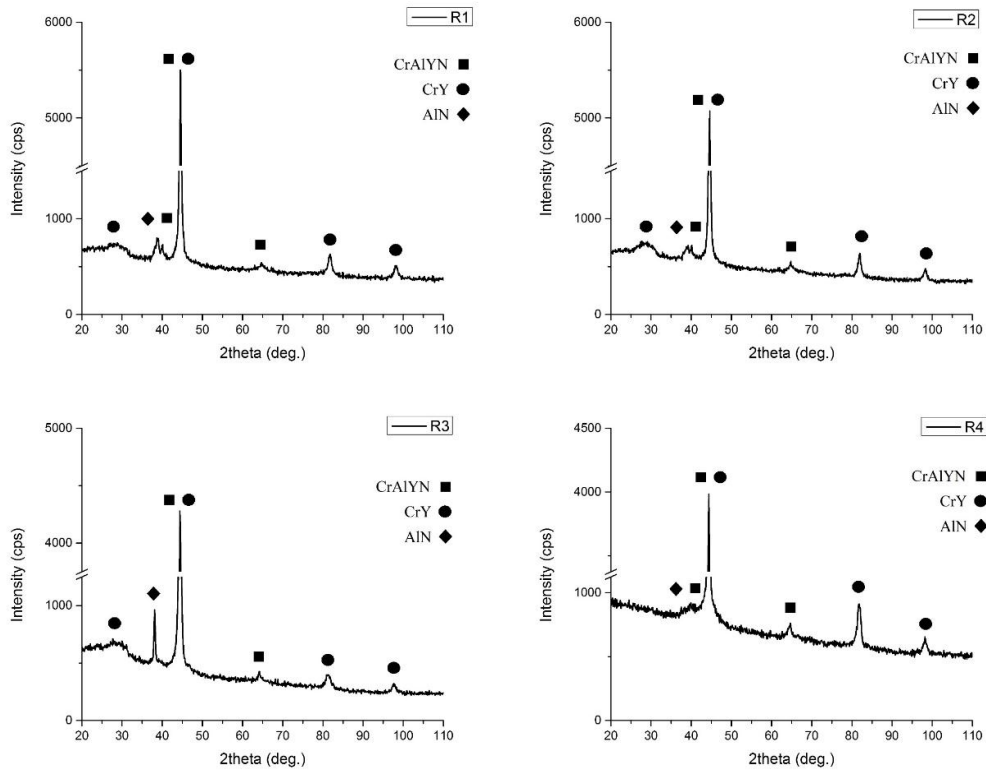
İtriyumun, saf Cr içerisinde çözünürlüğünün limitleri Çizelge 4.7 verilmiştir. Dengeli bir durumda Cr fazında en fazla ağırlıkça %0.1 (atomikçe %0.07) itriyum çözülebilir; ancak EDS testleri, kaplamaların yaklaşık atomikçe %1 itriyum içerdiklerini göstermiştir. Cr-Y denge diyagramına dayanarak, kaplamaların CrY katmanlarında ağırlıkça %0.1 itriyumun, Cr fazında çözünebildiğini, İtriyumun fazlasının α Y fazı oluşturduğunu ve bu fazın da Cr atomlarıyla karıştığını söyleyebiliriz. Böylece CrY katmanlarında, Cr ve α Y fazlarının karışımı yer alır. Yine aynı diyagrama dayanarak, α Y yüzdesinin düşük olması nedeniyle, α Y'nin kromun tane sınırlarında çökeldiği söylenebilir. Burada verilen bilgiler, görüldüğü üzere Şekil 4.9'da verilen Cr-Y denge diyagramına dayanarak verilmiştir; ancak bu çalışmada yapılan kaplamaların yapım süreçleri dengesizdir. Bu dengesiz süreçlerle elde edilen kaplamalardaki İtriyum, Cr içerisinde daha fazla çözülebilir. Ancak bu durum yukarıda verdiğimiz durumla çelişki göstermemektedir. Cr-Y Denge diyagramı Şekil 4.9'da verilmiştir.



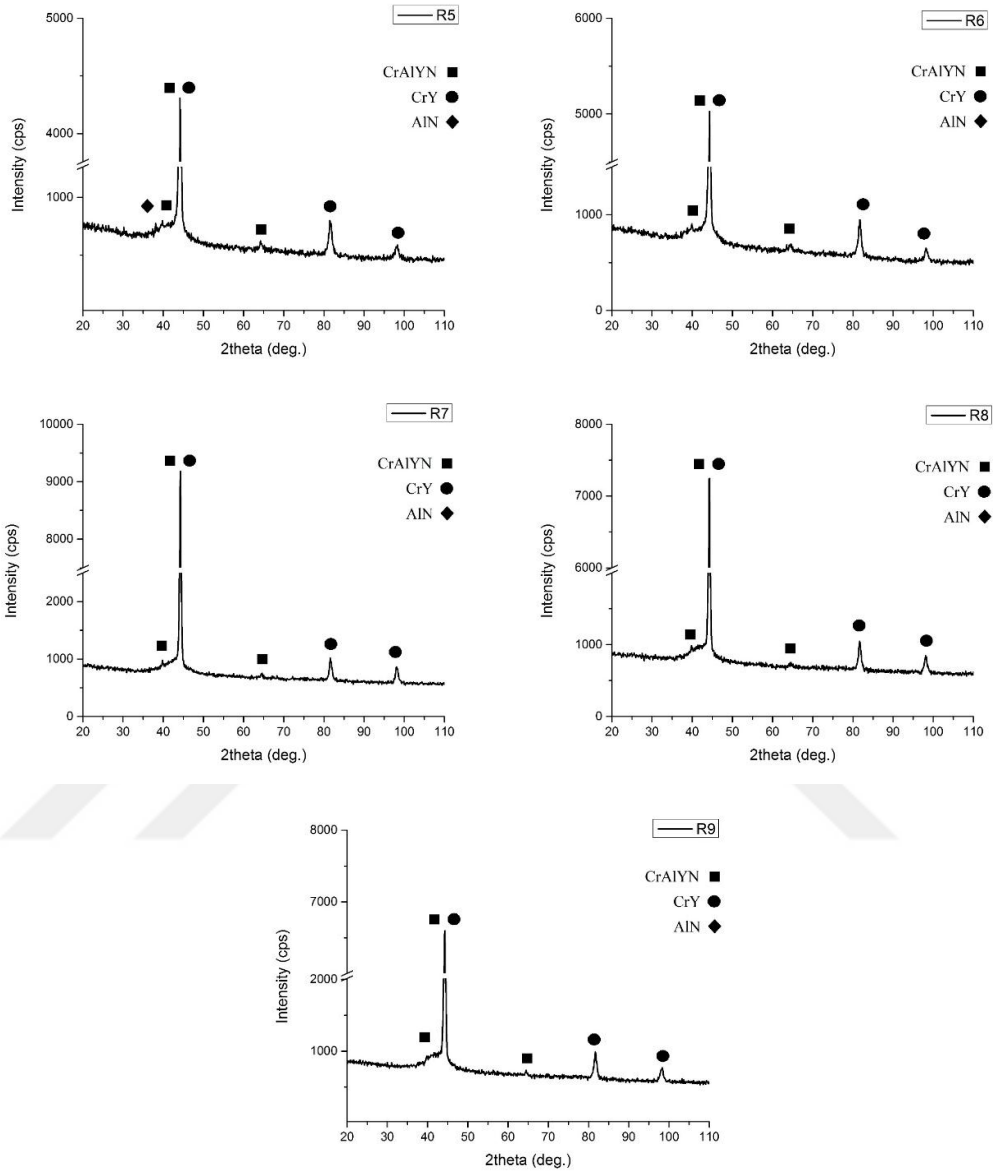
Şekil 4.9. Cr-Y faz diyagramı (Chan *et al.* 2009)

Dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile yapılan CrAlYN/CrY kaplamaların XRD desenleri Şekil 4.10'de verilmiştir. XRD desenleri, kaplamaların CrAlYN (Al, N ve Y içeren CrN), CrY ve AlN içerdiğini göstermektedir.

Şekil 4.10'da da görüldüğü gibi R1, R2, R3, R4 ve R5 koşullarıyla yapılan kaplamalarda SHP-AlN fazı oluşmuştur, halbuki bu beklenen bir durum değildir ve bu durum kaplamaların özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. AlN fazının oluşumu, kaplama ortamında fazla azot bulunduğundan kaynaklanmıştır. Eğer CrAlYN katmanlarının sentezlenmesindeki ortamda fazla azot varsa, azot atomları CrN kafeslerine yerleşmekte ve bu yüzden AlN çözülebilen miktarı düşmektedir. Bu nedenle AlN fazı CrN'den dışarı çökmektedir. R7, R8 ve R9'da Cr yüzdesi fazladır, bunun için fazla azot CrN içeriğine dahil olmamaktadır. Bundan dolayı da SHP- AlN oluşmamaktadır.



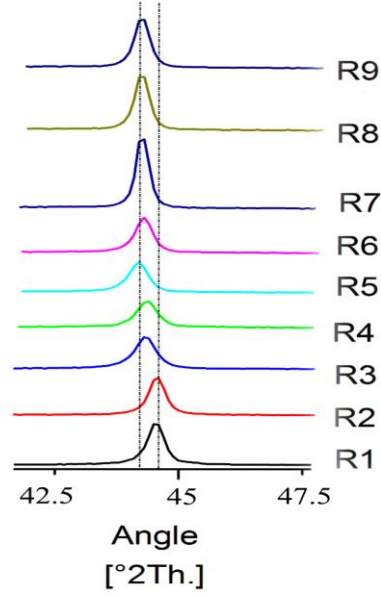
Şekil 4.10. (devam)



Şekil 4.10. Kaplamalarının XRD spektrumları

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi, tüm XRD desenlerindeki Cr (110) piklerinde sağa doğru kayma vardır. Sıçratma sürecinde, XRD pikleri, kaplamalarda genelde basma gerilme olduğu için düşük açılara kaymaktadır. Ayrıca daha önceden de belirtildiği gibi en fazla itriyum (0.1 w%), kromda çözülebilir ve İtriyum atomlarının yarıçapı büyük olduğu için krom kafeslerini genişletir. Bu durum da kafes parametrelerinde artışa neden olur ve d değerinin artışı, Bragg kanununda da ortaya konulmuş olduğu üzere XRD desenlerini

sola (düşük açığa) kaydırmaktadır. Ancak bu sonuç, tarafımızdan yapılan kaplamalarda ortaya çıkmamış, Cr pikleri sağa kaymıştır. Bu durumun nedeni, bir veya birden fazla olayın daha baskın olmasıyla açıklanabilir.

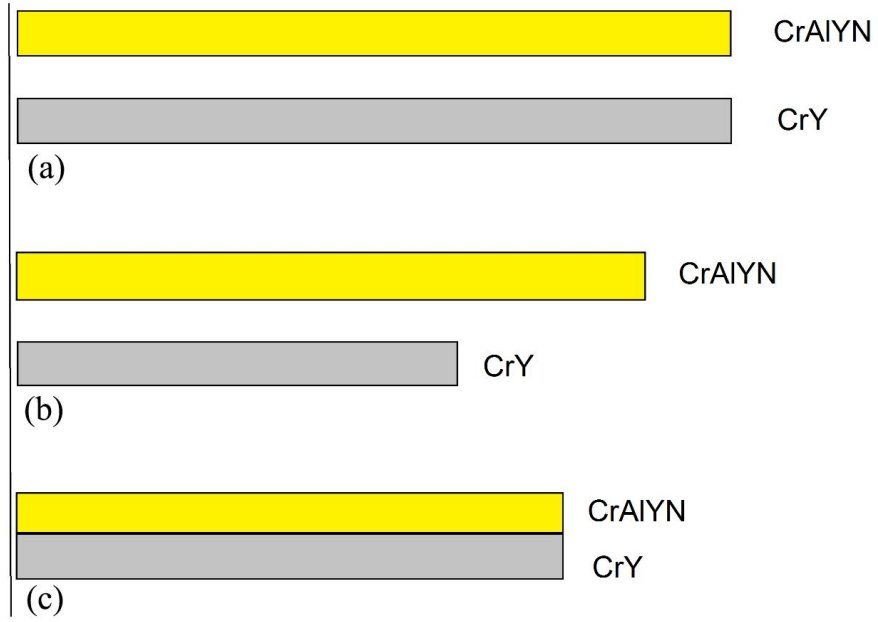


Şekil 4.11. R1-R9 Kaplamalarının XRD spektrumlarındaki Cr (110) piki

Sıçratmadaki açılarının kaymasının en yaygın nedeni yüksek kinetik enerjili atomların çarpması (ion peening)'dir. Atom dövme olayında, yüksek kinetik enerjiye sahip atomlar yüzeye çarpılmaktadırlar ve yüzeyde bası gerilimi oluşturmaktadırlar. Yüzeydeki bası gerilimine neden olan bir diğer etken de, nokta kusurların ortaya çıkmasıdır. Bu iki olayda çalışma basıncının önemli etkisi vardır. Düşük çalışma basıncı ile düşük sıçratma oranı basma gerilimini arttırmaktadır; ancak çalışma basıncının artışıyla hedeften sıçratılan atomların, gaz molekülleri ile çarpışma oranı yükselmektedir. Bu durumda da filmin yüzeyine varan atomların kinetik enerjisi azalmış olduğu için, basma gerilmesi azalmakta, hatta çekme gerilmesine dönüşebilmektedir (Miyazaki *et al.* 2009). Bu olayın CrAlYN filmlerde ortaya çıkması ihtimal dahilindedir.

Sıçratmada açılmanın kaymasının diğeri bir nedeni de, bükme gerilime olayıdır. Bazen atomik yapı kafesleri, bir yönden küçülürken başka yönlerden büyümektedir. Bir başka deyişle, yapıya ait iki pik olduğunda bunlardan biri basma gerilim nedeniyle sola, diğeri ise çekme gerilim nedeniyle sağa kaymaktadır. Aslında şekillerde verilen XRD desenlerindeki CrY fazına ait olan piklerden sadece 44.5 açıdaki (110) piki sağa kaymıştır. Böylece bükme gerilim olasılığı vardır. Ama CrY katmanlarında oluşan çekme geriliminin asıl nedeni, kromun yüksek erime sıcaklığına (1875°C) sahip oluşu ve bununla birlikte atomlarının düşük hareket kabiliyetine sahip olmasıdır. Kromun düşük sıcaklıklarda sıçratıldığı durumlarda, yüksek çekme gerilim söz konusudur. Bu da metalik kromun mekanik özelliklerini olumsuz etkilemekte ve kullanımını sınırlandırmaktadır (Massereau *et al.* 1995).

CrY katmanlarındaki çekme geriliminin artışı ve Cr (110) pikinin sağa kayması, Cr ve CrN termal genişleme katsayılarının farkından da kaynaklanabilmektedir. Cr genişleme katsayısı $4.9E-6$ $1/^\circ C$ iken, CrN fazının genişleme katsayısı sadece $2.3E-6$ $1/^\circ C$ dir. Sıçratma sırasında ortam sıcaklığının artması, bu ortamda yapılan kaplamaların genişlemesine neden olmaktadır (şekil 4.12). Bu genişleme CrY tabakalarında, CrAlYN tabakalarından daha fazla olmaktadır. Kaplama sürecinden sonra soğuma başlamakta ve sıcaklığın düşmesi nedeniyle hem katmanlar hem de taban malzeme büzülmeindedir. Ama CrY katmanlarının daha büyük bir ölçüde büzülmesi gerekirken, CrAlYN katmanlarının arasında kaldığı için beklenen büzülme tamamen oluşmamaktadır ve bu yüzden Cr atomlarının kafes parametreleri daha fazla olmaktadır. Bu durum ise CrY katmanlarda çekme gerilim oluştuğu anlamına gelmektedir. Çekme gerilim, kaplamayı olumsuz etkileyebilir ve kaplamayı çatlak oluşumuna müsait yapabilir. Ancak aynı zamanda CrY tabakalarının çekme gerilimi, CrAlYN tabakasındaki basma gerilimini arttırmaktadır. Yani CrAlYN/CrY çok tabakalı kaplamaların farklı katmanlarında basma veya çekme gerilimi vardır. Bu sonucu XRD desenleri de açıkça göstermektedir.



Şekil 4.12. CrY tabakasında çekme geriliminin oluşumu
(a) Sıcak hali, (b) Bağımsız soğuma durumu, (c) Bağımlı soğuma durumu

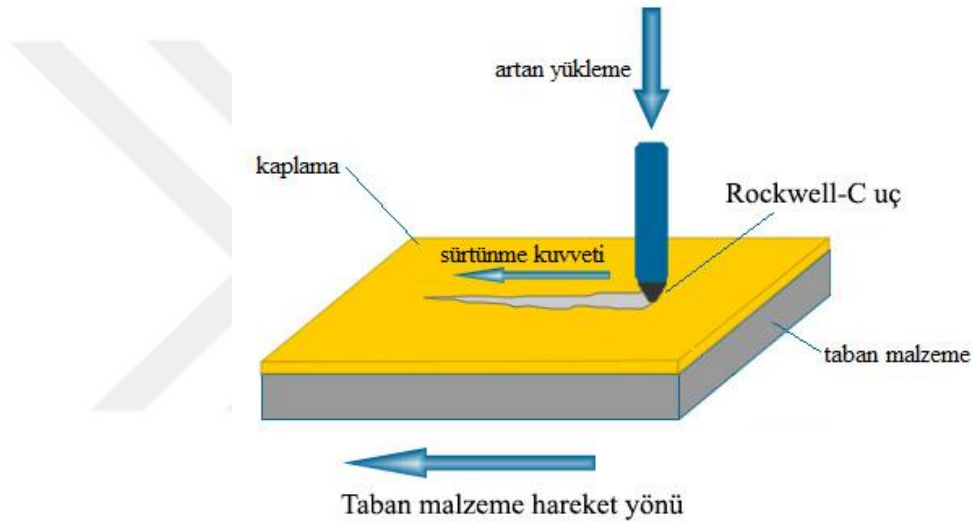
Çekme gerilim, katmanları kırılmaya müsait yaparken; basma gerilimi, katmanları bükülmeye veya yüzeyden kopmaya meyilli yapar. Bu farklı gerilimlerin değeri fazla olmazsa ve katmanların sayısı fazla olursa, söz konusu gerilimler kaplamada sorun yaratmaz. Aksine kaplamanın sertlik gibi bazı özelliklerini olumlu yönde etkileyebilir ve kaplamanın toplam kalıntı gerilimlerini düşük bir seviyede tutar.

Kalıntı iç gerilmelerin kaplama belirgin bir şekilde adezyonu etkilemektedir. Çekme geriliminin azalması ve basma geriliminin artışı kaplamaların çizme testlerden elde edilen Lc_1 değerinin artmasına neden olur.

4.5. Çizik (Scratch) Test Sonuçları

Kaplamaların taban malzemeye adezyonu (yapışkanlığı), kaplamaların performansı için oldukça büyük bir önem arz etmektedir. Adezyon değerini belirlemek için iz, mikrosertlik ve çizik (adezyon) testi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Çizik testi, taban

malzeme ve ara yüzeyleri arasındaki adezyon gerilmelerini kantitatif olarak belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Adezyon testinde, Şekil 4.13 gösterildiği, gibi artan bir yük altında elmas uç (Rockwell-C) kullanılarak meydana gelen çizikler üzerinden elde edilen hasara neden olan yük belirlenir. Bu yük kritik yük (L_c) olarak tanımlanır ve genellikle uygulanan yükün fonksiyonu ile ortaya çıkan sürtünme kuvvetinin yoluma göre in-situ grafiğe dönüşmesi ile ve L_c değeri metal mikroskopla belirlenmektedir.



Şekil 4.13. Çizik testi, taban malzeme ve ara yüzeyleri arasındaki adezyon gerilmelerini kantitatif olarak belirlemek için kullanılır

Dokuz farklı parametre ile elde edilmiş CrAlYN/CrY çok tabakalı kaplamaların kritik yük değerleri, aşamalı yükleme ile standart bir mod kullanılarak belirlenmiştir. Tüm kaplamaların kritik yük (L_{c1} , L_{c2} , L_{c3}) değerleri Çizelge 4.8'de listelenmiştir.

Çizelge 4.8. CrAlYN/CrY filmler için elde edilen kritik yük değerleri

		Kaplama No.leri								
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Kritik Yükleme (N)	L_{c1}	28	23	16	22	25	18	20	18	19
	L_{c2}	75	73	62	68	33	50	41	57	64
	L_{c3}	125	100	77	80	83	64	67	69	76

Yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, CrAlYN/CrY filmler için kritik yük (L_{c1}) değerlerinin 16-28N arasında olduğunu ortaya koymuştur. En yüksek kritik yük (L_{c1}) değeri (28N); en düşük CrY ve Al hedef akımına sahip, en düşük çalışma basıncın ve en düşük frekansın görüldüğü R1’de, en düşük kritik yük değeri (16N) ise; en yüksek Al hedef akımına sahip R3’de elde edilmiştir. CrAlYN/CrY filmlerden R1 kaplama parametrelerinde elde edilen kaplamalar, en yüksek adezyon değerine (28N) sahiptir. Proses parametrelerine göre; R1 kaplama parametrelerinde büyütülen CrAlYN/CrY filmler en düşük pozitif gerilime sahiptir.

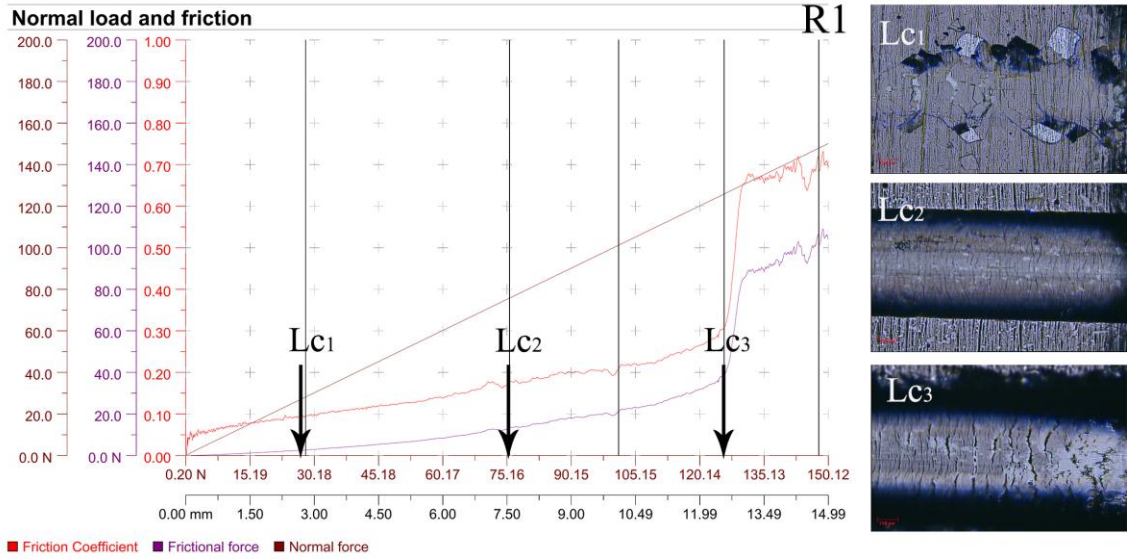
Genelde, CrN kaplamaları da dahil, sıçratma yöntemi ile yapılan tüm kaplamalarda basma gerilmeleri oluşmaktadır; ancak metalik Cr kaplamalarda çekme gerilme dezavantajı sık görülmektedir. Bu çalışmaya konu olan CrAlYN/CrY filmlerdeki CrAlYN tabakalarında basma gerilmesinin ve CrY tabakalarında ise çekme gerilmesinin olduğu düşünülmektedir. Scratch test cihazının uç kısmı numune yüzeyini çizirken, arkasında çekme gerilmesi ve önünde basma gerilmesi oluşturmaktadır.

L_{c1} kritik yükünün göstergesi olan çizginin üzerinde oluşan dik çatlaklar, çekme gerilmenin vasıtasıyla oluşmaktadır. Halbuki kopma olayı (L_{c2}) genelde basma gerilmesinin artışıyla meydana gelir (Holmberg *et al.* 2005).

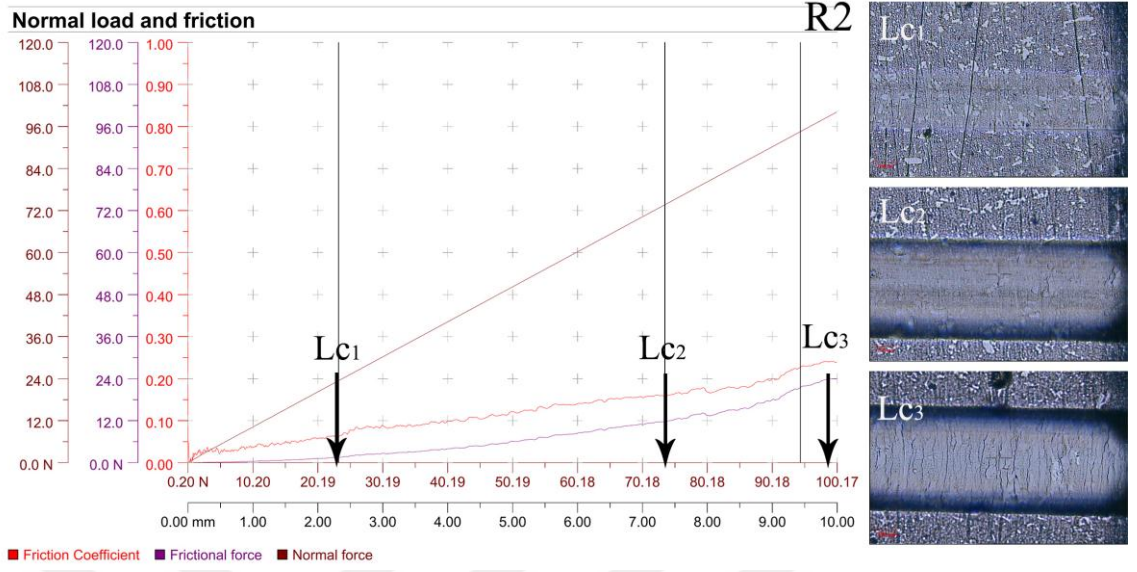
Bu çalışmada, kaplanan CrAlYN/CrY filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı–normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu görüntüleri, Şekil 4.14’de verilmiştir.

Sonuçlar, CrAlYN/CrY çok tabakalı kaplamaların kritik yükünün ($L_{c3}=125N$), CrAlYN/CrN çok tabakalı kaplamalarda ölçülen en yüksek kritik yükten ($L_{c3}=65N$) yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla daha yüksek yapışma değerleri sağlamaktadır (Hovsepian *et al.* 2006). Genellikle, kaplamaların kalınlığı ve sertliği artarsa, kritik yükleri artar. Çalışma sonuçlarında görüldüğü üzere, CrY hedeflerinin akımlarının artması, kaplama kalınlığını arttırmıştır; ancak diğer taraftan azot’un krom’a oranında azalma varsa, kaplamanın sertliği düşmektedir. Kaplama kalınlığı ve sertliği

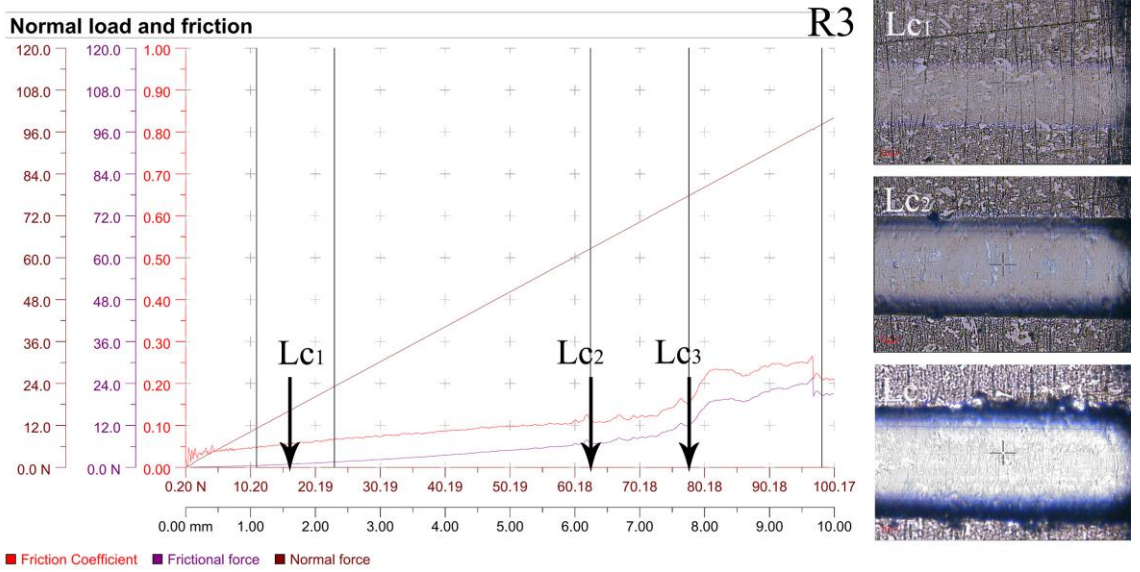
birlikte artmamışlardır ve kaplamaların yapışma özelliklerindeki en önemli parametre sertliktir. Bu nedenle tüm kaplamaların kritik yük (Lc_3) değerleri, esas olarak kaplamaların sertliğine bağlıdır, sertlik ise çalışma basıncı ve kaplamaların azot içeriğine bağlıdır. Kaplamaları delaminasyon ve tam kalkma noktası (kritik yükü= Lc_3), Şekil 4.14'te gösterilmiştir. R1 ve R6 haricindeki kaplamalarda, çatlak ve kırılma oluşmamıştır. Kenarlarında ise talaş görülmektedir. Yüksek azot içeriği ve daha yüksek sertlik, R1 ve R6 koşullarda üretilmiş kaplamaların kırılma dayanıklılığını azaltmıştır.



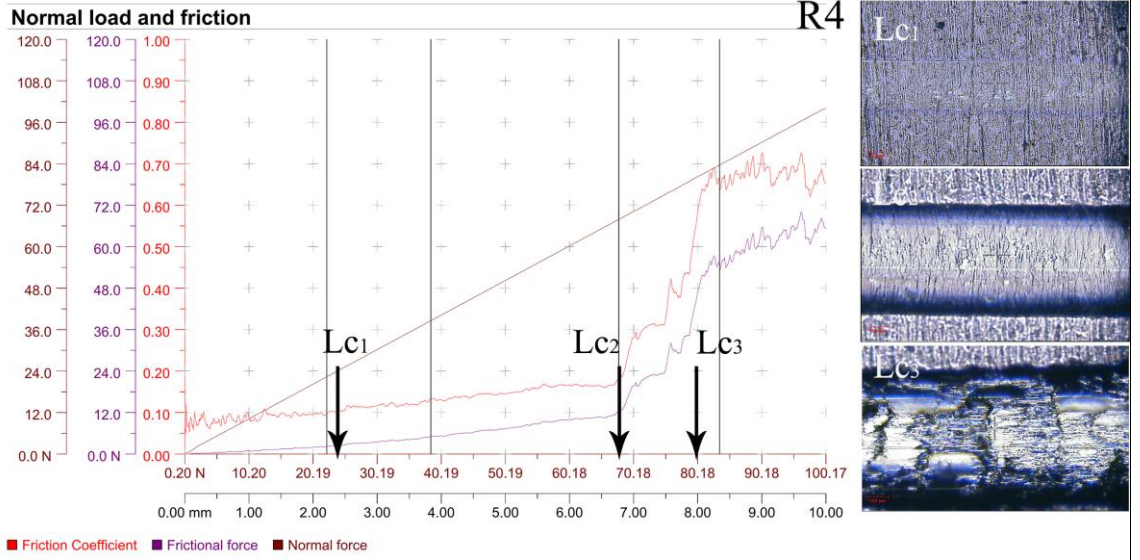
Şekil 4.14. R1 kaplamının çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı–normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopa alınmış görüntüsü



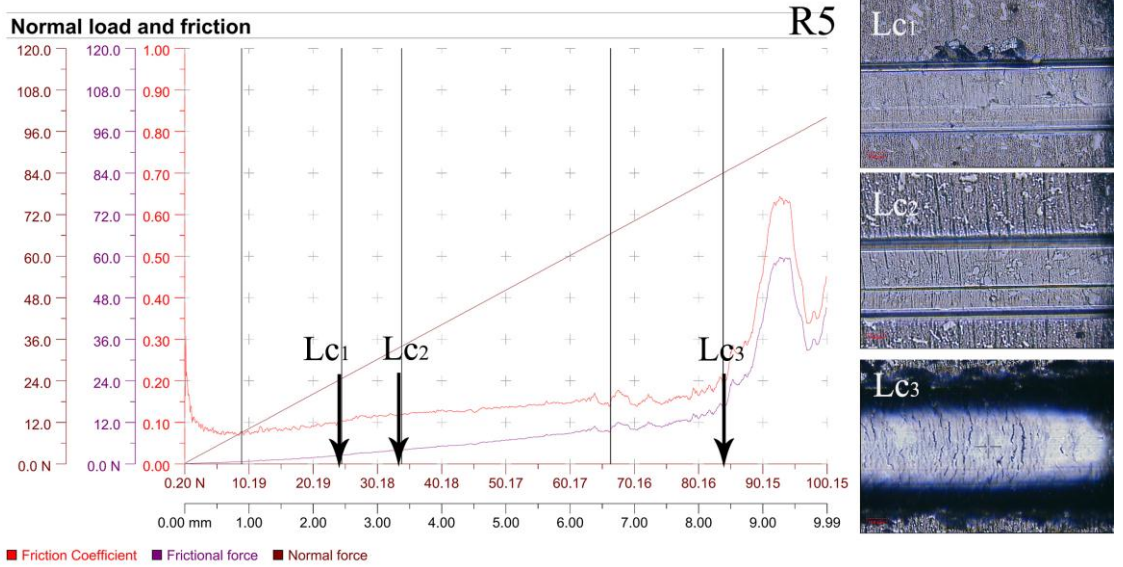
Şekil 4.15. R2 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopla alınmış görüntüsü



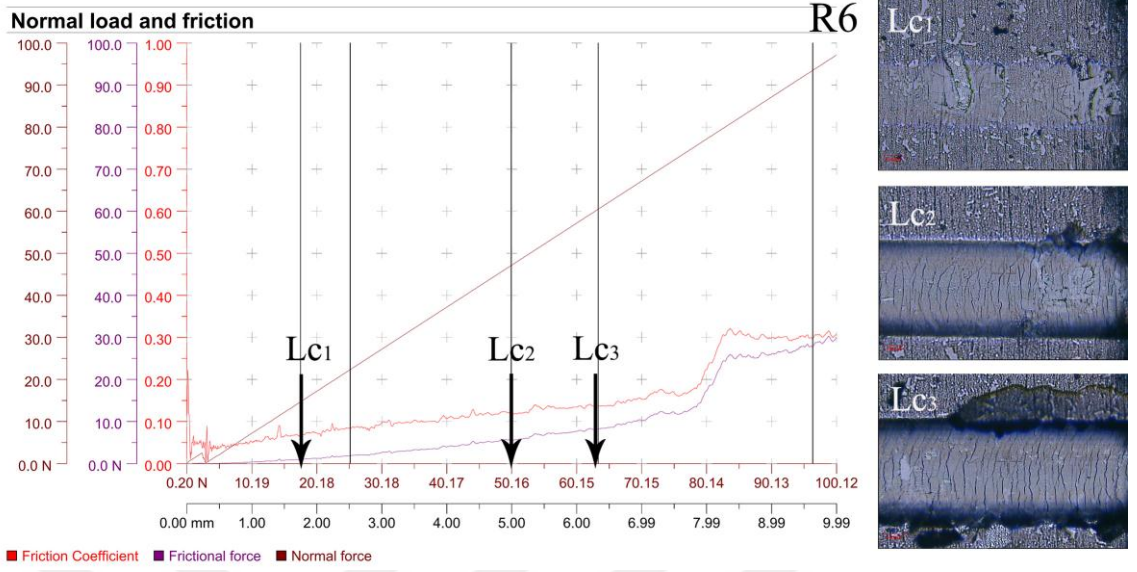
Şekil 4.16. R3 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopla alınmış görüntüsü



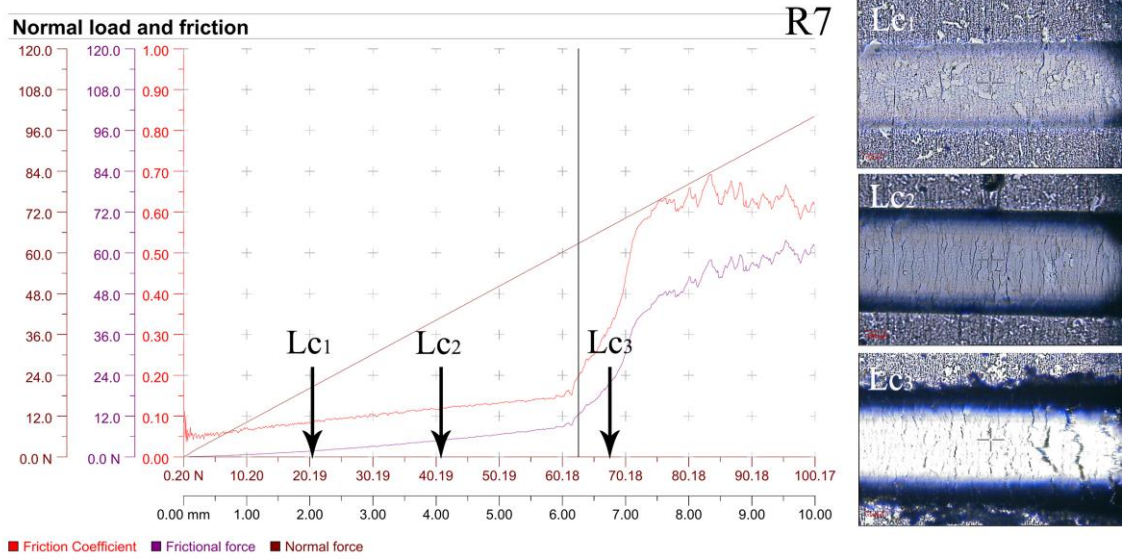
Şekil 4.17. R4 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc₃'ün metal mikroskopta alınmış görüntüsü



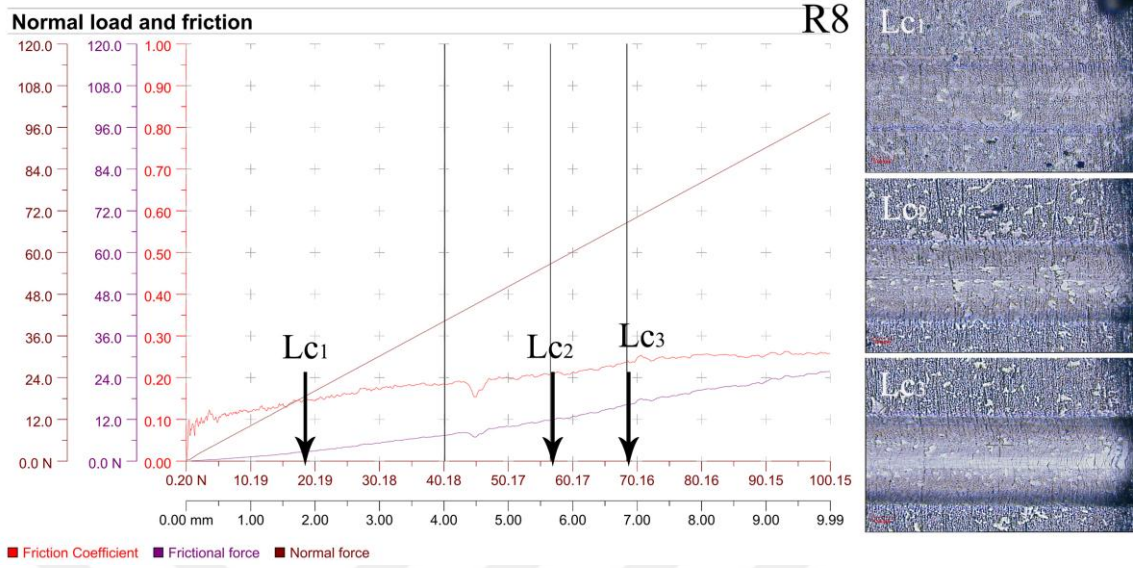
Şekil 4.18. R5 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc₃'ün metal mikroskopta alınmış görüntüsü



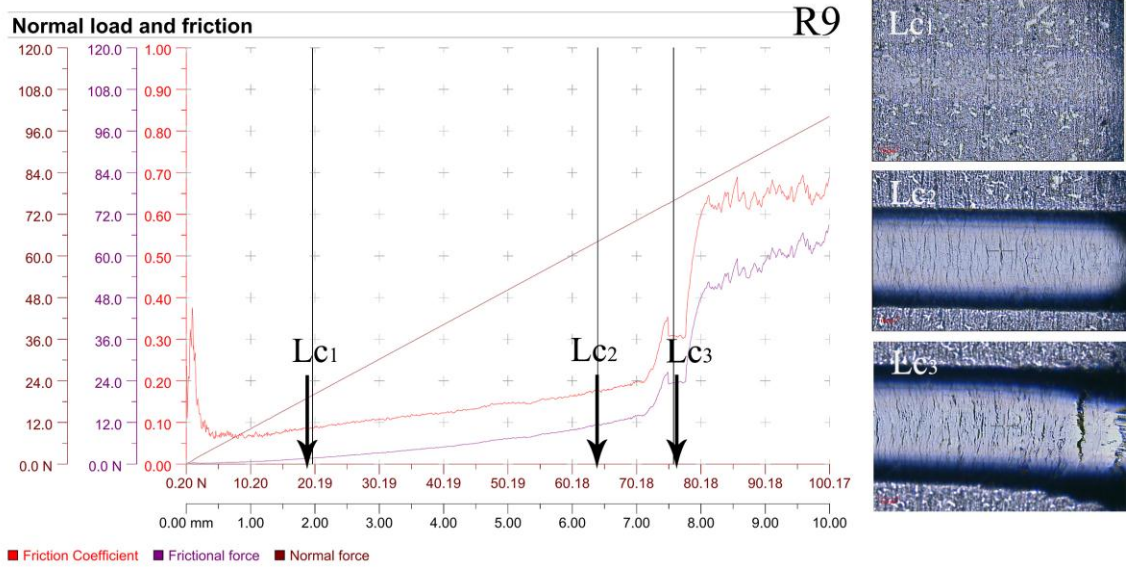
Şekil 4.19. R6 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopta alınmış görüntüsü



Şekil 4.20. R7 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc_3 'ün metal mikroskopta alınmış görüntüsü



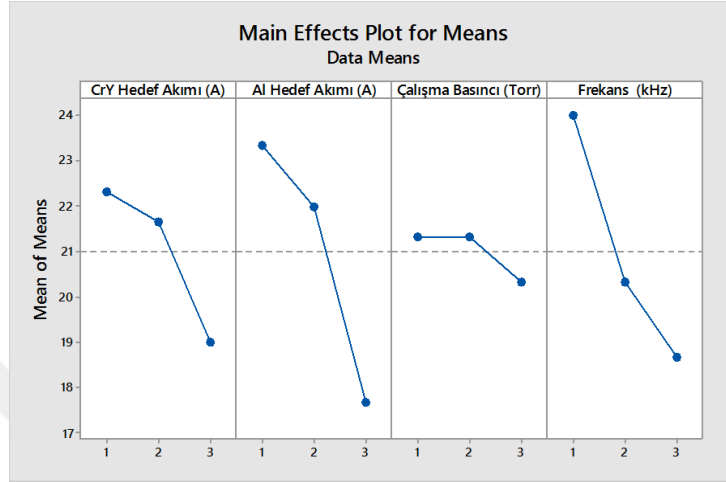
Şekil 4.21. R8 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc₃'ün metal mikroskopta alınmış görüntüsü



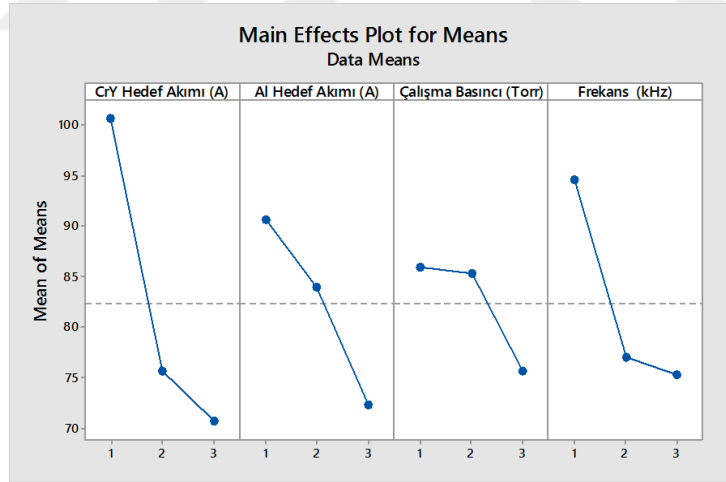
Şekil 4.22. R9 kaplamanın çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı – normal yük grafikleri ve Lc₃'ün metal mikroskopta alınmış görüntüsü

Taguchi tekniği kullanarak sıratma parametreleri ile kritik yükler arasındaki olasılıklı ilişkiler irdelenmeye çalışılmıştır. Taguchi tekniği ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.23 ve 4.24 verilmektedir. CrAlYN/CrY filmlerin Lc₁ ve Lc₂ kritik yük değerleri Cr ve Al hedef akımların artışıyla düşmektedirler. Yukarıda verildiği gibi hedef akımların artışı

kaplamaların kalınlığını artırır ve kaplama kalınlıklarının artması katmanlarda oluşan farklı iç gerilmelerin artmasına neden olur ve kritik yük düşmesine neden olur.



Şekil 4.23. filmlerin L_{c1} kritik yük değerleri ile kaplama parametelerinin ilişkisi

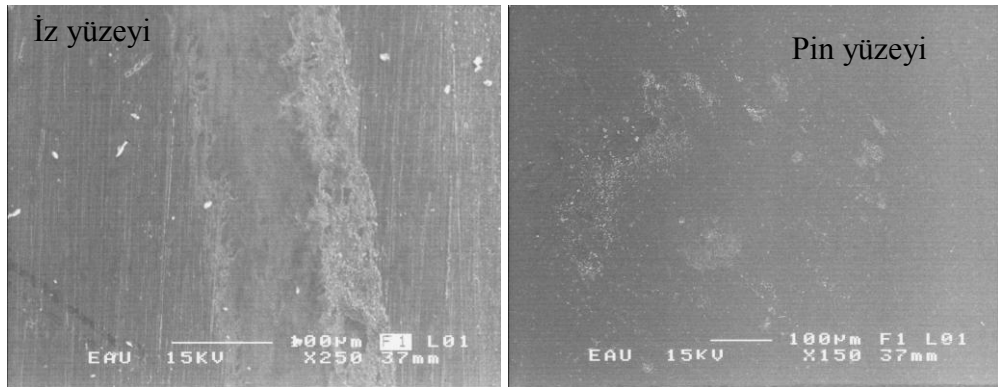
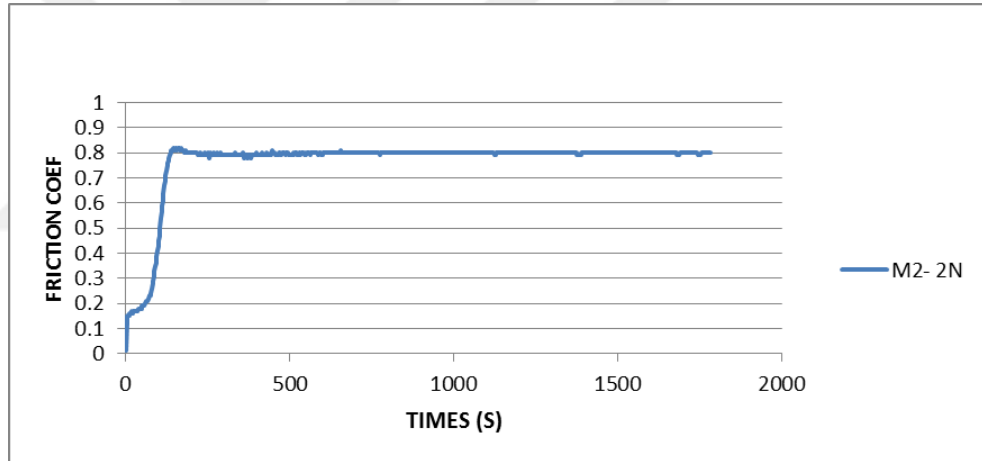


Şekil 4.24. filmlerin L_{c3} kritik yük değerleri ile kaplama parametelerinin ilişkisi

Sonuç olarak kaplamaların sertliğinde artış ve kalıntı iç çekme gerilmelerinde azalış adezyonu artmaktadır.

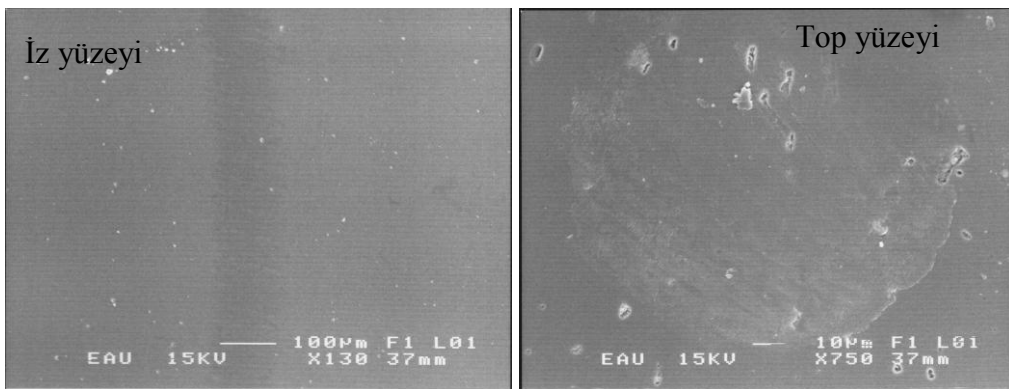
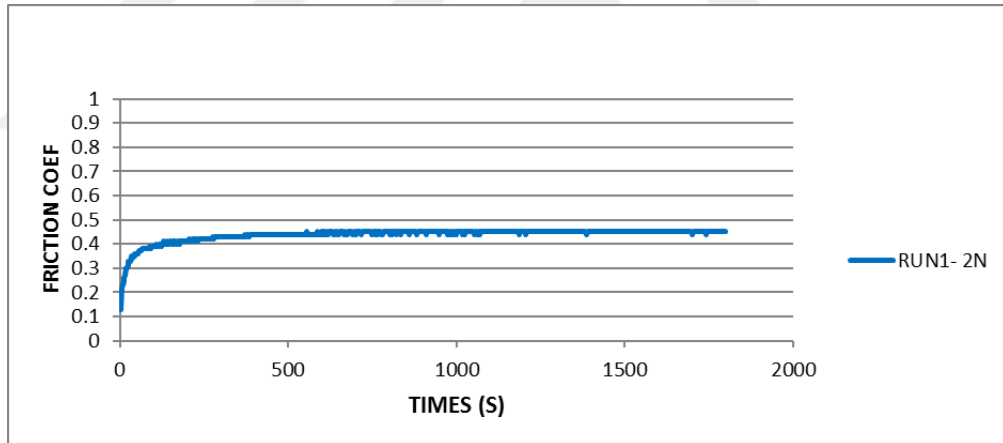
4.6. Aşınma Deneyi Sonuçları

Aşınma deneyleri kuru ortam şartlarında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 6 mm çapında Al_2O_3 top kullanılmıştır. Deneylerden önce, hem numune yüzeyleri hem de top yüzeyleri asetonla temizlenip kurutulmuştur. Şekillerde uygulanan yüklere göre, kayma mesafesi ile sürtünme katsayısı arasındaki ilişkisi gösterilmiştir. Yapılan farklı testlerde de görüldüğü gibi sürtünme katsayısı R1’de en düşük ve R7’de en yüksektir. Şekil 4.25’de 9 farklı kaplamanın da sürtünme katsayıları verilmiş ve aşınma izlerini gösterilmiştir. Şekil 4.34’de ise bu kaplamaların sürtünme katsayıları karşılaştırılmıştır.



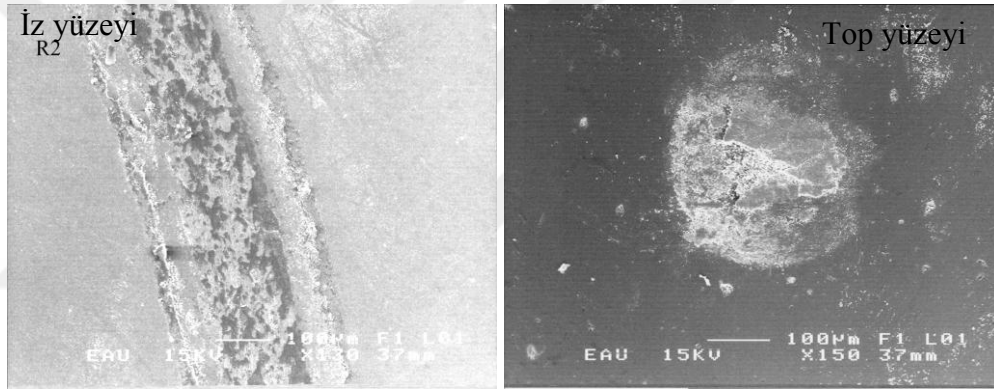
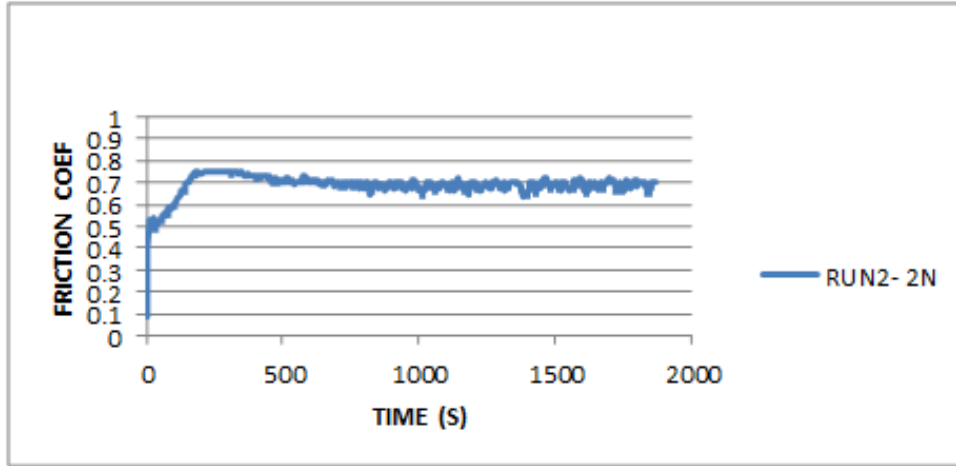
Şekil 4.25. M2 üzerinde aşınma izleri ve sürtünme katsayıları

2N yük, 3cm/s hızda ve 100m sürtünme mesafe şartlarında yapılan deney sonucunda en düşük sürtünme katsayısı ($\mu=0.45$) R1 kaplama şartlarında gerçekleşen kaplamada gözlenmiştir. R1 şartlarında yapılmış olan kaplamanın ayrıcalıklı özeliği kaplamanın yüksek sertliği olmaktadır. R1 kaplamanın nano-sertliği 20.8 GPa olmaktadır. R1 kaplamanın nano-sertliği aşınma oranının ve sürtünme katsayısının düşük olmasını sağlamıştır. R1 kaplamada sürtünme katsayısı, ilk metrelerde daha düşük olması ve sonradan sürtünme katsayısının yükselişi kaplamada adhezif aşınma oluşmaması ve daha sonra yüzeyden parçacıkların kopması (abrasif aşınma) sonucunda giderek artmış ve 0.45 bir değere ulaşmıştır. Şekil 4.26 görüldüğü gibi kaplama abrasif aşınma mekanizmasıyla aşınmaya maruz kalmaktadır ve kaplamada aşınma izinin kenarlarında kohezif kırılmayı andıran kopmalar görülmemektedir.



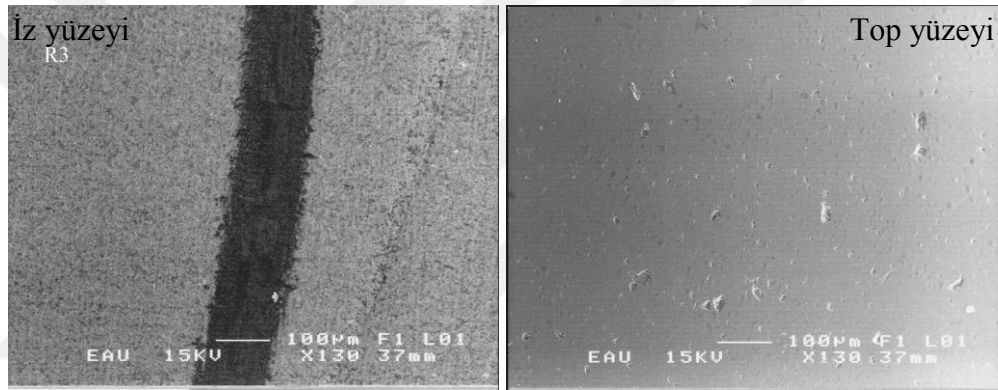
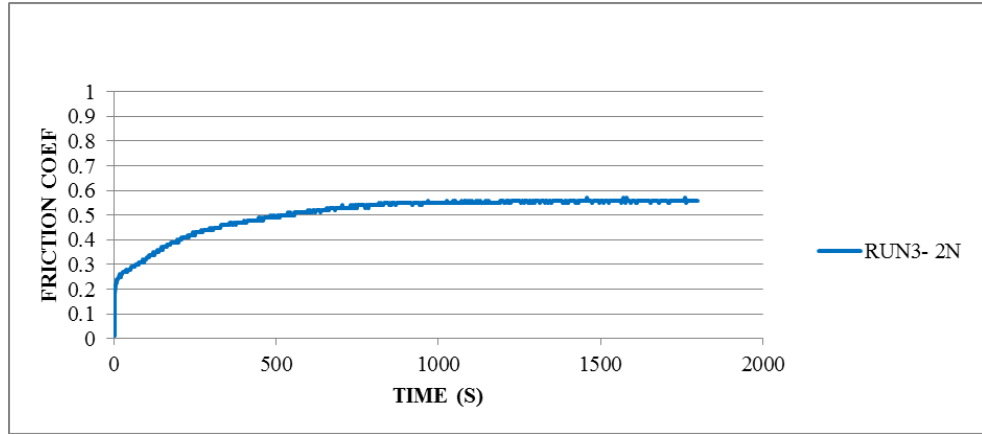
Şekil 4.26. R1 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri

Şekil 4.27’de görüldüğü gibi, aşınma test sonucunda R2 şartlarında büyütülmüş kaplamada derin bir iz oluşmuştur ve aynı zamanda kaplamadan parçacıklar alümina top üzerine yapışmışlardır. Aşınma izine odaklandığımızda alümina topun temas ettiği hattın kenarlarında kaplamanın plastik deformasyona uğramış olduğu ve bazen de çatlaklar ve kırılmalar oluşumu görülmektedir. Belli ki, bu numunede abrasif ve adezif aşınma mekanizmaları etkili olmuşlardır ancak kaplamanın düşük sertliği nedeniyle temel mekanizma adezif aşınmadır. R2 şartlarında sentezlenmiş kaplamanın sertliği R1 şartlarında sentezlenmiş kaplama sertliğinden düşüktür. Adesif aşınmada çatlak veya çatlaklar yüzeyin altında meydana gelir ve yukarı doğru ilerlerler. CrAlYN/CrY çok tabakalı kaplamada en üst katman CrAlYN ve altındaki katman CrY olmaktadır. Kristal sistemlerini karşılaştırdığımız zaman YMK ve HMK en fazla adezif aşınmaya görülen sistemlerdir. Temel faz CrAlYN katmanında YMK ve CrY katmanında HMK olmaktadır. Aşınma deney sürecinde, kaplamanın yüzeyi alümina topa yapışmaktadır ve CrY katmanında çatlaklar oluşur ve böylelikle adezif bir aşınma olayı yaşanır. Ancak kaplamada kristal yapının oranı düşük olursa ve amorf yapı oranı daha fazla olursa kaplamalarda adesif aşınmanın temel aşınma mekanizması olma ihtimali artmaktadır.



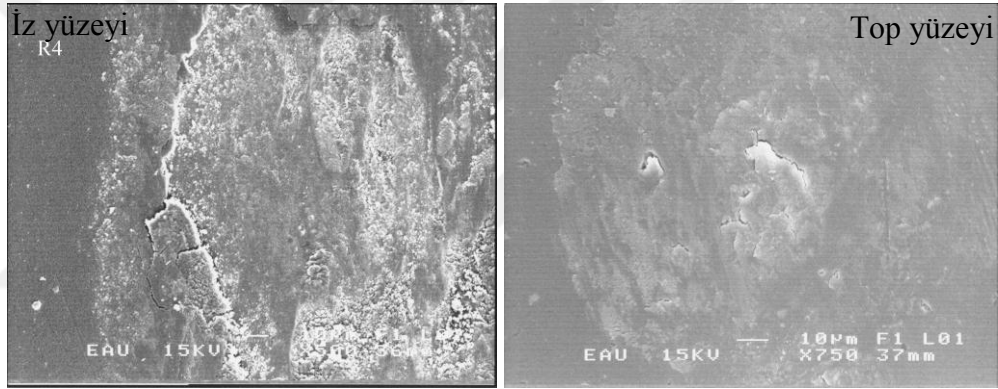
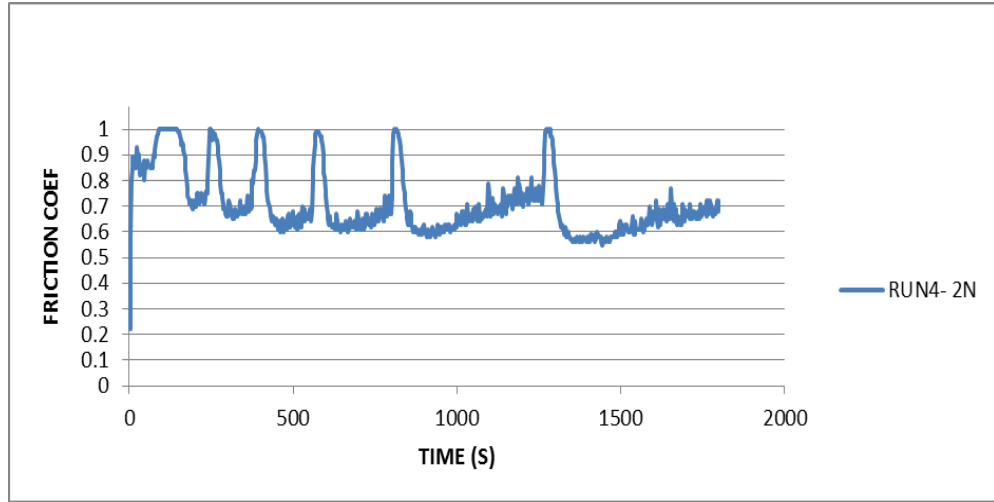
Şekil 4.27. R2 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri

Kaplamanın kalınlığı ve alüminyum oranı, R3 şartlarında büyütülmüş olan kaplamanın aşınma davranışını etkileyen en önemli iki faktör olmaktadır. Diğer kaplamalarla karşılaştırdığımızda R3 şartlarında büyütülmüş olan kaplamada alüminyumun yüzdesi yüksektir. Yüksek alüminyum yüzdesi daha sert olan CrAlN fazını oluşturur ayrıca CrAlN fazında katkıda bulunmayan Alüminyumun bir kısmı SHP-AlN fazını oluşturur. Kaplama yapısında h-AlN fazının yer alması adeziv aşınmayı azaltır (Lin *et al.* 2009).



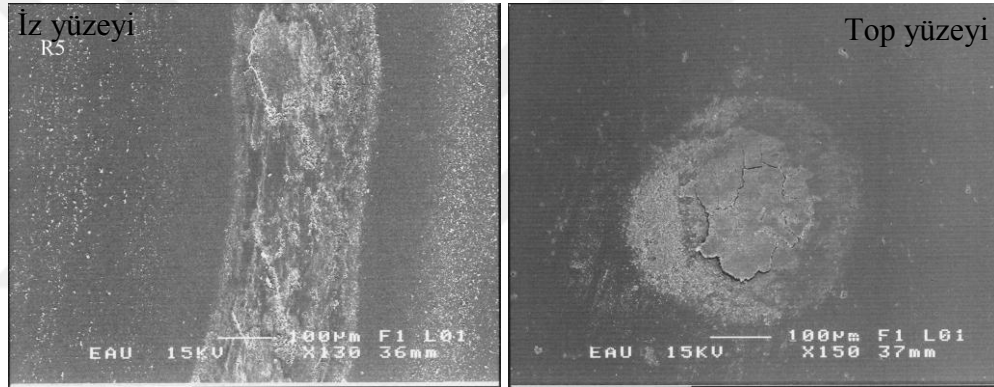
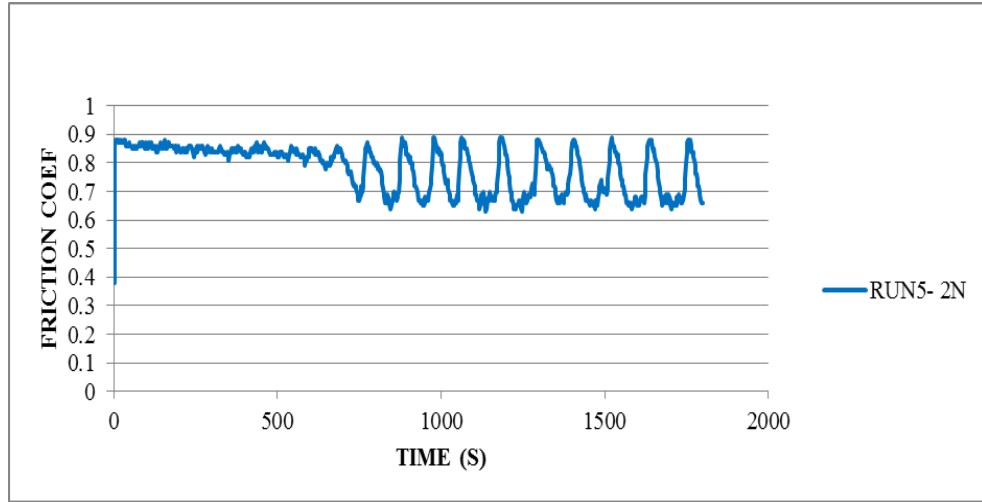
Şekil 4.28. R3 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri

R4 şartlarında büyütülmüş kaplamanın üzerinde yapılmış olan aşınma deneyinin sonucu sürtünme katsayı-mesafe diyagramı Şekil 4.29 verilmiştir. Bu diyagramda görüldüğü gibi sürtünme katsayısı dalgalı bir şekilde 0.55 ve 0.95 arasında değişiyor. Bunun nedeni kaplamanın peş peşe katmanlarının kırılmasından kaynaklanıyor. Pin ile CrY katmanların arasında soğuk kaynak oluşur (galling) ve bu yüzden sürtünme katsayısı hızlıca artıyor. CrY katmanı aşındıktan sonra pin ile sert CrAlYN katmanı temas haline geliyorlar ve abrasif aşınma oluşmaya başlıyor ve bu yüzden sürtünme katsayısı düşüyor (Podgornik and Jerina 2012).



Şekil 4.29. R4 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri

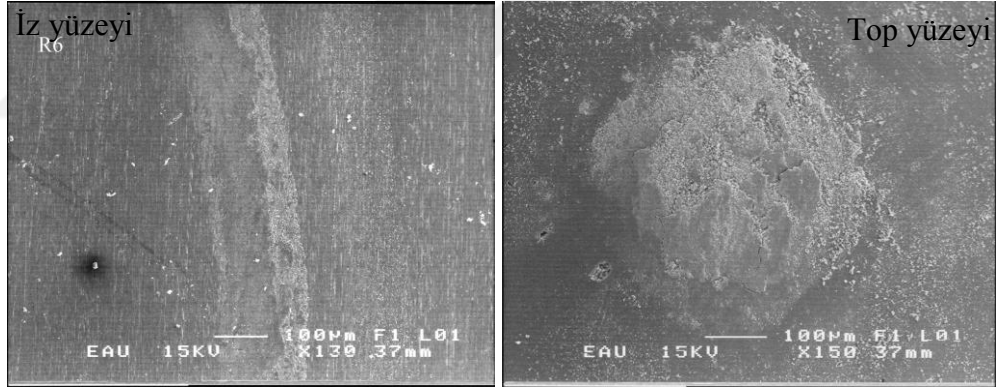
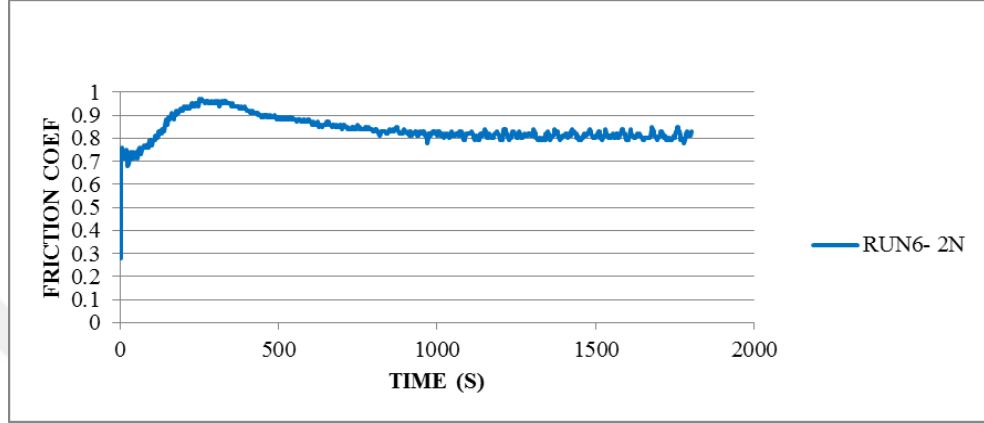
R5 şartlarında biriktirilmiş olan kaplama da R4 kaplama gibi dalgalı bir sürtünme katsayısı-mesafe diyagramı sonucu vermiştir. EDS sonuçlarında görüldüğü gibi R4 ve R5 kaplamalar %48.41 ve %49.54 krom içermektedir. Kaplamaların yüksek krom içerdiği, CrY tabakası ve toplam kaplama kalınlığının fazla olduğu anlamına gelmektedir. Adesif aşınmaya karşı dayanıksız olan CrY tabakanın kalınlığının artışı ile kaplamaların aşınmaya dayanıklılığı düşüyor. Böylece aşınma CrAlYN katmandan CrY katmanına geçiş yaparken sürtünme katsayısı aniden artmakta ve sürtünme katsayısı-mesafe diyagramı dalgalı olmaktadır.



Şekil 4.30. R5 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri

CrY hedeflerin akımı R4, R5 ve R6 kaplama şartlarında sabit tutulmaktadır ve değişken olan parametreler alüminyum hedef akımı, çalışma basıncı ve frekans olmaktadır. R4, R5 ve R6 şartlarda yapılan üç kaplamada da sürtünme katsayısı-mesafe diyagramı dalgalı olmaktadır. Bu durum R4 den R6'ya kadar azalmaktadır. Bunun nedeni alüminyum hedef akımı ve çalışma basıncıdır. Alüminyum hedef akımı R4 kaplama yapımında 2A ve R5'de 2.5A ve R6'da 3A olmaktadır. CrAlN kaplamalarda alüminyumun yüzdesinin artışı ile aşınma oranının düşürmesi birkaç araştırmacı tarafından da gözlemlenmiştir. Ancak CrAlN kaplamalarda Alüminyum artış ile yüzeyin pürüzlülüğü ve Sürtünme Katsayısı artar (Ding *et al.* 2008). Aynı durum CrAlYN/CrY çok tabakalı kaplamalarda görülmektedir. Alüminyum ve azot iki elementinde yüzdeleri arttığı zaman CrAlYN tabakasının sertliği artar ancak azotun

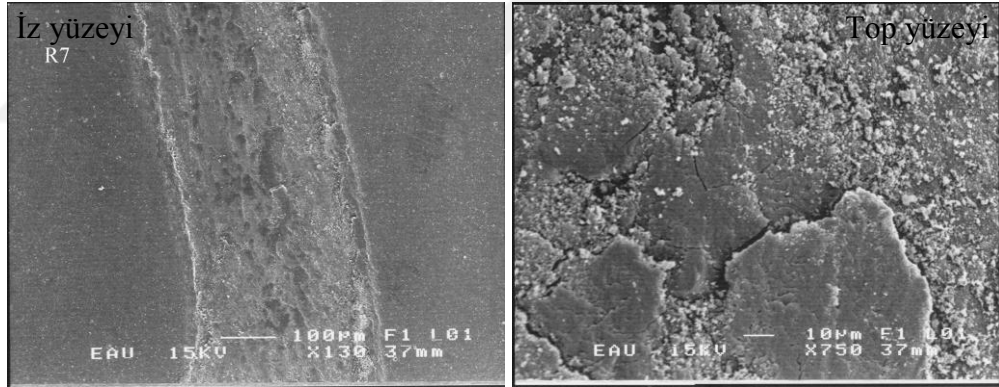
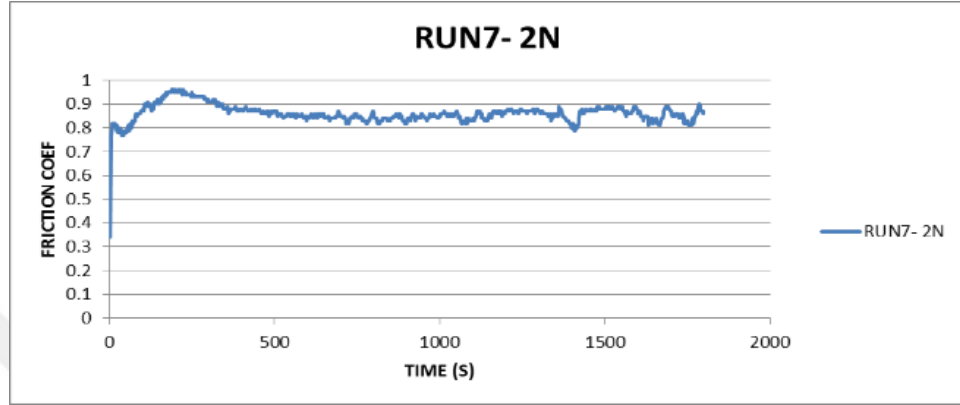
difüzyon kabiliyeti küçük çapından mütevellit daha yüksek olmaktadır. Böylece CrY tabakasına doğru difüzyon olabilir ve bu katmanların sertliğini artırabilir. Kaplamanın aşınmaya dayanaklılığı doğrudan CrY tabakasının sertliğine bağlıdır.



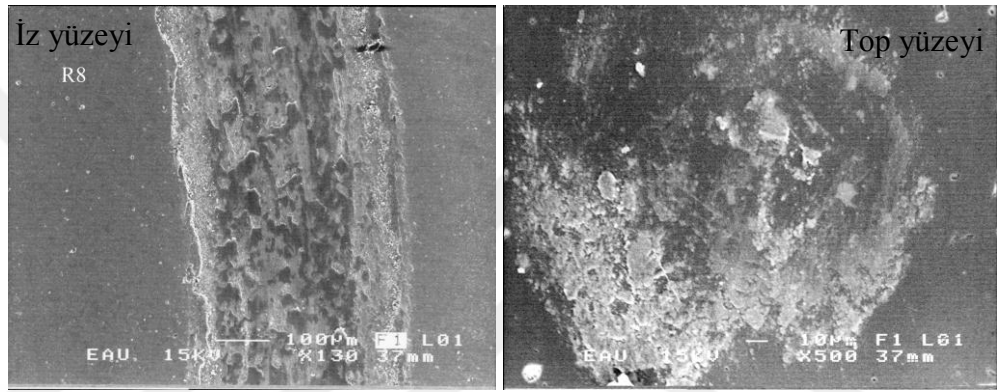
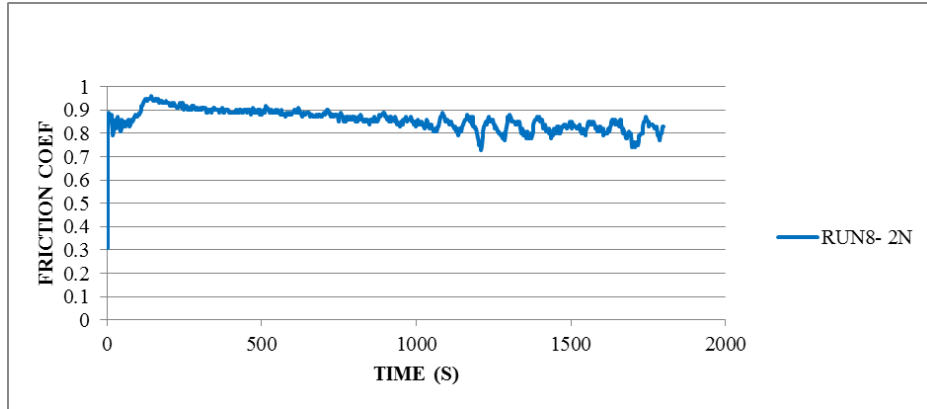
Şekil 4.31. R6 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri

En yüksek sürtünme katsayı değerleri R7, R8 ve R9 kaplamalarına aittir. Bu üç kaplama 1.5 amper olan en yüksek CrY hedef akım değeri ile sentezlenmiştir ve bu yüzden 9 farklı parametrede büyütülmüş olan kaplamalarda en yüksek kalınlığa sahip olan kaplamalardır. Bu kaplamalarda düşük sertliğe sahip CrY katmanları kalın olmaktadır ve kaplamalarda adezif aşınma etkilidir. Bu yüzden aşınmaya dayanaklılıkları düşük ve sürtünme katsayıları yüksektir. XRD grafiklerinde görüldüğü gibi en yüksek ve ince CrY pikleri R7, R8 ve R9 kaplamalarına aittir. Diğer bir deyişle R7, R8 ve R9 şartlarında sentezlenmiş kaplamalarda kristal yapının amorf yapıya oranı diğer

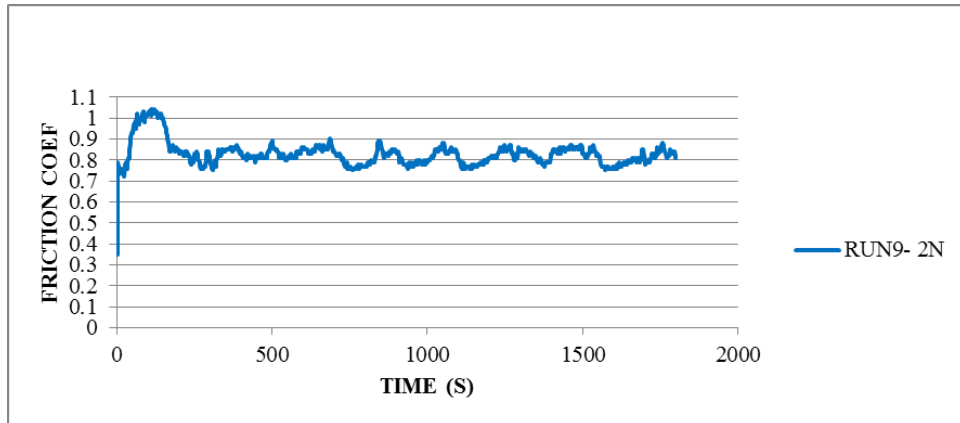
kaplamalara göre daha yüksek olmaktadır ve tane boyutları daha büyüktür. Bundan dolayı R7, R8 ve R9 şartlarında sentezlenmiş kaplamaların aşınma dayanıklılığı düşüktür ve sürtünme katsayı değerleri yüksektir (Zhang *et al.* 2012).



Şekil 4.32. R7 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri



Şekil 4.33. R8 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri



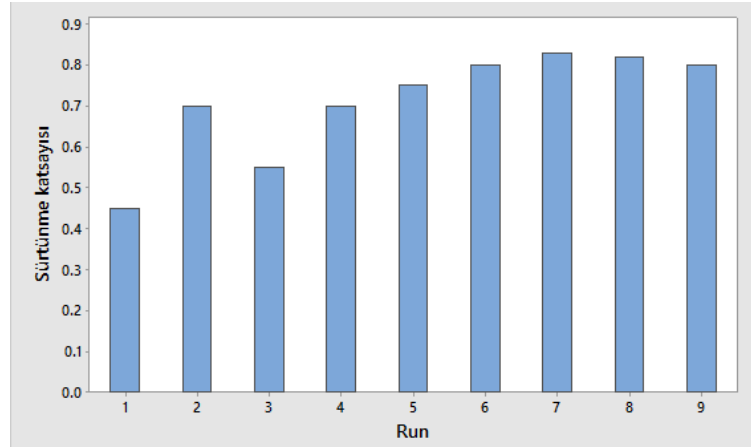
Şekil 4.34. (devam)



Şekil 4.34. R9 Kaplamanın sürtünme katsayıları ve aşınma izleri

2N yük, 3cm/s hızda ve 100m sürtünme mesafe şartlarında yapılan deney sonucunda en düşük sürtünme katsayısı ($\mu=0.45$) R1 kaplama şartlarında oluşturulan kaplamada görülmüştür. R1 şartlarında yapılmış olan kaplamayı diğerlerinden ayıran özelliği yüksek sertliğe sahip olmasıdır. R1 kaplamanın nano-sertliği 20.8 GPa iken, sertlik bakımından ikinci sırayı alan R9 kaplamanınki sadece 17.6 Gpa'dır. R1 kaplamanın yüksek sertliği, bu kaplamadaki aşınma oranının ve sürtünme katsayısının düşük olmasına neden olmuştur. R1 kaplamanın sürtünme katsayısının, ilk metrelerde daha düşük olması ve sonradan yükselişi, kaplamadaki plastik deformasyonun oluşumu ve daha sonra yüzeyden parçacıkların kopması sonucunda meydana gelmiştir. Bu sebeplerle giderek artan sürtünme katsayısı 0.45 değerine ulaşmıştır.

CrAlYN katmanların kalınlığının CrY katmanların kalınlığına oranının yüksek olduğu kaplamaların sürtünme katsayılarının da daha düşük olduğu, elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır. Diğer taraftan söz konusu oranın yüksek olduğu kaplamaların sertliği daha yüksektir. Ayrıca CrAlYN katman, daha düşük sürtünme katsayısına sahiptir. CrY katmanlarının daha kalın olduğu kaplamaların sertlikleri düşüktür; ancak elastisiteleri ve sürtünme katsayıları yüksektir.



Şekil 4.35. Sürtünme katsayıları

Sürtünme katsayısının, grafiklerin ilk başlarında yüksek olmasının sebebi yüzeyin pürüzlüğünden kaynaklanmıştır. Pürüzlüğün etkisi azaldıktan sonra, sürtünme katsayısı top ile kaplamanın özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermiştir.

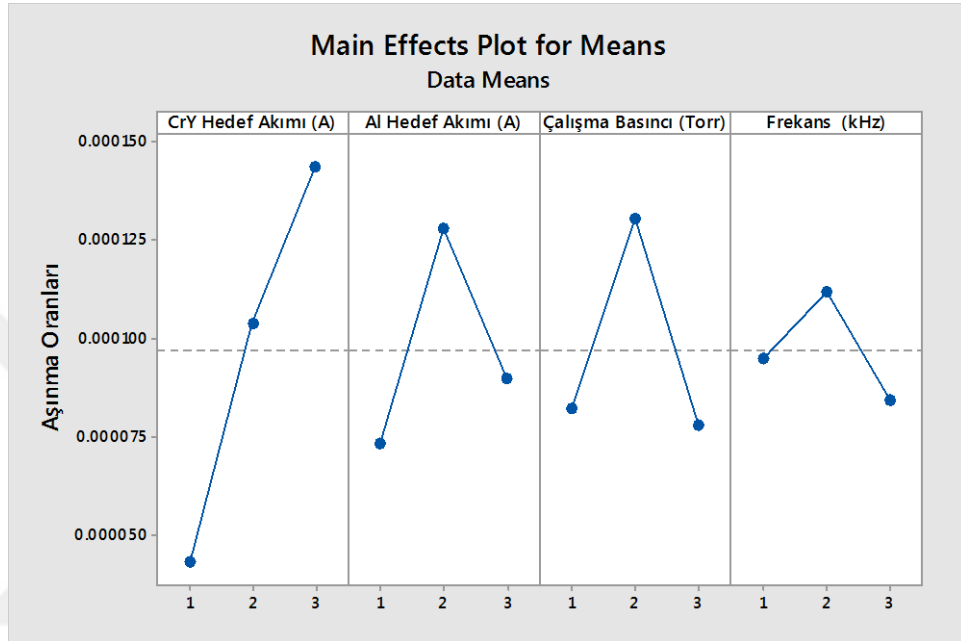
Kaplamalardaki en üst katman CrAlYN olduğu için, sürtünme testi, alümina top ile bu katmanın temasıyla başlamıştır. Eğer bu temas sonrasında CrAlYN katman aniden kırılırsa sürtünme katsayısı hızlı bir şekilde değişir. Bu durum R4, R5 ve R9’da belirgin bir şekilde görülmüştür. Pimin katmanların periyodik bir şekilde kırması sonucu, pim, taban malzemeye ulaşana kadar inmektedir.

Çizelge 4.9. Aşınma oranları

Runs	M2	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
A(μm^2)	592	12	653	22	538	606	512	615	778	893
V(mm^3)	1.12E-02	2.26E-04	1.23E-02	4.14E-04	1.01E-02	1.14E-02	9.65E-03	1.16E-02	1.47E-02	1.68E-02
Aşınma oranı ($\text{mm}^3/\text{N m}$)	1.12E-04	2.26E-06	1.23E-04	4.14E-06	1.01E-04	1.14E-04	9.65E-05	1.16E-04	1.47E-04	1.68E-04

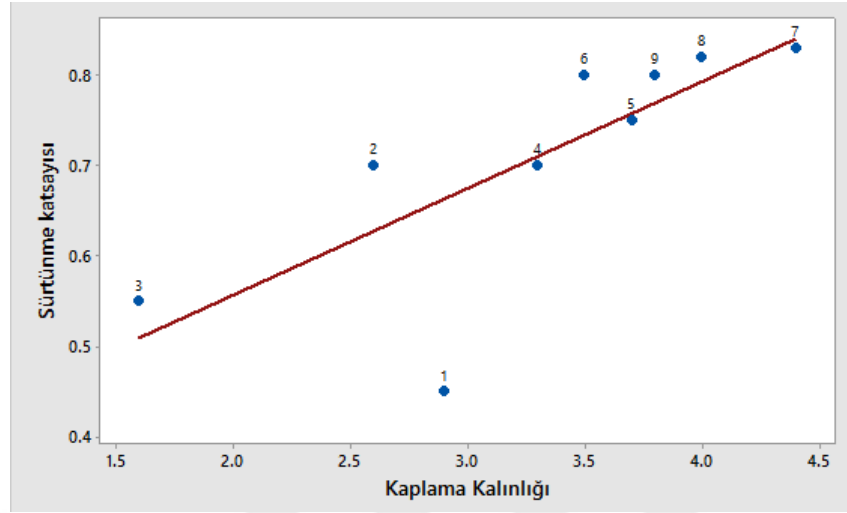
İnce CrAlYN katmanlara sahip olan kaplamalarda CrAlYN katmanı kırılmasa bile alt katmanı olan CrY katmanından oldukça etkilenmektedir. CrY yüksek elastisiteye sahiptir ve yumuşak metalik bir faz sayılır, dolayısıyla sürtünme katsayısı yüksektir

(Martínez *et al.* 2003). Şekil 4.35’de de görüldüğü üzere, ince CrAlYN katmanlara sahip R6, R7, R8 kaplamalarında yüksek bir sürtünme katsayısı vardır ve bu katsayılar, sürtünme mesafesinde neredeyse sabittir.



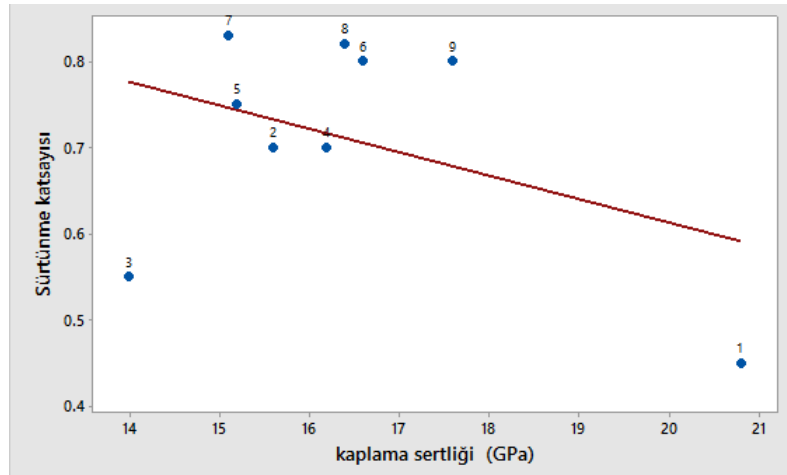
Şekil 4.36. Kaplama parametreleri ile aşınma oranının ilişkisi

CrAlYN katmanı aşınmaya uğradıktan sonra, CrY katmanı ile pim temas haline gelir ve sürtünme katsayısı oldukça artar. Kırılmış CrAlYN katmanının parçaları sert bir yapıya sahiptir ve bu durumda pim ile kaplamanın temas bölgelerinde sürtünme katsayıları artar ve bu sebeple de aşınma hızlanır.



Şekil 4.37. Kaplama kalınlığı ile sürtünme katsayı ilişkisi

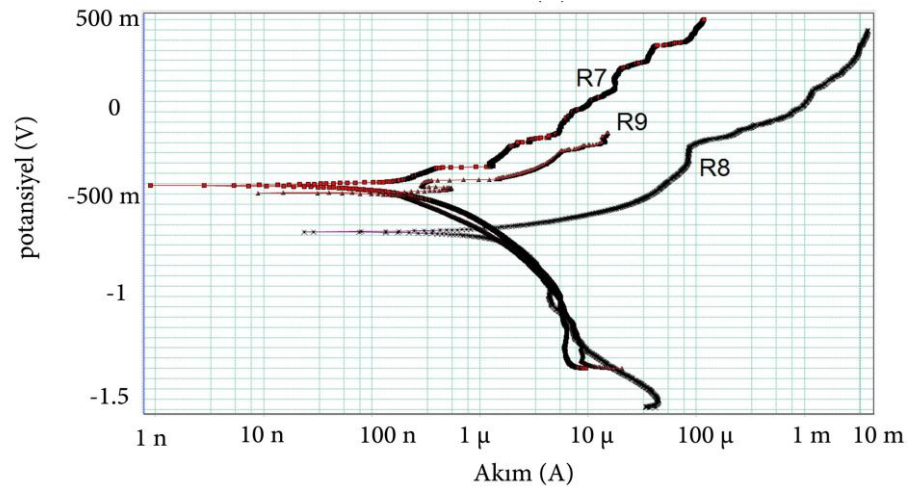
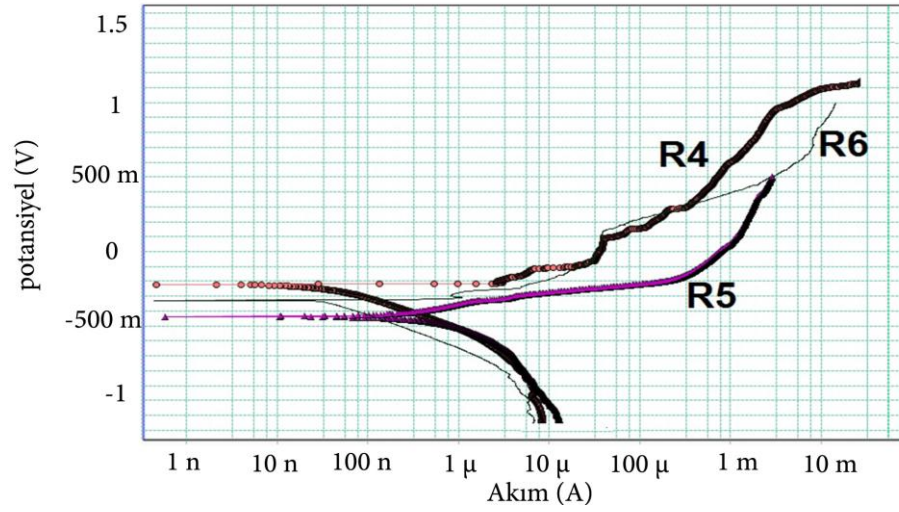
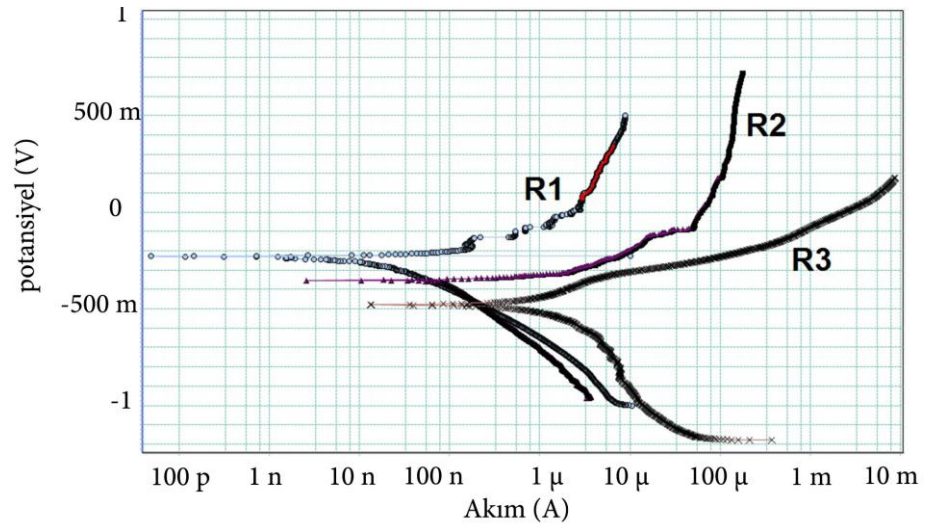
Aşınma izlerinde de görüldüğü gibi R1 ve R3 koşullarında yapılan kaplamaların aşınma test süreçlerinde, kaplamalardan kopan en düşük miktardaki parçalar pimlerin yüzeyine yapışmıştır. Bu da sürtünmenin düşük olmasına yardımcı olmuştur.



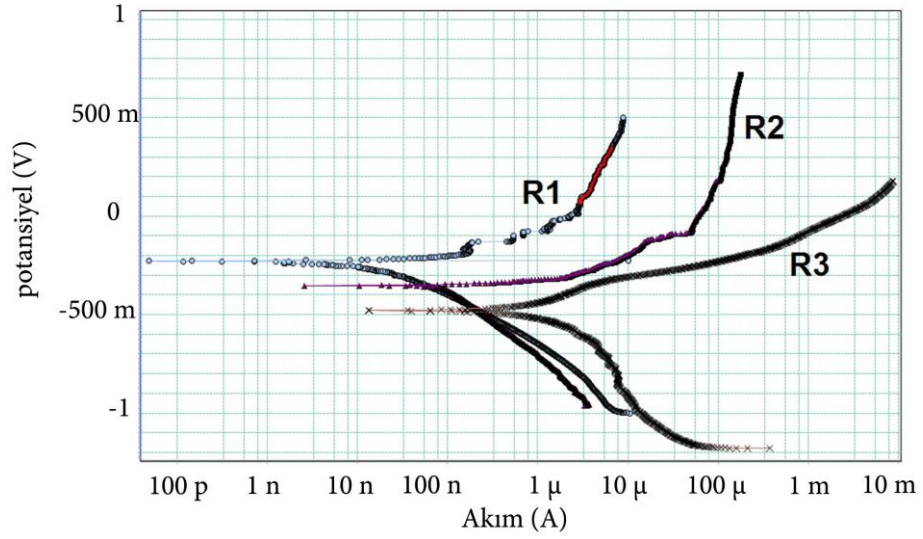
Şekil 4.38. Kaplama sertliği ile sürtünme katsayı ilişkisi

4.7. Korozyon Test Sonuçları

Çalışmada 0.5 mol, NaCl çözeltisi içinde, 9 farklı şartlarda kaplanmış ve işlemsiz M2 çelik numunelerin korozyon direnci potansiyodinamik polarizasyon tekniği ile belirlenmiştir. M2 çelik üzerinde, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 ve R9 şartlarında büyütülmüş CrAlYN/CrY çok tabakalı kaplamaların potansiyodinamik ölçümlerinin sonuçları Şekil 4.39'de gösterilmiştir. M2 çelik üzerinde R1 koşulu ile oluşturulan kaplamanın korozyona karşı potansiyeli yaklaşık -235 mV'dir ve kaplanmamış M2 çelik ile diğer kaplamaların korozyon potansiyelleri R1 kaplamasına göre daha düşüktür. M2 çelik korozyon potansiyelinin değeri yaklaşık R1 kaplama değerinden 120mV düşüktür ve bu değer R2, R3, R5 ve R9 koşullarından biriken kaplamaların değerine denk gelmektedir. Buna ek olarak, en düşük korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) R1 koşulu ile oluşturulmuş olan kaplamaya aittir. Kaplamaların polarizasyon eğrileri incelendiğinde, kaplamaların korozyon davranışı üzerinde en etkili olan faktörlerin sırasıyla; çalışma basıncı ile frekans parametresi olduğu görülmüştür. Daha düşük çalışma basıncında kaplanan kaplamaların, diğer örnekler ile karşılaştırıldığında daha iyi bir korozyon direncine sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu durumun sebebi ise, ortamda daha fazla azotun bulunmasıyla, kubik yapıya sahip olan CrN'nin ortaya çıkmasıdır. Elektrokimyasal seride bir geçiş metalinin nitrürü olan CrN, saf krom'a göre daha yüksek bir pozisyona ve daha iyi korozyon direncine sahiptir (Safi 2000). Ancak çalışma basıncının artması durumunda, Thornton yapı modeline göre, kaplamalar malzeme üzerinde kalın sütunlar şeklinde oluşmaktadır. Bu durum ise korozyon direncinin düşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 4.39. (devam)



Şekil 4.39. korozyon deneyi sonuçları

4.8. Oksitlenme Test Sonuçları

Çalışmanın devamında her kaplama türünden birer numune alınmış ve üç kısma bölünmüştür. Toplam 9 şarttan elde edilen numuneler üç farklı sıcaklıkta (400,600 ve 800°C) bir saat fırında atmosferik ortamda bekletilmiştir. Numuneler soğuduktan sonra fırından alınmış ve XRD analizler ve Scratch testleri yapılmıştır.

Atmosferik ortamda (sıcaklık 24°C ve nem oranı %60) oksidasyon sürecini incelemek için farklı sıcaklıklarda (400, 600 ve 800°C) bir saat fırında bırakılmış olan kaplama numunelerinin XRD yansımaları, Şekil 4.43'te gösterilmiştir. XRD yansımalarından anlaşılan şu ki, numunelerin ısıtılması kaplamaların azot içeriğini düşürür ve CrN fazı yavaş yavaş Cr₂N fazına dönüşür. 400°C sıcaklığının uygulandığı kaplamada oksidasyona ait hiçbir pik görülmemiştir. Oksit fazları 600°C ve 800°C sıcaklıklarında bekletilmiş kaplamalarda görülmüştür. Bununla birlikte R3 koşullarında elde edilmiş ve 800°C'de bekletilmiş olan kaplamanın XRD yansıması diğer kaplamalardan farklılık göstermiştir. 800°C sıcaklığa maruz kalmış R3 ait XRD yansımalarında AlN ve CrN pikleri belirgin, krom-oksit zirveleri daha düşük seviyelerdedir. XRD

yansımalarında, R3 koşullarında yapılmış kaplamanın oksidasyona daha dayanıklı olduğunu açıkça göstermektedir.

XRD piklerinin gösterdiği üzere, 400°C’de bekletilen kaplamaların azot oranı azalmıştır ve bu kaplamalarda Cr₂N fazı oluşmuş veya da var olan Cr₂N fazı artmıştır. 600°C’de bekletilmiş kaplamaların azot oranı daha da azalmış; ancak buna rağmen hala kaplamalarda Cr₂N ve AlN fazlarının olduğu görülmüştür. Ayrıca bu kaplamalarda oksit fazları oluşmaya başlamıştır. 800°C’de bekletilmiş olan kaplamaların azot oranı daha da azalmış ve bu kaplamalarda bir çok oksit oluşmuştur.

Çizelge 4.10. EDS analiziyle elde edilmiş 400°C sıcaklığa maruz kalmış kaplamaların içeriği

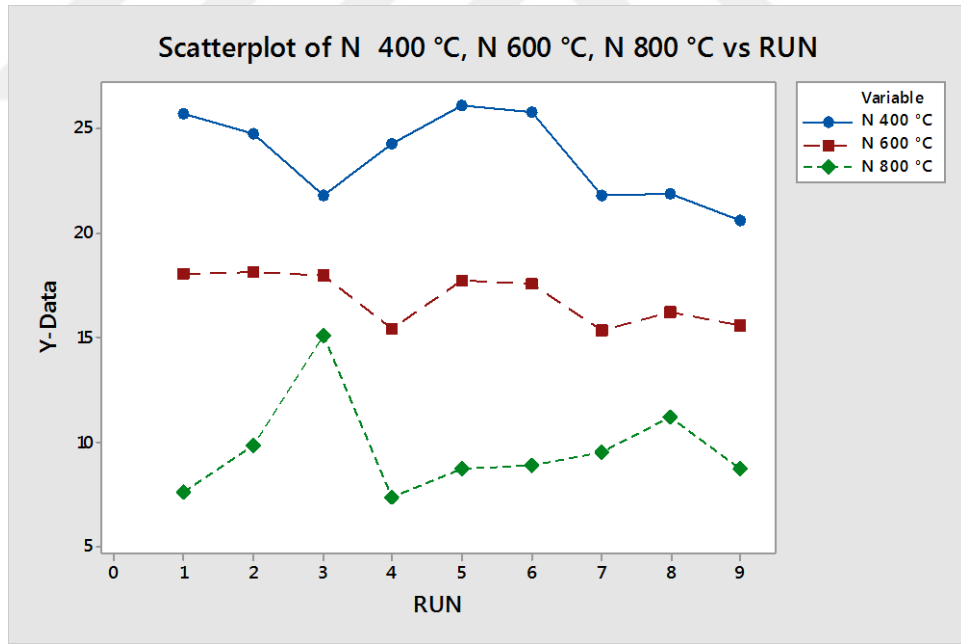
%at (400°C işlem sıcaklığında)									
Element	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
N	25.67	24.71	21.77	24.29	26.08	25.75	21.76	21.82	20.62
Al	7.26	10.24	35	7.3	11.65	10.74	8.24	10.5	15.67
Y	0.52	0.52	0.85	1.01	0.7	0.89	1.261	1.24	0.81
Cr	66.55	64.53	42.38	67.4	61.57	62.62	68.74	66.44	62.9

Çizelge 4.11. EDS analiziyle elde edilmiş 600°C sıcaklığa maruz kalmış kaplamaların içeriği

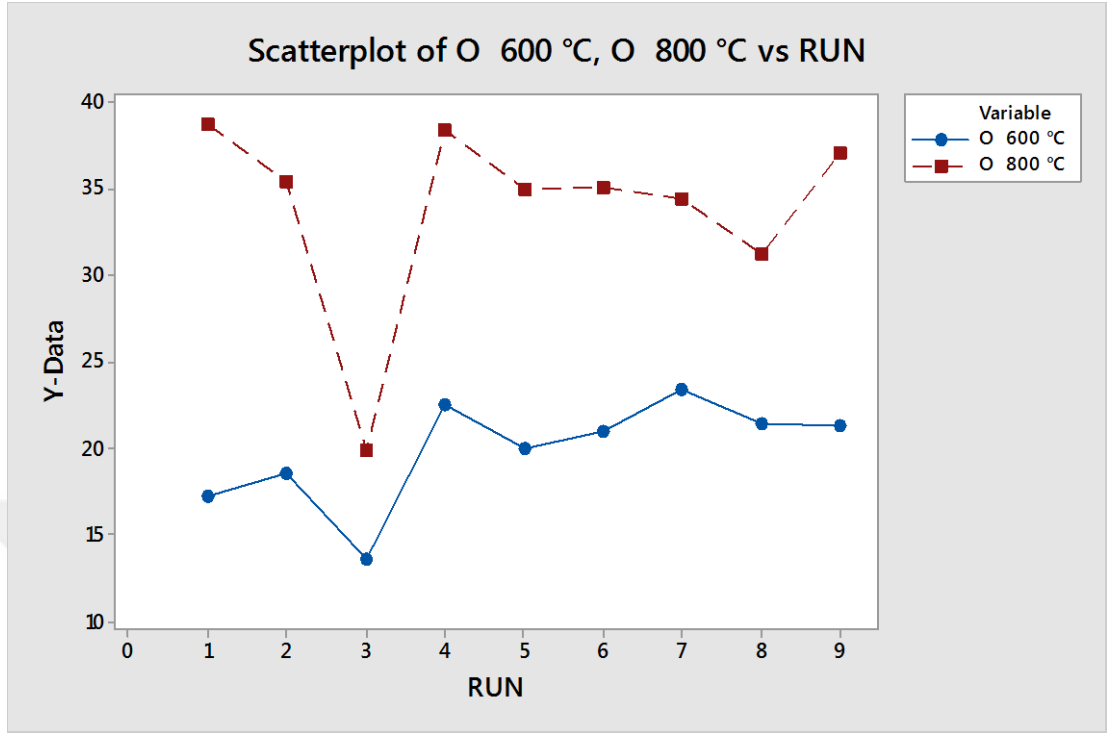
%at (600°C işlem sıcaklığında)									
Element	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
N	18.05	18.09	17.91	15.36	17.67	17.54	15.31	16.19	15.54
O	17.25	18.52	13.54	22.51	19.96	21.02	23.41	21.46	21.26
Al	5.89	8.07	28.81	5.78	8.98	8.74	6.44	7.97	12.36
Y	0.33	0.26	0.71	0.65	0.56	0.55	0.8	0.793	0.68
Cr	58.49	55.06	39.03	55.71	52.83	52.15	54.04	53.59	50.16

Çizelge 4.12. EDS analiziyle elde edilmiş 800°C sıcaklığa maruz kalmış kaplamaların içeriği

%at (800°C işlem sıcaklığında)									
Element	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
N	7.58	9.82	15.1	7.35	8.73	8.87	9.48	11.14	8.7
O	38.73	35.42	19.91	38.41	34.96	35.06	34.47	31.19	37.1
Al	4.88	7.44	28.7	5.06	7.72	8.24	6.04	7.26	10.55
Y	0.19	0.18	0.87	0.48	0.49	0.47	0.6	0.61	0.66
Cr	48.62	47.14	35.42	48.7	48.1	47.36	49.41	49.8	42.99



Şekil 4.40. Kaplamaların azot içeriğinin üzerinde sıcaklıkların etkisi



Şekil 4.41. Kaplamaların oksijen içeriğinin üzerinde sıcaklıkların etkisi

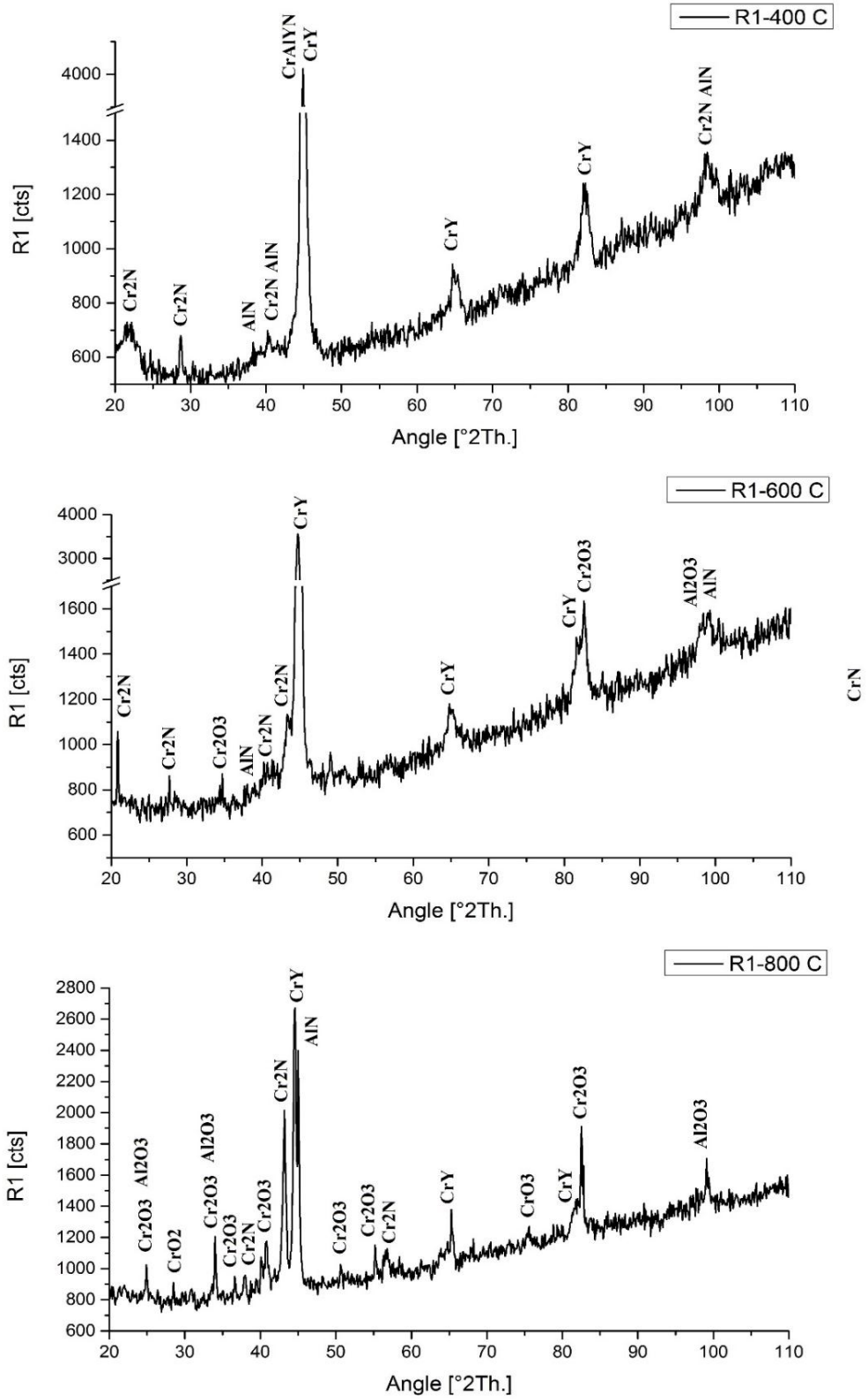
EDS analiziyle elde edilmiş 400°C, 600°C ve 800°C sıcaklığa maruz kalmış kaplamaların içeriği Çizelge 4.10, 4.11 ve 4.12 verilmiştir. En çok yüzdesi değişen elementler krom ve azot olmaktadır. Kaplamaların azot ve oksijen içeriklerinin üzerinde sıcaklıkların etkisi Şekil 4.40 ve 4.41’de gösterilmektedir. Sıcaklığın artışıyla kaplamalarda azot oranı azalır ve oksijen oranı artmaktadır.

Şekil 4.40 ve 4.41’de görüldüğü gibi azot ve oksijen oranlarında en az değişim R3, R7,R8 ve R9 kaplamalarda oluşmaktadır. R3 de diğer kaplamalardan azotta daha az düşüş ve oksijende daha az eklenmesi bu kaplamanın alüminiyim içeriğinin daha fazla olmasından kaynaklanıyor. R7,R8 ve R9 kaplamaların yapımında CrY hedeflerin akımı 1.5A olarak en üstün seviyede çalışmışlardır bu nedenle kaplamaların Y içeriği diğer kaplamalarda fazla olmaktadır. R7,R8 ve R9 kaplamaların yüksek itriyum içeriği onları ısıya karşı daha dayanıklı yapmıştır.

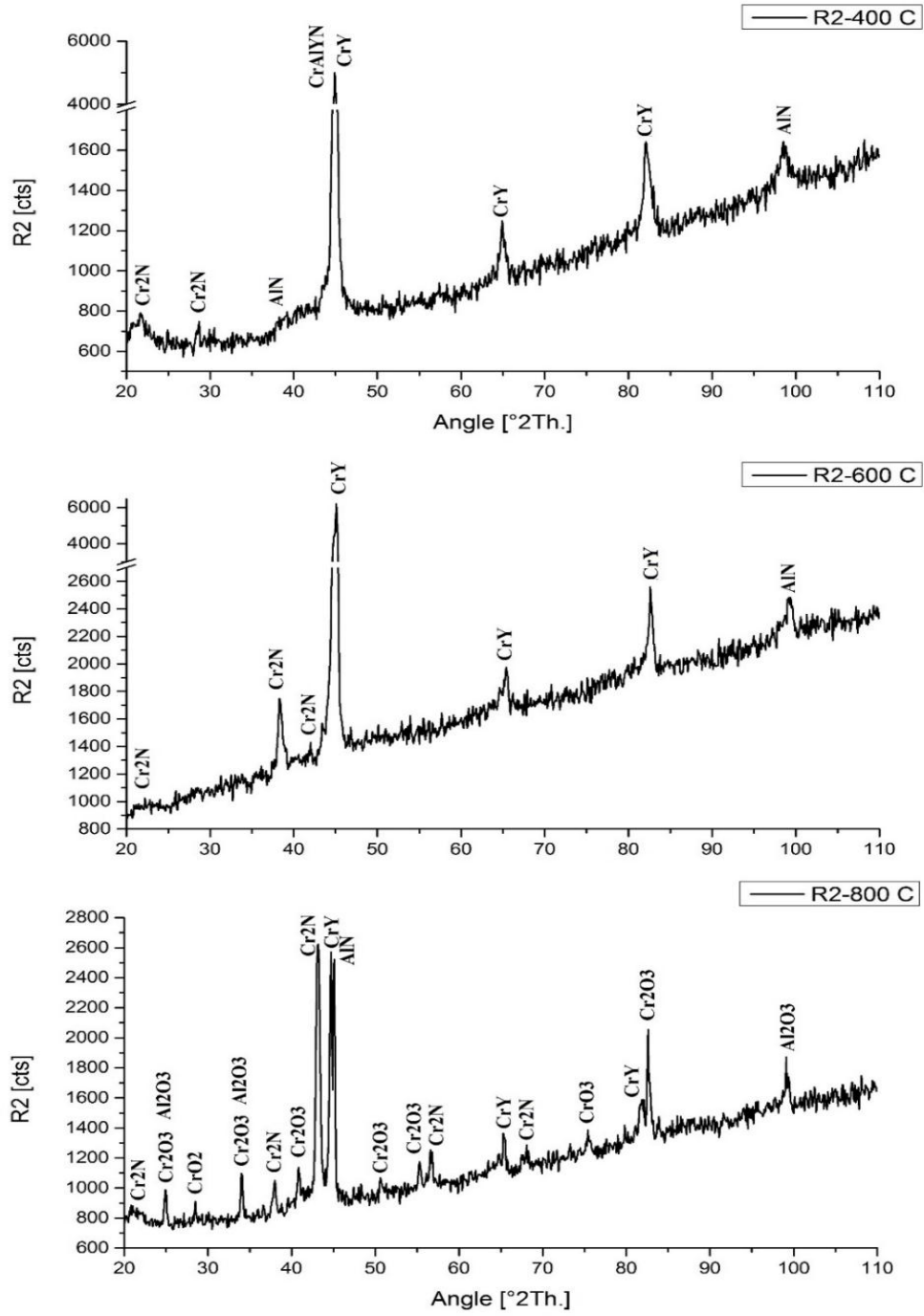
XRD analizde Şekil 4.42-4.50'de görüldüğü gibi oksit fazların sayısı ve şiddetleri sıcaklığa maruz kalan R3, R7,R8 ve R9 kaplamalarda diğer kaplamalardan düşüktür ve bu kaplamalarda azot içeren fazlar 600°C ve 800°C sıcaklıklarda daha fazla görülebilmektedir.

Sıcağa maruz kalan kaplamaların SEM görüntüleri, Şekil 4.51, 4.52 ve 4.53'de gösterilmiştir. 400°C ve 600°C sıcaklıklara maruz kalan R7,R8 ve R9 kaplamalarda diğer kaplamalardan daha az bir değişim görülmektedir.

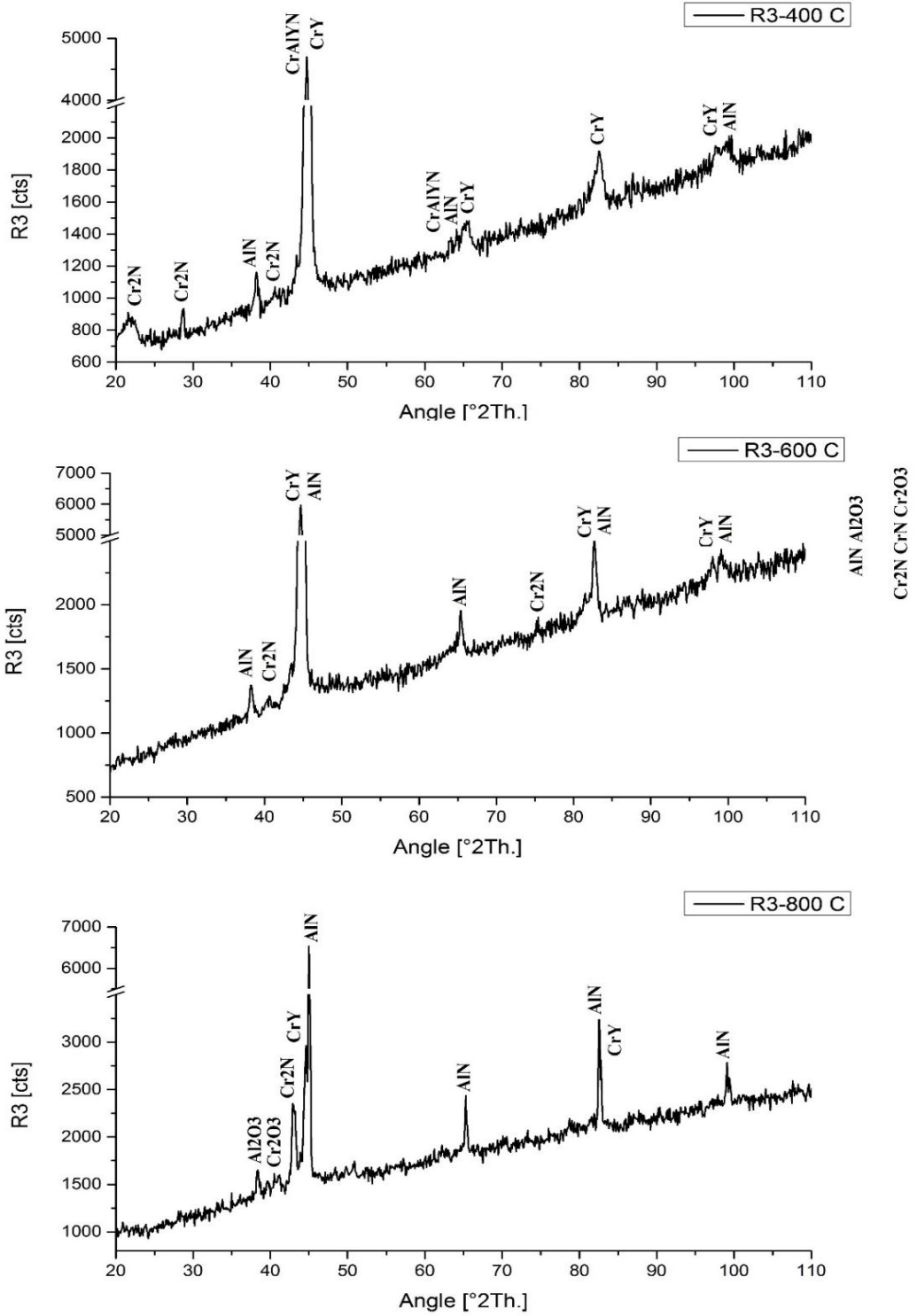
Sonuç olarak CrAlYN/CrY kaplamaların sıcaklığa dayanıklılık kaplamalarda alüminyum ve itriyum içerinde artış ile artırmaktadır.



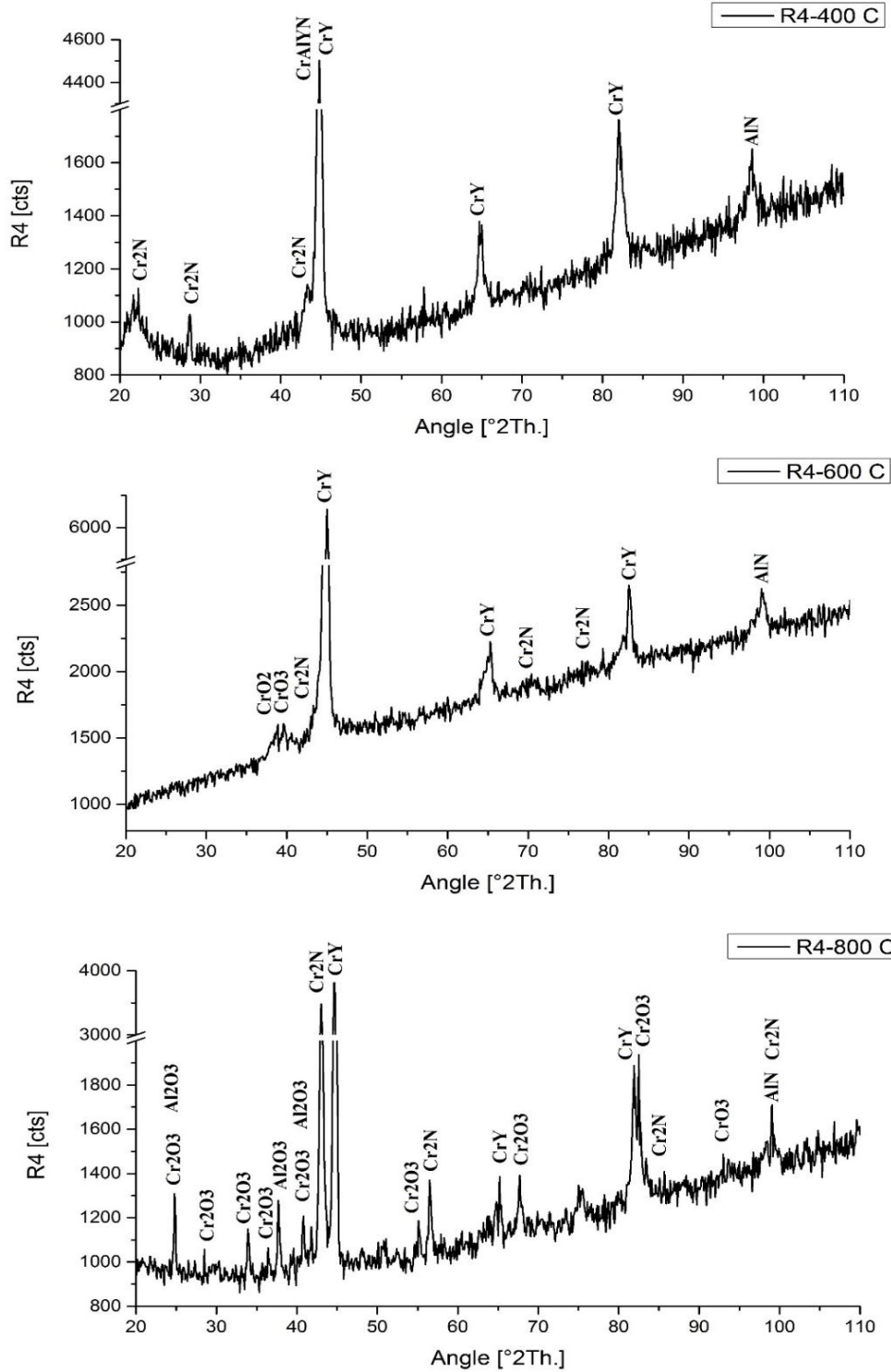
Şekil 4.42. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R1 ait XRD analizleri



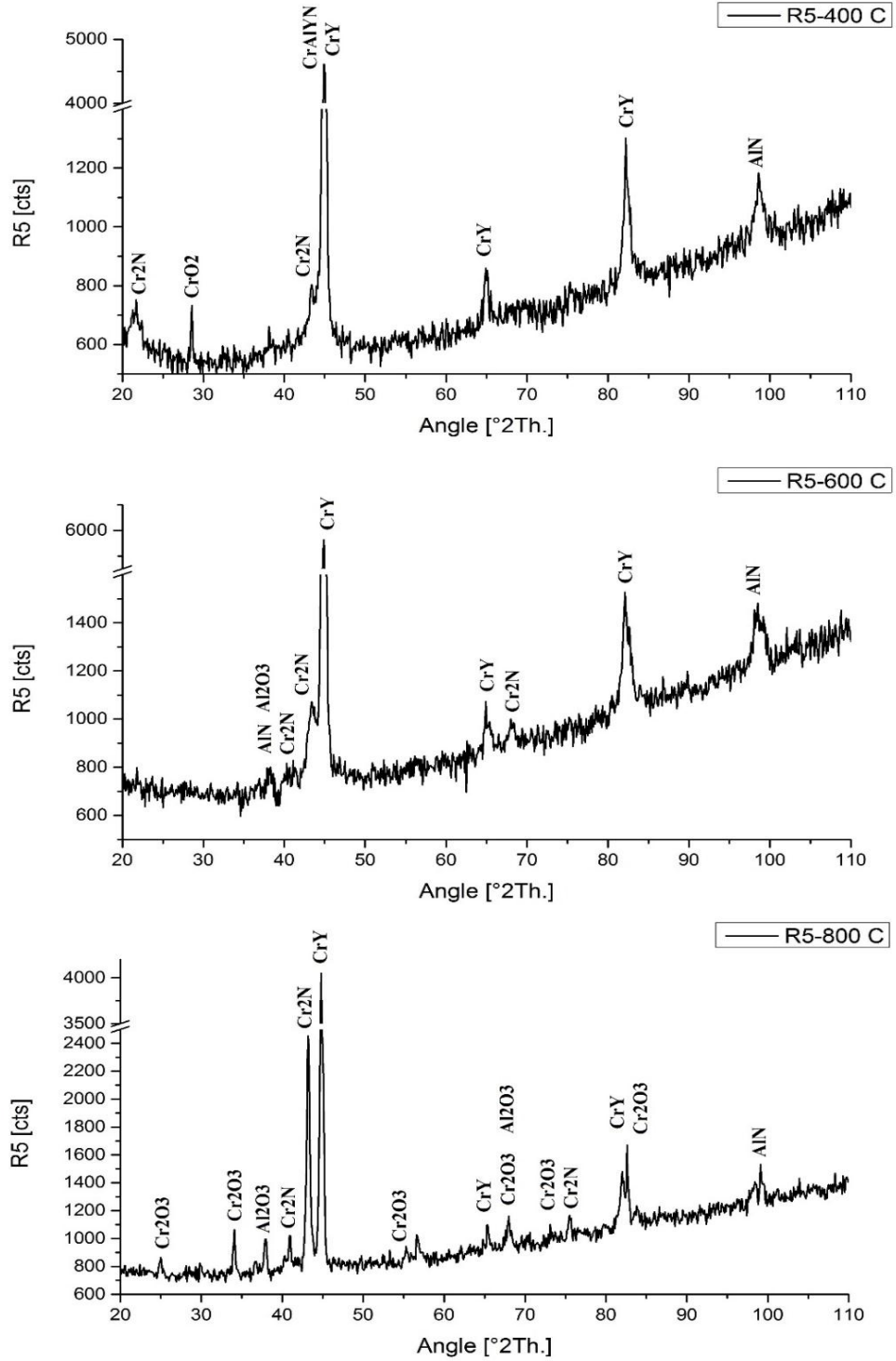
Şekil 4.43. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R2 ait XRD analizleri



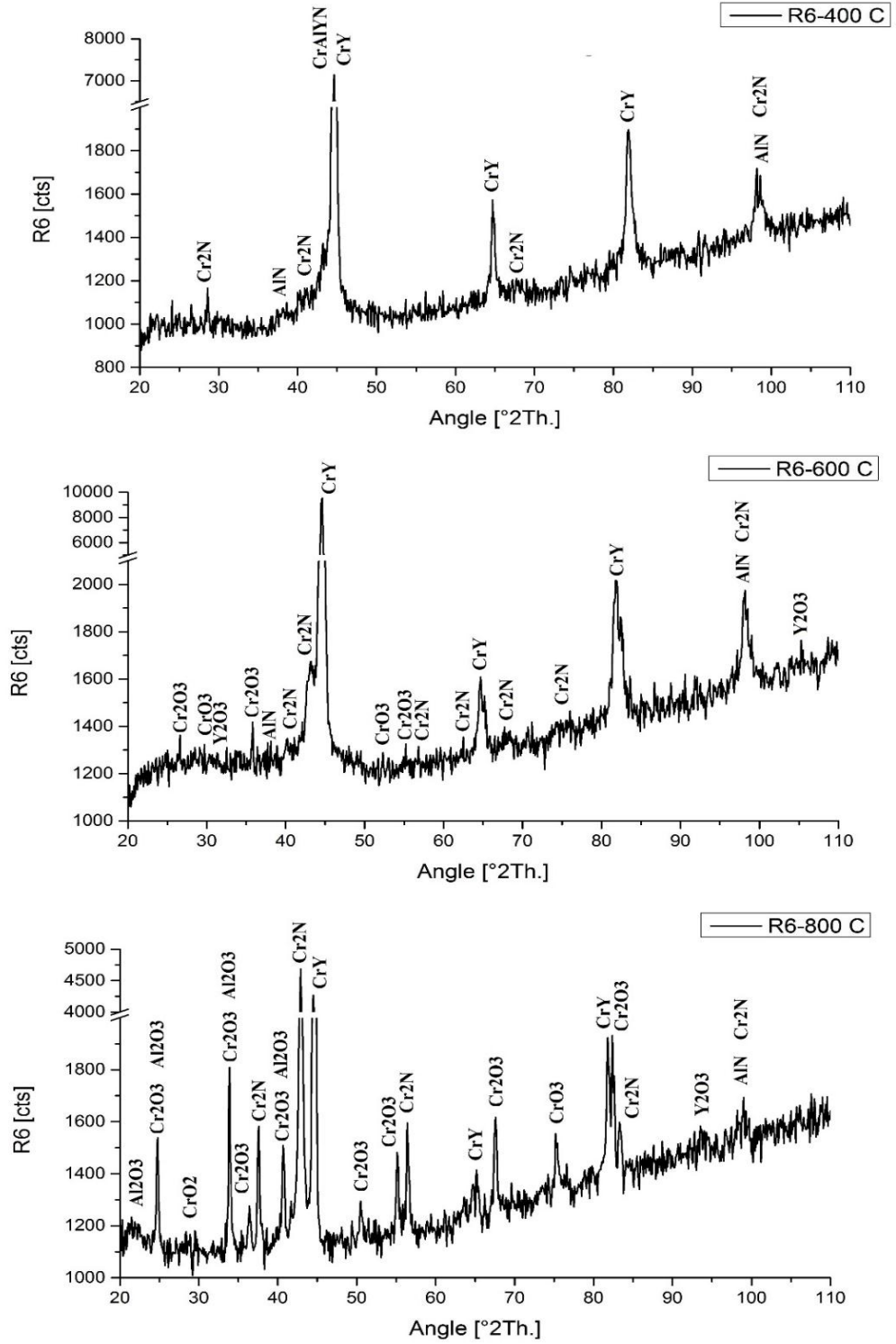
Şekil 4.44. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R3 ait XRD analizleri



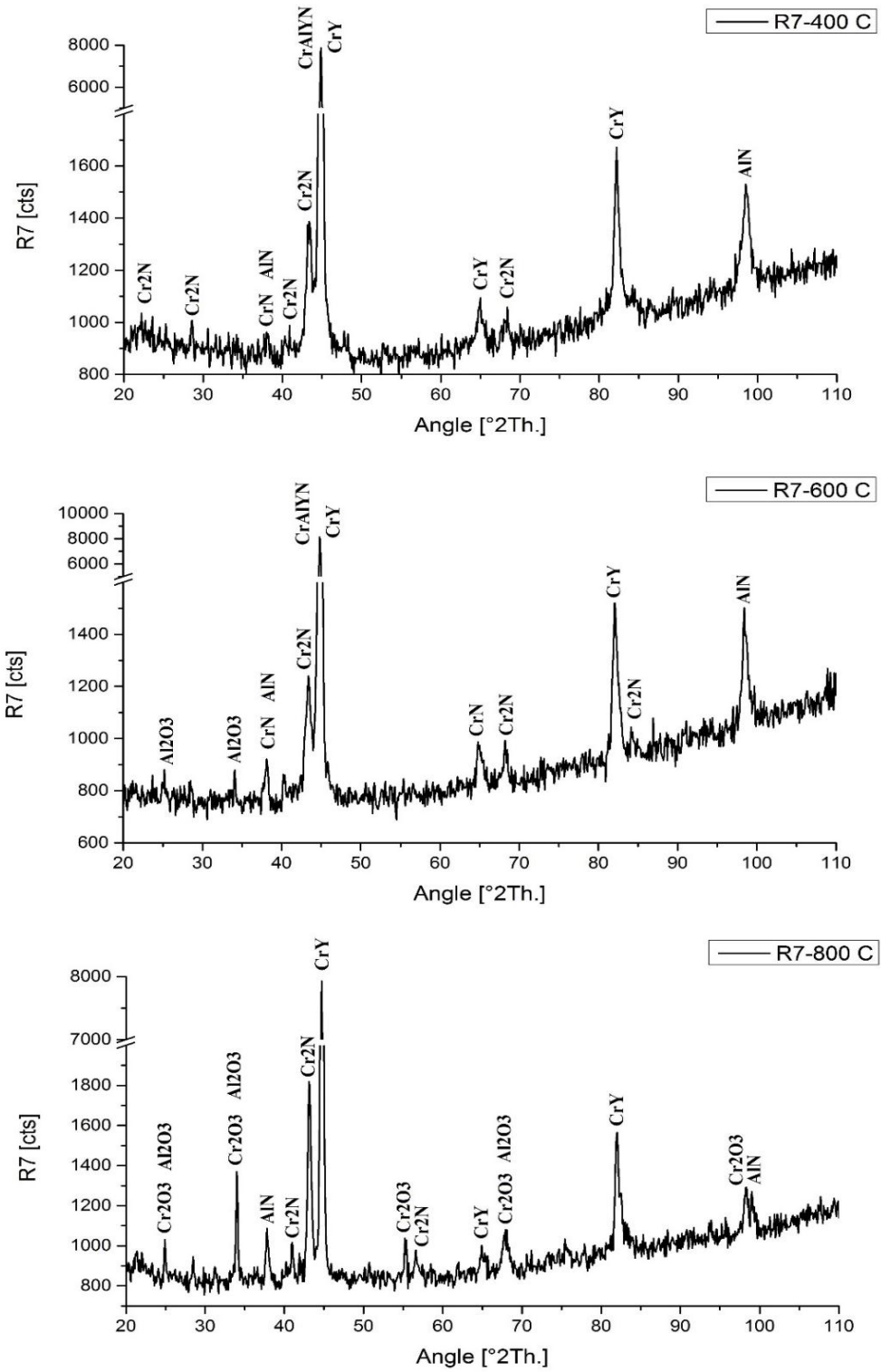
Şekil 4.45. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R4 ait XRD analizleri



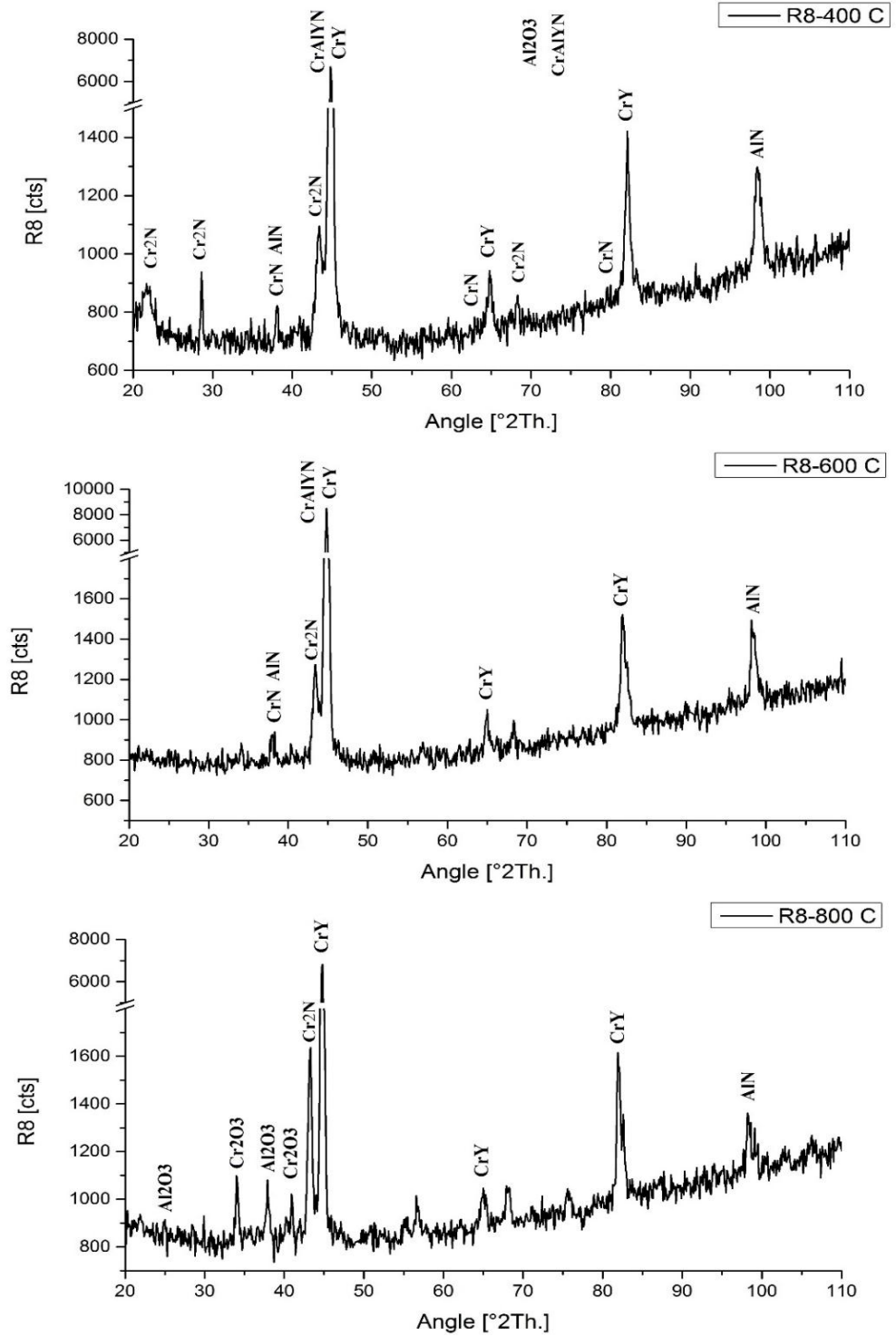
Şekil 4.46. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R5 ait XRD analizleri



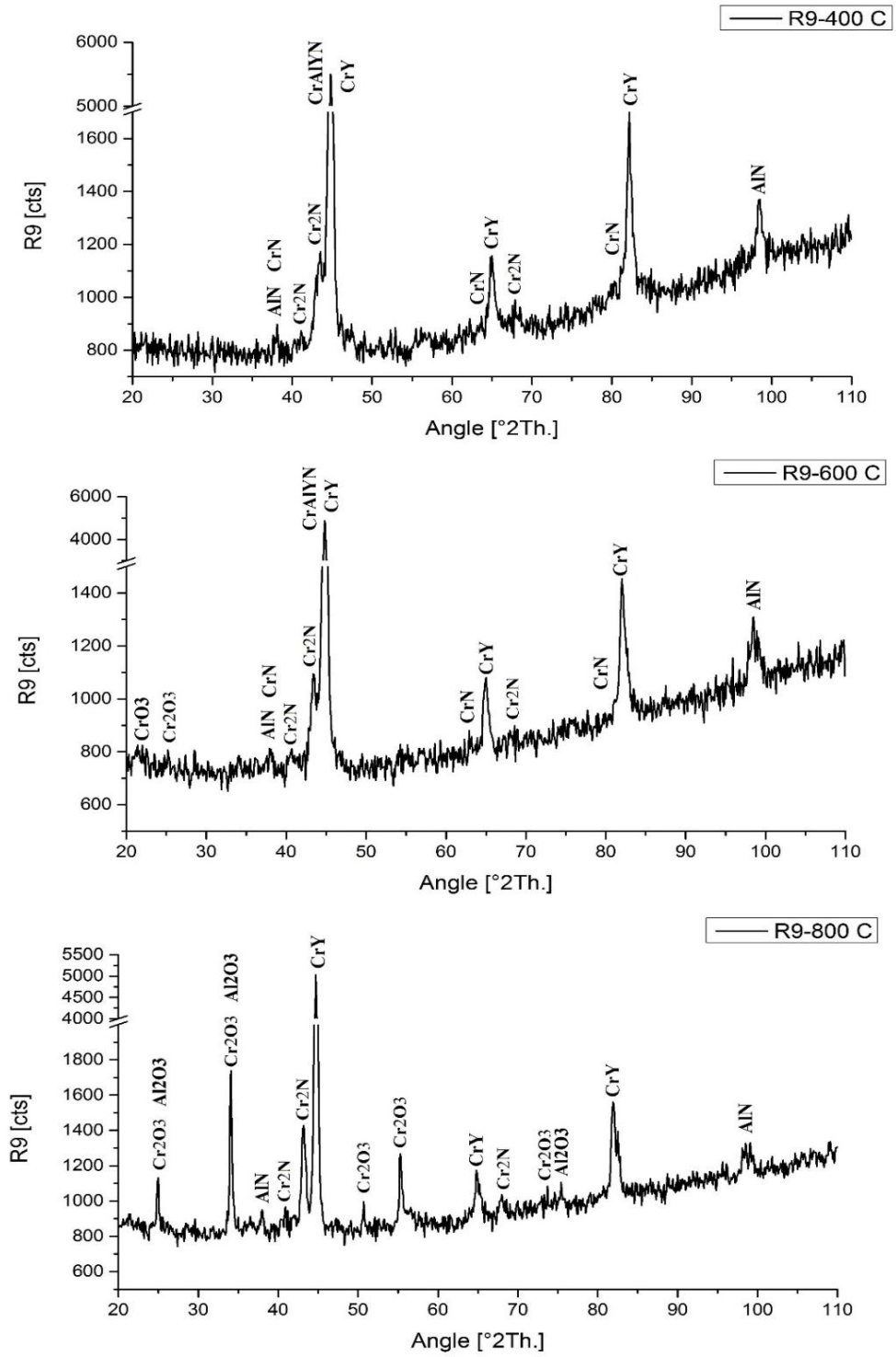
Şekil 4.47. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R6 ait XRD analizleri



Şekil 4.48. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R7 ait XRD analizleri

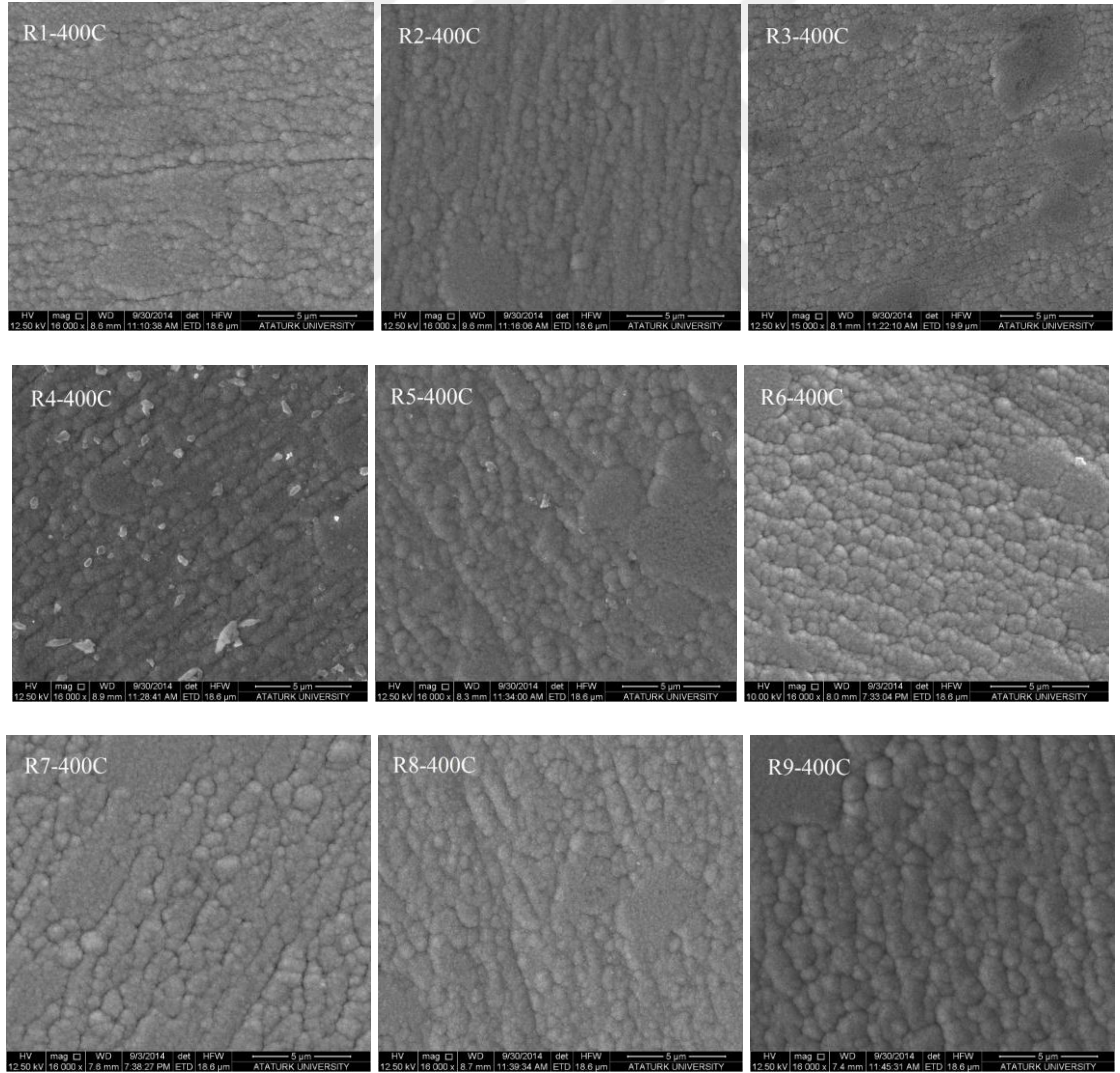


Şekil 4.49. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R8 ait XRD analizleri

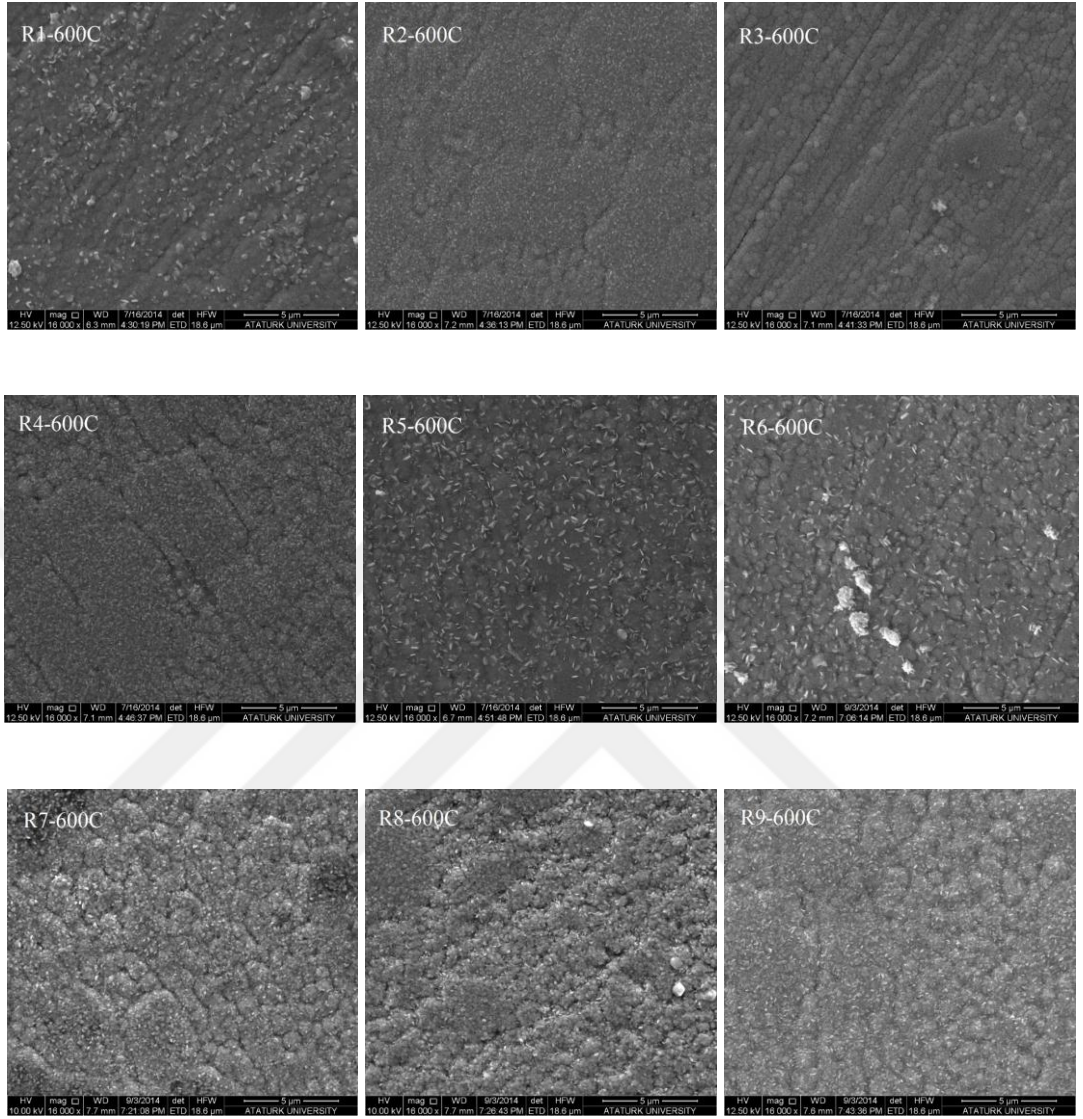


Şekil 4.50. Üç farklı sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R9 ait XRD analizleri

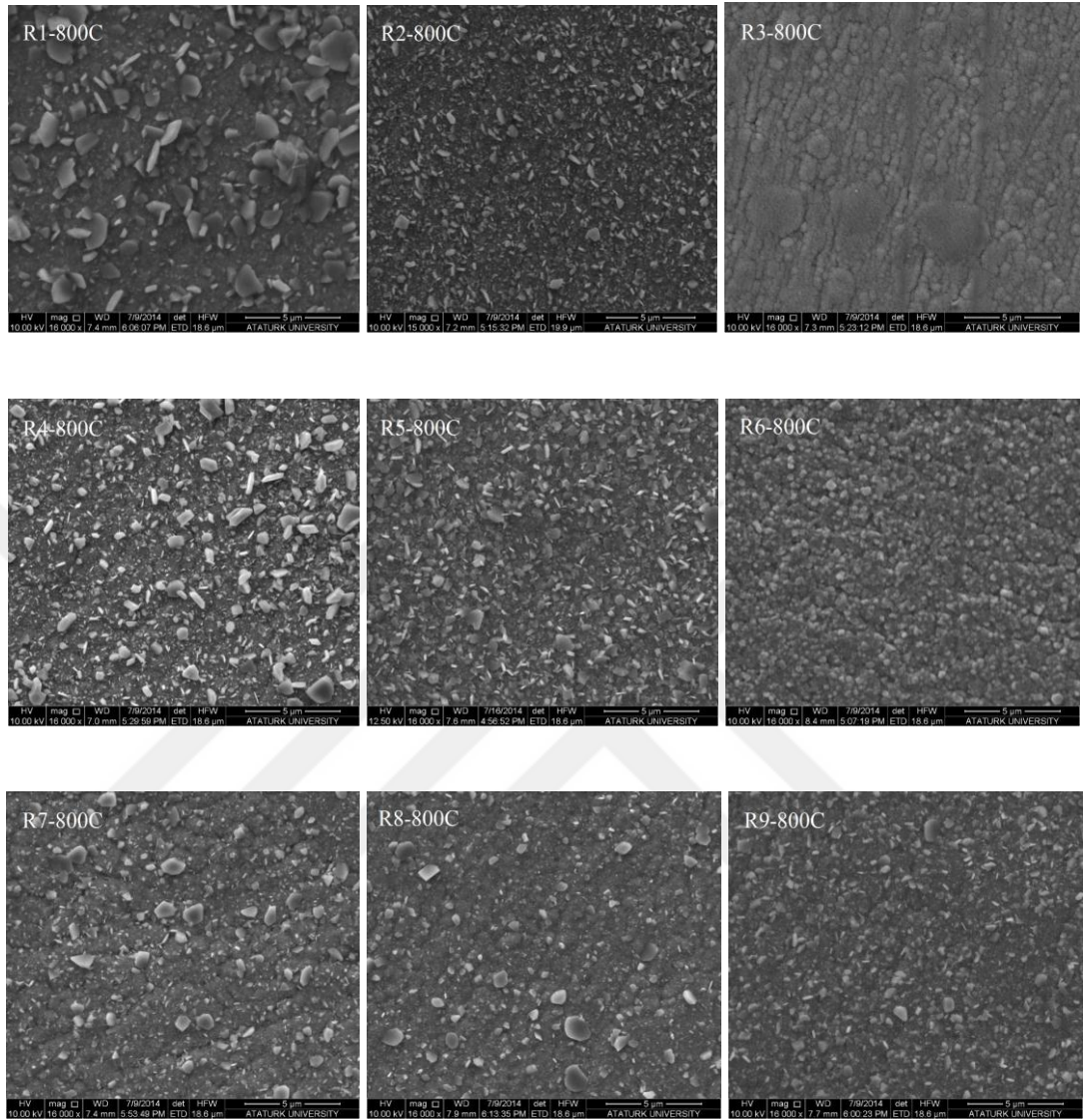
SEM görüntüleri, Şekil 4.51'de gösterilmiştir. 800°C'de bir saat ısıtılmış olan numunelerden R3 numune hariç, kaplamaların yüzeyleri arasında herhangi bir kayda değer farklılık görülmemiştir. SEM görüntülerden de anlaşılacağı üzere, diğer kaplamalar ile karşılaştırıldığında R3 yüzeyi, ısıdan daha az etkilenmiştir. Bununla birlikte kaplamalar arasındaki en yüksek Al içeriğe sahip olan R3 kaplamadır. Birçok çalışmada, Al ve İtiryum'un CrAlN ve CrAlYN kaplamaların stabilitesi üzerinde olumlu bir etki göstermiş olduğunu belirtilmiştir. Bunun nedeni alüminyum'un yüksek oksidasyon direnci, itiryum'un ise difüzyon sürecinde engelleyici etkisinin olmasıdır (Braun *et al.* 2010; Rojas *et al.* 2012; Sánchez-López *et al.* 2014).



Şekil 4.51. 400°C'de bekletilmiş kaplamaların yüzey görüntüleri



Şekil 4.52. 600°C’de bekletilmiş kaplamaların yüzey görüntüleri



Şekil 4.53. 800°C’de bekletilmiş kaplamaların yüzey görüntüleri

Bir saat 800°C’ta bekletilmiş kaplamaların pürüzlüklerinde anlamlı bir artış oluşmaktadır. Yüksek frekanslarda yapılan kaplamaların pürüzlük değerlerinde artış oranı düşüken ancak yüksek frekanslarda yapılan kaplamaların pürüzlük değerlerinde artış oranı yüksektir. Kaplamaların pürüzlülük değerleri ile kalınlık değerleri oranlı olmaktadır. Böylece en ince kalınlığı olan ve en yüksek frekans seviyesinde yapılmış olan R3 kaplamada, bir saat 800°C’ta bekletildikten sonra, en düşük pürüzlülük değeri elde edilmiştir. Bununla beraber yapılmış olan kaplamaların arasında R3 şartlarında yapılan kaplamasının alüminyum yüzdesi en yüksek olması, pürüzlülük değerinin düşük

olmasında etkisi vardır. Alüminyum oksit ürünlerinin oluşumun geciktirir ve yüzeyde oksit az olduğu için pürüzlülükte az olur.

Çizelge 4.13. Bir saat 800°C’de bekletilmiş kaplamaların pürüzlük değerleri

	Bir saat 800°C’te bekletilmiş kaplamaların pürüzlük değerleri								
Kaplama şartları	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Ra (µm)	0.271	0.184	0.049	0.254	0.18	0.369	0.298	0.168	0.443

4.9. Isıya Maruz Kalmış Kaplamaların Adezyon Değerlendirmesi

Bir saat boyunca 800°C’de ısıtıldıktan sonra fırından çıkarılan numuneler, üzerinde Scratch Testi yapılmış ve bu testin görüntüleri Şekil 4.54-4.62’de gösterilmiştir.

Birçok araştırmacı, yüzey ve kaplama arasında ve ayrıca çok katmanlı kaplamalarda katmanların arasındaki sertlik ve ısıl genleşme katsayılarının farkından dolayı zayıf yapışma olduğunu kaydetmişlerdir (Guilbaud-Massereau *et al.* 1995; Lin *et al.* 2008).

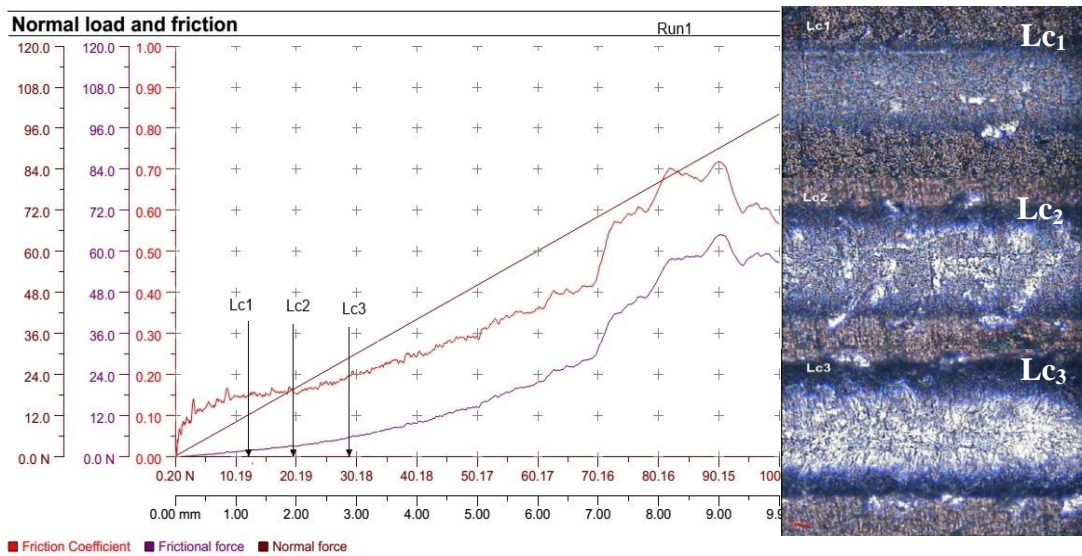
XRD Analiz bölümünde söylendiği gibi kaplamalardaki CrAlYN ile CrY tabakaların sertliği ve ısıl genleşme katsayıları birbirlerinden çok farklıdır. Buna göre, oluşturulan kaplamaların kalınlıklarının azalmasıyla katmanların inceliği ve buna bağlı olarak da kritik yüklerin artması bekleniyordu. Ancak kaplamalar, yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldıkları için difüzyonla daha homojen hale gelmişlerdir. Bu yüzden de hem katmanların sertlik farkları, hem ısıl genleşme katsayılarının farkı hem de katmanların kalınlıkları, kaplamalardaki yapışma özelliklerini etkilemez hale gelmiştir.

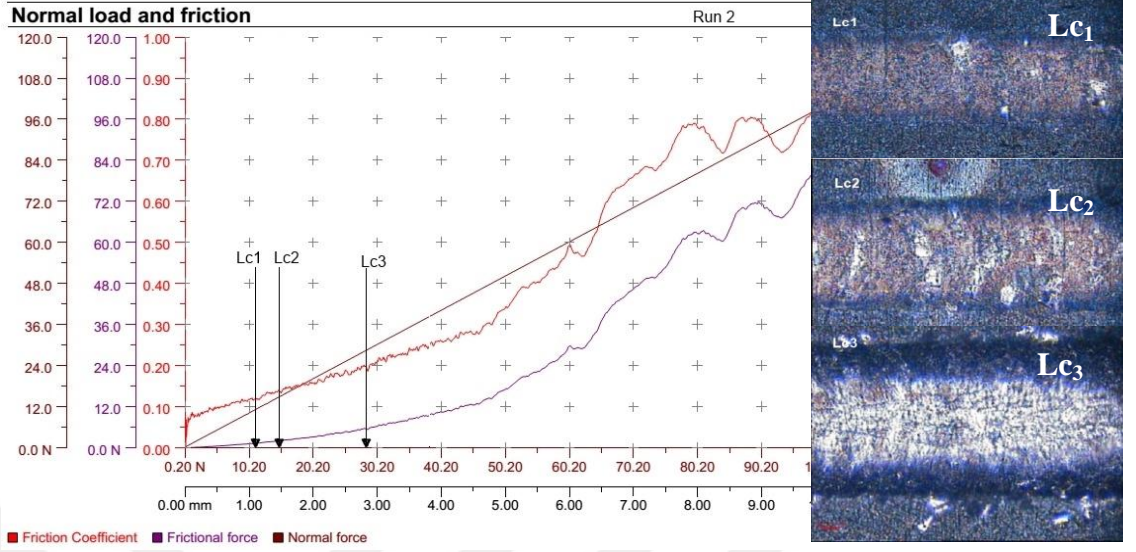
Çizelge 4.14. Oksitlenmiş kaplamaların scratch test sonuçları

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Lc_1 (N)	12.34	11.17	8.41	8.96	10.06	7.23	13.08	8.56	13.76
Lc_2 (N)	19.6	14.92	12.03	11.94	18.73	17.09	21.48	23.9	41.48
Lc_3 (N)	28.97	28.45	27.09	29.06	27.09	37.98	46.64	40.54	45.82

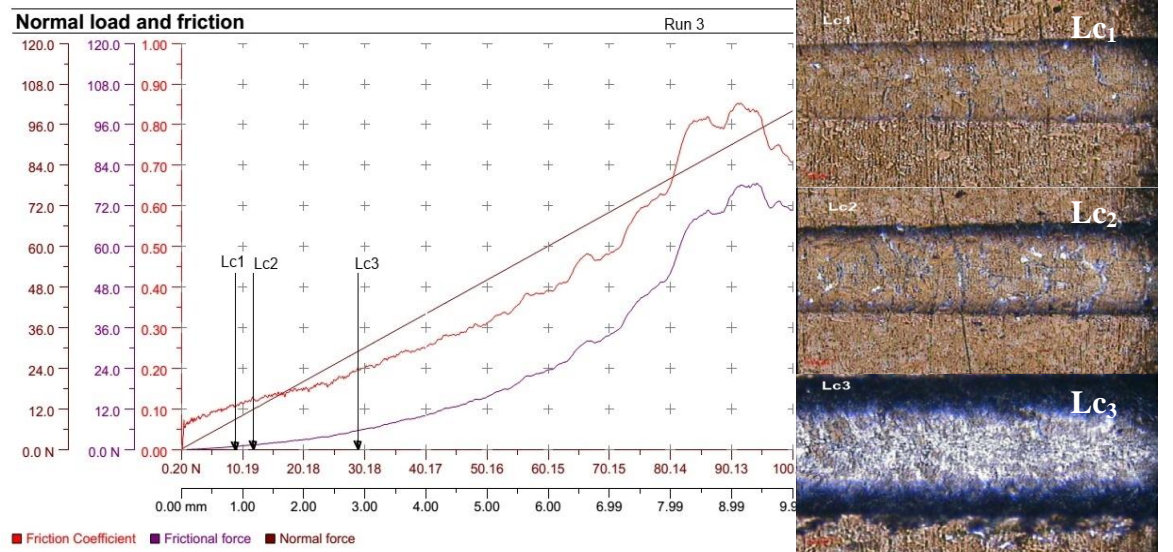
Çizelge 4.14’de verilen değerlere göre, kaplamaların Lc_1 kritik yükleri, kaplama parametrelerinden daha çok frekansın etkisi altında kalmıştır. Lc_2 üzerinde frekans ile beraber CrY hedeflerinin akımının etkisi de bulunmaktadır. Yüksek frekanslarda Lc_1 ve Lc_2 değerleri düşmüştür. Frekansın artışıyla kaplamada oluşan iç gerilmeler artmaktadır (Khamseh *et al.* 2010). Kaplamada iç gerilmelerin artışı Lc_1 ve Lc_2 kritik yüklerin düşmesine neden olabilir.

Kaplamaların Lc_3 kritik yükler ile kalınlıkları arasında kuvvetli bir ilişki vardır. CrY hedef akımının artışıyla kaplamaların kalınlığı artmış ve kaplamaların kalınlıkları arttıkça ısıdan daha az etkilenmiş kısımları da fazlalaşmıştır. Böylece bu kaplamaların gerilim karşısında daha fazla dayanıklı olduğu görülmüştür.

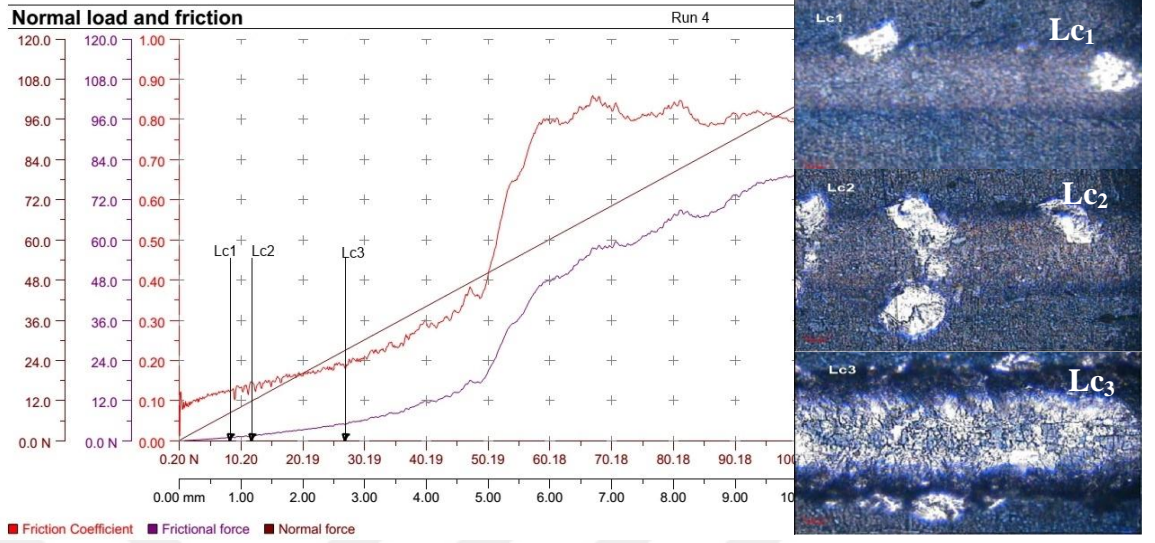
**Şekil 4.54.** Oksitlenmiş R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu



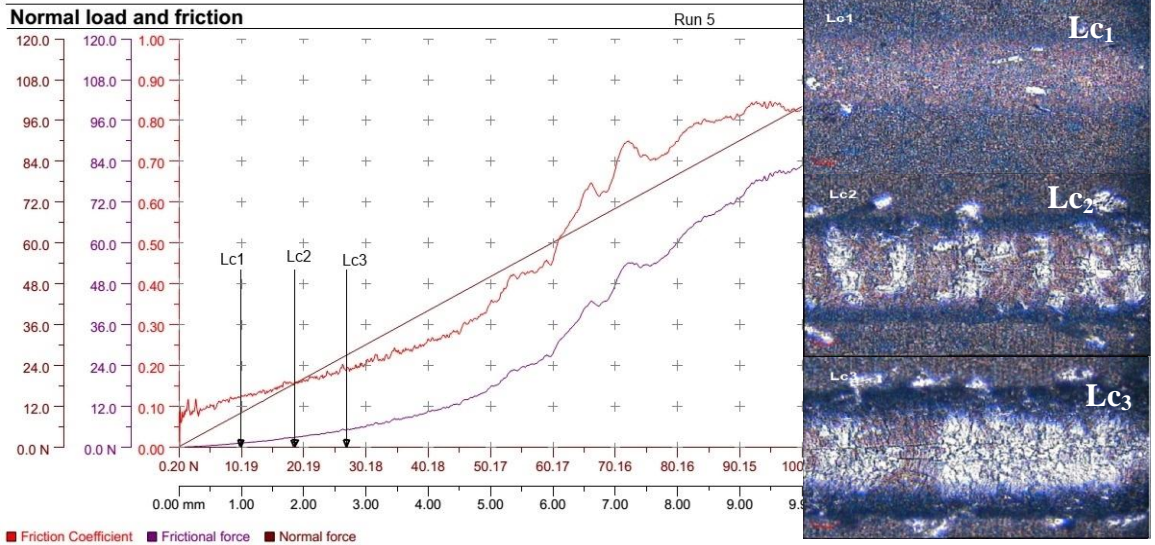
Şekil 4.55. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu



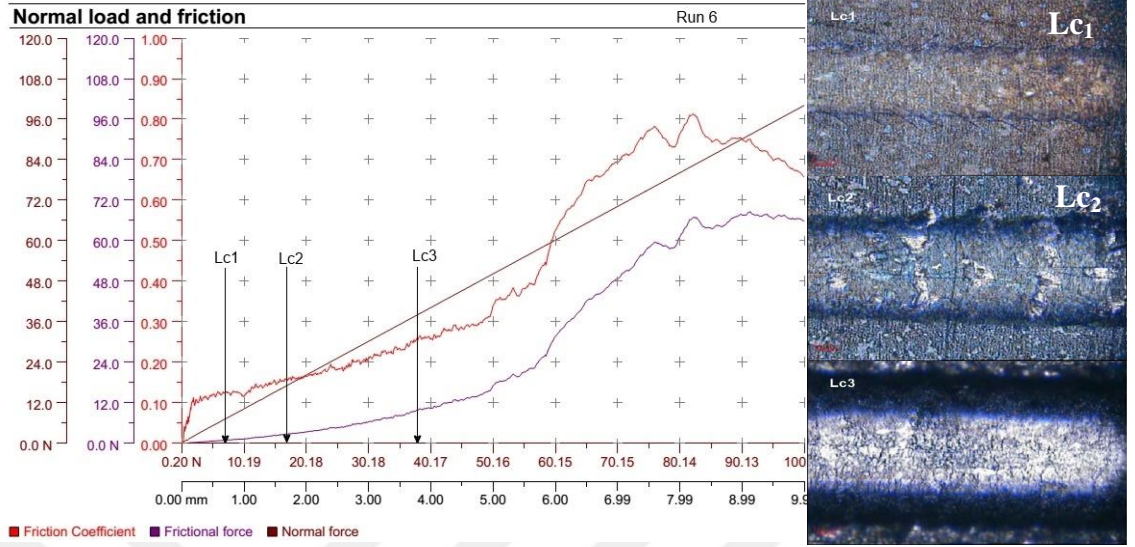
Şekil 4.56. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu



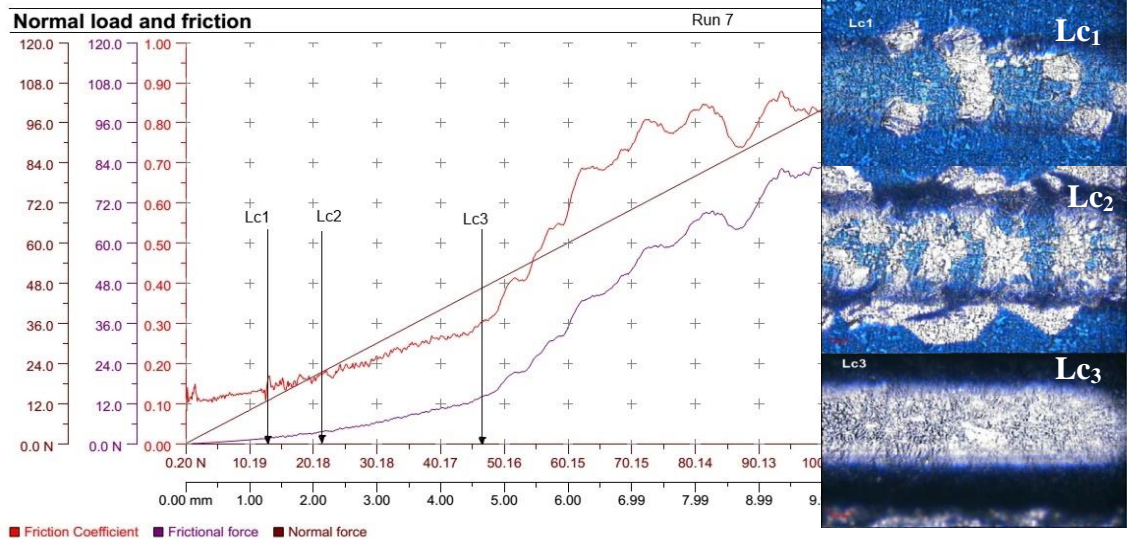
Şekil 4.57. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu



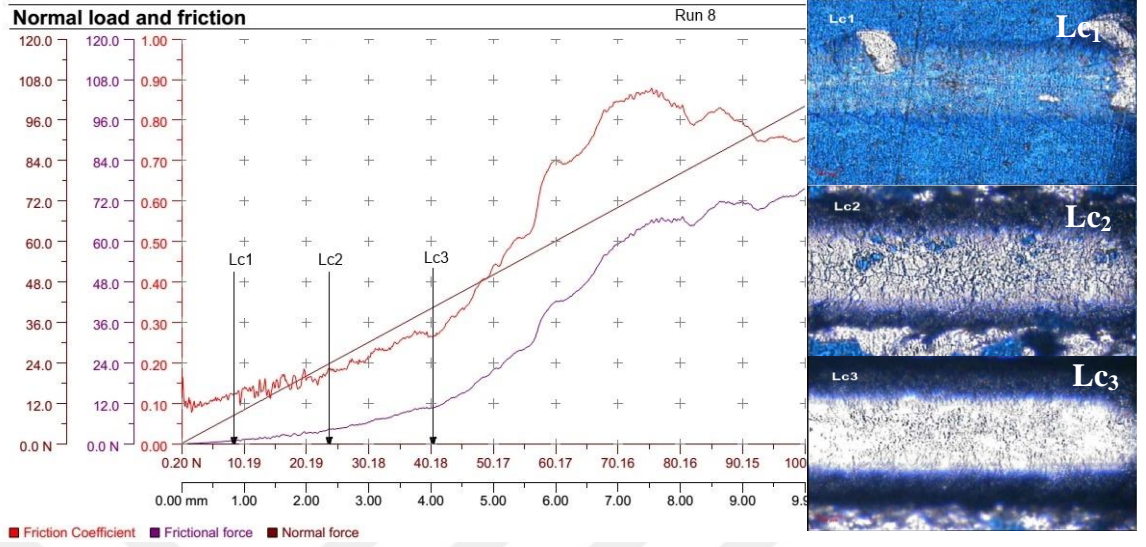
Şekil 4.58. R5 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu



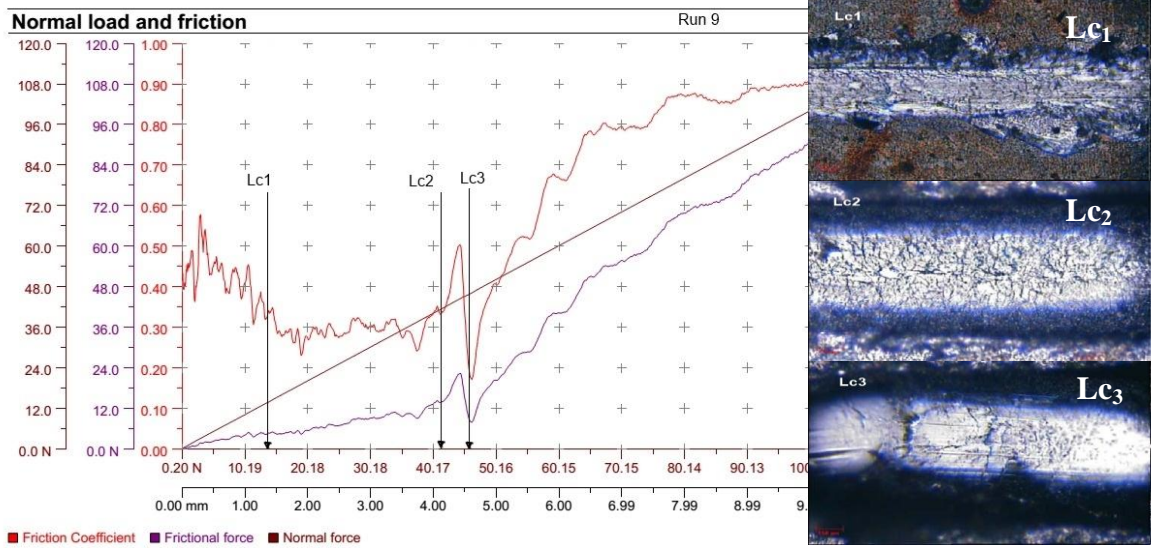
Şekil 4.59. R6 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu



Şekil 4.60. R7 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu



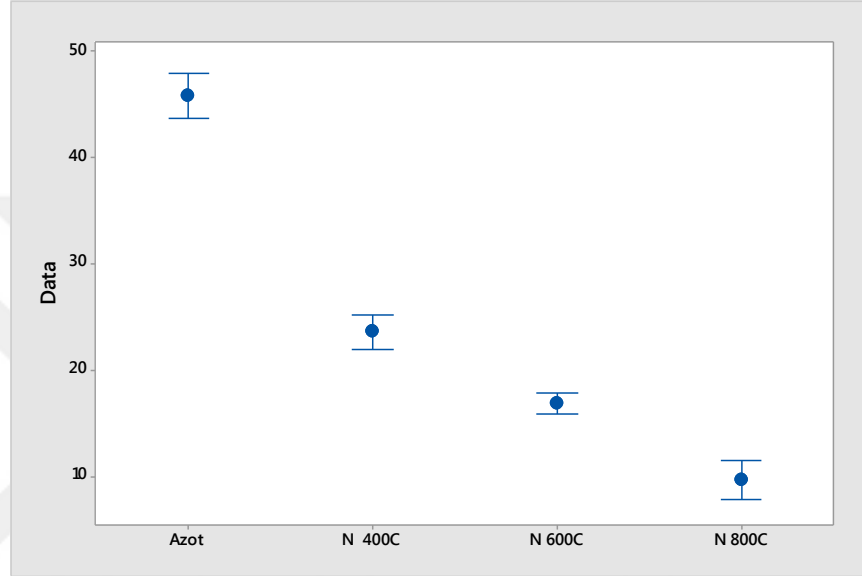
Şekil 4.61. R8 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu



Şekil 4.62. R9 kaplama parametrelerinde büyütülmüş CrAlYN/CrY filmlerin Scratch Test sonucu

Kaplamalardaki azot oranı Şekil 4.63'de görüldüğü gibi maruz kaldıkları sıcaklık arttıkça düşmektedir. Isıl işlem görmemiş kaplamaların ortalama %45 aşkın azot içerir oysaki 400°C sıcaklıkta bir saat beklenen numunelerin azot oranı %25'e düşmüştür. Azot oranında %20'den fazla düşüş kaplama olumsuz etkiler ve sertliği düşürür.

Numuneler 600°C bekletildiğinde azot oranı %15 ve 800°C bekletildiğinde azot oranı %10'a düşmektedir. Bu düşüşler kaplamada oksit fazın oluşumuyla beraber gerçekleşmektedir ve kaplamaların mekanik özelliklerinin büyük bir kısmını kaybetmekte ve taban malzemeye adezyonun düşmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.63. Farklı sıcaklıklara maruz kalan kaplamaların ve ısıl işlem görmemiş kaplamaların azot oranlarının karşılaştırılması

Sıcaklığa maruz kalan kaplamalarda azot içeriği düşmektedir ve azotun azalışıyla kaplamanın mekanik özellikleri düşmesine neden oluyor ve kaplamaların adezyonunu da etkileniyor. Kritik yüklerde ısıya maruz kalan kaplamalarda büyük bir ölçüde düşüş görülmektedir ancak yüksek CrY hedef akımı ile büyütülen kaplamalar kritik yüklerinin daha küçük bir yüzdesini kaybetmişlerdir. Bunun nedeni bu kaplamaların daha az azot kaybetmesinden kaynaklanıyor. Kaplamalarda azotun kaybına karşı etkide bulunan itriyum elementi olmaktadır. R7, R8 ve R9 kaplamalar en yüksek CrY hedef akımıyla büyütüldüğü için yüksek itriyum miktarına sahiptirler ve bu yüzden çizik teste daha iyi performans sergiliyorlardır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile elde edilen CrAlYN/CrY kaplama üzerinde yapılan yapısal, mekanik ve tribolojik analizlerden elde edilen sonuçlar:

Mikro-yapı ve kaplama kalınlığı:

Kaplamaların, yoğun kolonsal bir yapıya sahiptirler. En yüksek kaplama kalınlığının 4.4 μm ve en düşük kaplama kalınlığının 1.6 μm olduğu görülmektedir. CrY hedef akım'ının kaplama kalınlığının belirlenmesinde en temel etkidir. Artan CrY hedef akımları, kaplamaların kalınlığını artırmıştır.

Sertlik Test Sonuçları:

En yüksek kaplama sertliği, R1 koşullarında yapılan kaplamada 20.8 GPa; en düşük kaplama sertliği ise, R3 koşullarında yapılan kaplamada 14.0 GPa olarak elde edilmiştir. Çalışma basıncı ile kaplamanın sertliği arasında doğrudan bir ilişki olmaktadır. Düşük çalışma basıncı yüksek sertliğe neden olmaktadır. Bunun nedeni düşük çalışma basıncında Azot/Argon oranının artmasıdır ve böylece kaplamaların azot içeriği yükselmesidir. R1 kaplama koşullarında çalışma basıncı 2 mTorr ve en düşük seviyededir. Ayrıca, CrY hedeflerin akımları artınca, kaplamanın kalınlığını artmaktadır ve böylece CrAlYN/CrY kaplamaların kalınlığı artıkça kaplamaların mikro-sertlik değerleri taban malzemenin etkisine minimize ederek artmaktadır.

Kristal yapı:

Kaplamalardaki düşük Al içeriği nedeniyle, tüm kaplamalarda kübik CrAlN ve kübik Cr fazlar ortaya çıkmıştır. Metalik Cr fazı, CrAlYN tabakalar arasında çökelmiş olan CrY

tabakalar nedeniyle oluşmuştur. İtiryum atomları, metalik krom fazında ara katı çözelti oluşturur.

Adezyon:

R1 kaplama parametrelerinde elde edilen kaplamalar, en yüksek adezyon değerine (28N) sahiptir. R1 kaplama en düşük CrY (0.5A) ve Al hedef akımlarında (0.5), en düşük çalışma basıncında (2mTorr) ve en düşük frekansta (150kHz) büyütülmüştür. XRD spektrumlarına göre; R1 kaplama parametrelerinde büyütülen CrAlYN/CrY filmler en düşük pozitif gerilime sahiptir. Genelde, metal Cr kaplamalarında çekme gerilme dezavantajı sık görülmektedir. Lc_1 kritik yükünün göstergesi olan çatlaklar, çekme gerilmenin vasıtasıyla oluşmaktadır. Kaplamalarda kalıntı çekme gerilme olması Lc_1 kritik yükünü düşürmektedir. Yapılan kaplamalarda en düşük kalıntı çekme gerilme R1 kaplamada görülmektedir. Kaplamaların kritik yük (Lc_3) değerleri, esas olarak kaplamaların sertliğine bağlıdır, sertlik ise çalışma basıncı ve kaplamaların azot içeriğine bağlıdır.

Numuneler 800°C sıcaklıkta bir saat fırında atmosferik ortamda bekletilmiştir ve soğuduktan sonra Scratch testi yapılmıştır. 800°C'de bekletilmiş olan kaplamaların azot oranı daha da azalmış ve bu kaplamalarda oksit fazları oluşmuştur. Böylece sıcaklığa maruz kalan kaplamaları ısı işlem görmemiş kaplamalarla kıyaslandığında kritik yüklerde anlamlı bir şekilde düşük olmaktadır.

Kaplamalarda CrAlYN ile CrY tabakaların sertliği ve ısıl genleşme katsayıları birbirlerinden çok farklıdır ve bu fark kaplamaların kritik yüklerin azaltmaktadır. Ancak kaplamalar, yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldıkları için difüzyonla daha homojen hale gelmişlerdir. Bu nedenle katmanların sertlik ve ısıl genleşme katsayılarının farkı azalmış ve kaplamalardaki yapışma özelliklerini etkilememektedirler. Kaplamaların kritik yükler ile kalınlıkları arasında ilişki vardır. Kaplamaların kalınlıkları arttıkça ısıdan daha az etkilenmiş kısımları da fazlaşmıştır ve gerilim karşısında daha fazla dayanıklı oldukları görülmüştür.

Aşınma Sonuçları:

En düşük sürtünme katsayısı ($\mu=0.45$) R1 kaplama şartlarında gerçekleşen kaplamada gözlenmiştir. R1 kaplamanın yüksek sertliği aşınma oranının ve sürtünme katsayısının düşük olmasını sağlamıştır. R1 kaplamada sürtünme katsayısı, ilk metrelerde adezif aşınma oluşmaması nedeniyle daha düşük ve sonradan yüzeyden parçacıkların kopması (abrasif aşınma) nedeniyle sürtünme katsayısının yükselmektedir. R2 şartlarında büyütülmüş kaplamanın sertliği R1 şartlarında büyütülmüş kaplama sertliğinden düşüktür. Ancak bu kaplamanın düşük sertliği nedeniyle temel aşınma mekanizması adezif aşınmadır. R3 şartlarında büyütülmüş olan kaplamanın aşınma davranışını etkileyen kaplamanın kalınlığı ve alüminyum oranı olmaktadır. R3 un yüksek alüminyum yüzdesi CrAlN fazını ve SHP-AlN fazını oluşturur. Kaplama yapısında h-AlN fazının yer alması adezif aşınmayı azaltır. R4 şartlarında büyütülmüş kaplamanın sürtünme katsayı-mesafe diyagramda kaplamanın peş peşe katmanlarının kırılması nedeniyle sürtünme katsayısı dalgalı bir şekilde 0.55 ve 0.95 arasında değişiyor. R5 kaplama da R4 kaplama gibi dalgalı bir sürtünme katsayı-mesafe diyagrama sahiptir. R4, R5 ve R6 kaplamalar yüksek krom (%48.41, %49.54 ve %45.68) içeriyorlar ve bu CrY tabaka ve kaplama kalınlığının fazla olduğu anlamına gelmektedir. Ancak aşınmaya karşı dayanıksız olan CrY tabakanın kalınlığının artışı ile kaplamaların aşınmaya dayanıklılığı düşüyor. Aşınma katmanlar arasında geçiş yaparken sürtünme katsayısı aniden değişmektedir ve sürtünme katsayı-mesafe diyagramı dalgalı olmaktadır. R7, R8 ve R9 kaplamalar en yüksek sürtünme katsayı değerlerine sahiptirler. Bu üç kaplama 1.5A olan en yüksek CrY hedef akım değeri ile sentezlenmiştir ve bu yüzden en yüksek kalınlığa sahip olan kaplamalardır. Bu kaplamalarda kalın ve düşük sertliğe sahip olan CrY katmanları nedeniyle adezif aşınma etkilidir ve aşınmaya dayanıklılıkları düşük ve sürtünme katsayıları yüksektir.

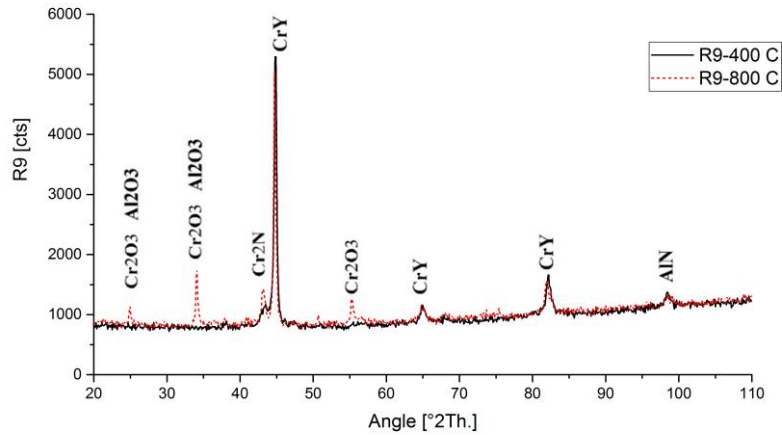
Korozyon Test Sonuçları

En düşük korozyon akım yoğunluğu (Icorr) R1 koşulu ile oluşturulmuş olan kaplamaya aittir. Çalışma basıncının artması durumunda, Thornton yapı modeline göre,

kaplamalar malzeme üzerinde kalın sütunlar şeklinde oluşmaktadır. Bu durum ise korozyon direncinin düşmesine sebep olmaktadır.

Oksitlenme Test sonucu

Numuneler üç farklı sıcaklıkta (400, 600 ve 800°C) bir saat fırında bekletilmiştir. Numunelerin ısıtılması onların azot içeriğini düşürür ve CrN fazı yavaş yavaş Cr₂N fazına dönüşür. 800°C'de bekletilmiş olan kaplamaların azot oranı daha da azalmış ve bu kaplamalarda birçok oksit oluşmuştur. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi sıcaklığın artışıyla Cr₂O₃ ve Al₂O₃ ayıt piklerin sayısı ve şiddetleri artmaktadır.



Şekil 5.1. 400 ve 800°C sıcaklıkta bir saat bekletilmiş olan R9 ait XRD analizleri

Bir saat boyunca 800°C'de ısıtıldıktan sonra numuneler, üzerinde scratch testi yapılmış. Yüzey ve kaplama arasında ve ayrıca çok katmanlı kapla malarda katmanların arasındaki sertlik ve ısıl genleşme katsayılarının farkından dolayı zayıf yapışma olduğunu görülmüştür. Isıl işlem görmemiş kaplamaların ortalama Lc₁ değeri 20 N ve bir saat boyunca 800°C sıcaklığa maruz kalan numunelerin ortalama Lc₁ değeri 10 N olmaktadır. Sıcaklığa maruz kalan numunelerin Lc₁ değerinin anlamlı bir şekilde azalması kaplamalarda azotun azalması ve oksit oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Optimum Sıçratma Şartları

R1 şartlarında sentezlenmiş kaplamada en üstün mekanik özellikler görülmüştür. R1 kaplaması en sert kaplama olmaktadır aynı zamanda R1 şartlarında sentezlenmiş kaplama, adezyonu en yüksek ve korozyon dayanımı en yüksek olan kaplama olduğu görülmüştür. Ayrıca R1 şartlarında büyütülmüş kaplamanın sürtünme katsayısı ve aşınma hacmi diğerlerinden düşüktür.

R1 şartlarında sentezlenmiş kaplamanın üstün özellikleri yüksek alüminyum ve azot içeriğinden kaynaklanmaktadır. Düşük çalışma basıncı azot içeriğinin yüksek olmasına neden olmuştur. Düşük CrY hedef akımları düşük krom ve yüksek alüminyum oranına neden olmuştur.

R1 şartlarında sentezlenmiş kaplamadan daha üstün özellikleri elde etmek için yapılabilecek öneriler:

- Kaplamalarını alüminyum içeriğini optimize ederek sertlik artırabilir.
- CrAlYN ve CrY katmanlarının kalınlıklarını optimize ederek kaplamaların sertliğini artırabilir.
- CrAlYN/CrY çok tabakalı kaplamalarda katmanların kalınlıkları düşürülerek ve sayısı artırılarak daha üstün özelliklere sahip kaplamalar elde edilebilir.
- Sentezleme sürecinde sıcaklığın daha fazla olması kaplamalarda difüzyonu artırabilir ve CrAlYN ve CrY katmanlarının arasında olan genleşme katsayısının farkını düşürebilir ve böylece daha üstün özelliklere sahip kaplamalar elde edilebilir.

Öneriler

CrAlYN/CrY çok tabakalı kompozit ince filmin yüksek sıcaklıklarda ne tür davranışlar sergileyeceği konusunda daha detaylı çalışmalar yapılarak bu kaplamanın endüstride uygulanabilirliği araştırılabilir. Özellikle yüksek sıcaklıkta farklı ortamlarda göstereceği tribolojik özellikler derinlemesine incelenerek ve bu sıcaklıklarda kristal yapıda

meydana gelebilecek değişikliklerin etkisi araştırılmalıdır. CrY'un ince film olarak büyütülmesi ve tek tabaka durumundaki özelliklerinin belirlenmesi sonrasında CrAlYN/CrY çok tabakalı kaplamaların özelliklerinin karakterize edilmesi daha etkili olabileceği düşünölmektedir. Kaplamadaki Al oranının artırılması sonucu elde edilecek filmin özellikleri araştırılabilir. Kaplamadaki azot oranı mekanik, tribolojik ve koroziv özellikleri etkilediği belirlenmiştir. Kaplamadaki Azotun oranı değiştirilerek bu etki daha detaylı bir şekilde ortaya çıkarılabilir.



KAYNAKLAR

- Ali, R., Sebastiani, M., Bemporad, E., 2015. Influence of Ti–TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion. *Materials & Design*, 75, 47-56.
- Andrey A. Voevodin, D.V.S., Evgeny A. Levashov. 2004 *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*. Springer Science & Business Media.
- Aubert, A., Gillet, R., Gaucher, A., Terrat, J.P., 1983. Hard chrome coatings deposited by physical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 108, (2), 165-172.
- Banakh, O., Schmid, P.E., Sanjinés, R., Lévy, F., 2003. High-temperature oxidation resistance of Cr_{1-x}Al_xN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 163–164, (0), 57-61.
- Barshilia, H.C., Selvakumar, N., Deepthi, B., Rajam, K.S., 2006. A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201, (6), 2193-2201.
- Belfedal, A., Benlakehal, D., Bouizem, Y., Baghdad, R., Clin, M., Zeinert, A., Durand-Drouhin, O., Sib, J.D., Chahed, L., Zellama, K., 2014. Surface roughness and optoelectronic properties of intrinsic and doped nc-Si:H prepared by Rf-magnetron sputtering at low temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26, 231-237.
- Beliardouh, N.E., Bouzid, K., Nouveau, C., Tlili, B., Walock, M.J., 2015. Tribological and electrochemical performances of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN multilayer coatings deposited by RF magnetron sputtering. *Tribology International*, 82, Part B, 443-452.
- Borawski, B., Singh, J., Todd, J.A., Wolfe, D.E., 2011. Multi-layer coating design architecture for optimum particulate erosion resistance. *Wear*, 271, (11–12), 2782-2792.
- Braun, R., Rovere, F., Mayrhofer, P.H., Leyens, C., 2010. Environmental protection of γ -TiAl based alloy Ti-45Al-8Nb by CrAlYN thin films and thermal barrier coatings. *Intermetallics*, 18, (4), 479-486.
- Brizuela, M., García-Luis, A., Corengia, P., González-Santamaría, D., Muñoz, R., González, J.-J., 2009. Microstructural, Mechanical and Tribological Properties of CrAlYN Coatings Deposited by Magnetron Sputtering. *Plasma Processes and Polymers*, 6, (S1), S162-S167.
- Bull, S.J., Jones, A.M., 1996. Multilayer coatings for improved performance. *Surface and Coatings Technology*, 78, (1–3), 173-184.
- Bunshah, R., 2001. *Handbook of hard coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications*. University of California, Los Angeles Los Angeles, California, US, Noyes publications. University of California, Los Angeles Los Angeles, California, US.
- Bunshah, R.F., 2001. *HANDBOOK OF HARD COATINGS Deposition Technologies, Properties and Applications*. Park Ridge, New Jersey, U.S.A., NOYES PUBLICATIONS. Park Ridge, New Jersey, U.S.A.
- Chopra, K., 1983. *Thin Film Device Applications*. Springer

- Chunyan, Y., Linhai, T., Yinghui, W., Shebin, W., Tianbao, L., Bingshe, X., 2009. The effect of substrate bias voltages on impact resistance of CrAlN coatings deposited by modified ion beam enhanced magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 255, (7), 4033-4038.
- Cunha, L., Andritschky, M., Pischow, K., Wang, Z., 1999. Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques. *Thin Solid Films*, 355–356, (0), 465-471.
- Davis, J.R., 2001. *Surface engineering for corrosion and wear resistance*. ASM international.
- Ding, X.-z., Zeng, X.T., Liu, Y.C., Fang, F.Z., Lim, G.C., 2008. Cr_{1-x}Al_xN coatings deposited by lateral rotating cathode arc for high speed machining applications. *Thin Solid Films*, 516, (8), 1710-1715.
- Djabella, H., Arnell, R.D., 1993. Finite element comparative study of elastic stresses in single, double layer and multilayered coated systems. *Thin Solid Films*, 235, (1–2), 156-162.
- Efeoglu, I., 2005. Co-sputtered Mo:S:C:Ti:B based coating for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 200, (5–6), 1724-1730.
- Efeoglu, I., Bulbul, F., 2005. Effect of crystallographic orientation on the friction and wear properties of Mo_xS_y-Ti coatings by pulsed-dc in nitrogen and humid air. *Wear*, 258, (5–6), 852-860.
- Efeoglu, I., Celik, A., 2001. Mechanical and structural properties of AISI 8620 steel TiN coated, nitrided and TiN coated+nitrided. *Materials Characterization*, 46, (4), 311-316.
- Epstein, S.G., Bauer, A.A., Dickerson, R.F., Battelle Memorial, I., Commission, U.S.A.E., 1959. Solubility limits of yttrium and the lanthanide rare-earth elements in chromium and chromium-iron alloys. Columbus, OH; Washington, D.C., Battelle Memorial Institute ; Available from the Office of Technical Services, U.S. Dept. of Commerce. Columbus, OH; Washington, D.C.
- Guilbaud-Massereau, V., Celerier, A., Machet, J., 1995. Study and improvement of the adhesion of chromium thin films deposited by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 258, (1–2), 185-193.
- Hintermann, H.E., 1984. Adhesion, friction and wear of thin hard coatings. *Wear*, 100, (1), 381-397.
- Holec, D., Rovere, F., Mayrhofer, P.H., Barna, P.B., 2010. Pressure-dependent stability of cubic and wurtzite phases within the TiN–AlN and CrN–AlN systems. *Scripta Materialia*, 62, (6), 349-352.
- Holleck, H., Schier, V., 1995. Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surface and Coatings Technology*, 76–77, Part 1, (0), 328-336.
- Holmberg, K., Laukkanen, A., Ronkainen, H., Wallin, K., 2005. Tribological analysis of fracture conditions in thin surface coatings by 3D FEM modelling and stress simulations. *Tribology International*, 38, (11–12), 1035-1049.
- Hovsepian, P.E., Reinhard, C., Ehiasarian, A.P., 2006. CrAlYN/CrN superlattice coatings deposited by the combined high power impulse magnetron sputtering/unbalanced magnetron sputtering technique. *Surface and Coatings Technology*, 201, (7), 4105-4110.
- Hrbek, J., 1977. Sputtering of metals in the presence of reactive gases. *Thin Solid Films*, 42, (2), 185-191.

- Incerti, L., 2004. Nanostructural and mechanical properties of Cr-N based ternary coatings. PhD Università degli studi di MODENA e REGGIO EMILIA.
- Jensen, H., Jensen, U.M., Sorensen, G., 1995. Reactively sputtered Cr nitride coatings studied using the acoustic emission scratch test technique. *Surface and Coatings Technology*, 74–75, Part 1, 297-305.
- Keleşoğlu, E., 2011. *Sert Kaplamalar Journal*, (Issue),
- Kelly, P.J., Arnell, R.D., 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56, (3), 159-172.
- Khamseh, S., Nose, M., Kawabata, T., Nagae, T., Matsuda, K., Ikeno, S., 2010. A comparative study of CrAlN films synthesized by dc and pulsed dc reactive magnetron facing target sputtering system with different pulse frequencies. *Journal of Alloys and Compounds*, 508, (1), 191-195.
- Khamseh, S., Nose, M., Kawabata, T., Saiki, A., Matsuda, K., Terayama, K., Ikeno, S., 2008. Effect of Deposition Conditions on the Structure and Properties of CrAlN Films Prepared by Pulsed DC Reactive Sputtering in FTS Mode at High Al Content. *Materials Transactions*, 49, (9), 2082.
- Knotek, O., Löffler, F., Scholl, H.J., 1991. Properties of arc-evaporated CrN and (Cr, Al)N coatings. *Surface and Coatings Technology*, 45, (1–3), 53-58.
- Kuijlaars, K.J., Kleijn, C.R., van den Akker, H.E.A., 1995. Multi-component diffusion phenomena in multiple-wafer chemical vapour deposition reactors. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 57, (2), 127-136.
- Lee, J.-W., Tien, S.-K., Kuo, Y.-C., Chen, C.-M., 2006. The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 200, (10), 3330-3335.
- Lin, J., Mishra, B., Moore, J.J., Sproul, W.D., 2008. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses. *Surface and Coatings Technology*, 202, (14), 3272-3283.
- Lin, J., Moore, J.J., Mishra, B., Pinkas, M., Zhang, X., Sproul, W.D., 2009. CrN/AlN superlattice coatings synthesized by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering with different CrN layer thicknesses. *Thin Solid Films*, 517, (20), 5798-5804.
- Liu, S.H., Hsiao, S.N., Chou, C.L., Chen, S.K., Lee, H.Y., 2015. Atomically flat surface of (0 0 1) textured FePt thin films by residual stress control. *Applied Surface Science*, 354, Part A, 201-205.
- Mang, T., Bobzin, K., Bartels, T., 2011. *Industrial Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication*. Wiley.
- Martin, P.M., 2009. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. William Andrew.
- Martínez, E., Romero, J., Lousa, A., Esteve, J., 2003. Nanoindentation stress–strain curves as a method for thin-film complete mechanical characterization: application to nanometric CrN/Cr multilayer coatings. *Applied Physics A*, 77, (3-4), 419-427.
- Mitterer, C., 2014. 2.16 - PVD and CVD Hard Coatings. *Comprehensive Hard Materials*, Sarin, V.K. Oxford, Elsevier, 449-467.
- Miyazaki, S., Fu, Y.Q., Huang, W.M., 2009. *Thin Film Shape Memory Alloys: Fundamentals and Device Applications*. Cambridge University Press.

- Mo, J.L., Zhu, M.H., 2009. Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings. *Tribology International*, 42, (11–12), 1758-1764.
- Nam, K.H., Jung, Y.M., Han, J.G., 2001. A comparative study of microstructure and mechanical properties for CrN_x films with various deposition rates by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 142–144, (0), 1012-1016.
- Navinšek, B., Panjan, P., 1995. Novel applications of CrN (PVD) coatings deposited at 200°C. *Surface and Coatings Technology*, 74–75, Part 2, 919-926.
- Oliver, W.C., Pharr, G.M., 2004. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19, (01), 3-20.
- Podgornik, B., Jerina, J., 2012. Surface topography effect on galling resistance of coated and uncoated tool steel. *Surface and Coatings Technology*, 206, (11–12), 2792-2800.
- Pulugurtha, S.R., 2007. Chromium nitride and chromium aluminum nitride epitaxial films for growth of alpha-alumina by AC reactive magnetron sputtering. ProQuest.
- Qi, Z.B., Zhu, F.P., Wu, Z.T., Liu, B., Wang, Z.C., Peng, D.L., Wu, C.H., 2013. Influence of yttrium addition on microstructure and mechanical properties of ZrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 231, (0), 102-106.
- Reiter, A.E., Derflinger, V.H., Hanselmann, B., Bachmann, T., Sartory, B., 2005. Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 200, (7), 2114-2122.
- Rojas, T.C., El Mrabet, S., Domínguez-Meister, S., Brizuela, M., García-Luis, A., Sánchez-López, J.C., 2012. Chemical and microstructural characterization of (Y or Zr)-doped CrAlN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 211, 104-110.
- Ross, I.M., Rainforth, W.M., Seabourne, C.R., Scott, A.J., Wang, P., Mendis, B.G., Bleloch, A.L., Reinhard, C., Hovsepian, P.E., 2010. Electron energy loss spectroscopy of nano-scale CrAlYN/CrN–CrAlY(O)N/Cr(O)N multilayer coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 518, (18), 5121-5127.
- Rovere, F., Mayrhofer, P.H., Reinholdt, A., Mayer, J., Schneider, J.M., 2008. The effect of yttrium incorporation on the oxidation resistance of Cr–Al–N coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202, (24), 5870-5875.
- Rovere, F., Music, D., Schneider, J.M., Mayrhofer, P.H., 2010. Experimental and computational study on the effect of yttrium on the phase stability of sputtered Cr–Al–Y–N hard coatings. *Acta Materialia*, 58, (7), 2708-2715.
- Safi, I., 2000. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*, 127, (2–3), 203-218.
- Sánchez-López, J.C., Contreras, A., Domínguez-Meister, S., García-Luis, A., Brizuela, M., 2014. Tribological behaviour at high temperature of hard CrAlN coatings doped with Y or Zr. *Thin Solid Films*, 550, (0), 413-420.
- Sarakinos, K., Alami, J., Konstantinidis, S., 2010. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface and Coatings Technology*, 204, (11), 1661-1684.
- Schleinkofer, U., Czettl, C., Michotte, C., 2014. 1.16 - Coating Applications for Cutting Tools. *Comprehensive Hard Materials*, Sarin, V.K. Oxford, Elsevier, 453-469.

- Schulz, U., Fritscher, K., Leyens, C., Peters, M., Kaysser, W., 1997. Thermocyclic Behavior of Differently Stabilized and structured EB-PVD thermal barrier coatings. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 28, (8), 370-376.
- Seshan, K., 2012. Handbook of thin film deposition. William Andrew.
- Shtansky, D.V., Kiryukhantsev-Korneev, P.V., Sheveyko, A.N., Mavrin, B.N., Rojas, C., Fernandez, A., Levashov, E.A., 2009. Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase $Ti_2 - xCr_xAlC$ targets. *Surface and Coatings Technology*, 203, (23), 3595-3609.
- Sue, J.A., Chang, T.P., 1995. Friction and wear behavior of titanium nitride, zirconium nitride and chromium nitride coatings at elevated temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 76-77, Part 1, (0), 61-69.
- Sugishima, A., Kajioaka, H., Makino, Y., 1997. Phase transition of pseudobinary Cr-Al-N films deposited by magnetron sputtering method. *Surface and Coatings Technology*, 97, (1-3), 590-594.
- Thornton, J.A., 1986. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 4, (6), 3059-3065.
- Tlili, B., Nouveau, C., Walock, M.J., Nasri, M., Ghrib, T., 2012. Effect of layer thickness on thermal properties of multilayer thin films produced by PVD. *Vacuum*, 86, (8), 1048-1056.
- Voevodin, A.A., Shtansky, D.V., Levashov, E.A., Moore, J.J., 2004. Nanostructured thin films and nanodispersion strengthened coatings. Springer.
- Wang, Y.X., Zhang, S., Lee, J.-W., Lew, W.S., Li, B., 2012. Influence of bias voltage on the hardness and toughness of CrAlN coatings via magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 206, (24), 5103-5107.
- Watanabe, T., 2004. Chapter 1 - Microstructure Control Theory of Plated Film. *Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films*, Watanabe, T. Oxford, Elsevier, 1-94.
- Xu, J., Umehara, H., Kojima, I., 2002. Effect of deposition parameters on composition, structures, density and topography of CrN films deposited by r.f. magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 201, (1-4), 208-218.
- Zhang, P., Yan, H., Xu, P., Lu, Q., Li, C., Yu, Z., 2012. Influence of different annealing temperatures and cooling rates on amorphous and crystalline composite coating. *Surface and Coatings Technology*, 206, (23), 4981-4987.

ÖZGEÇMİŞ

1. **Adı Soyadı :** Morteza TAHMASEBIAN MYANDOAB
2. **Doğum Tarihi :** 24.11.1979
3. **Doğum Yeri :** İran
4. **Telefon :** 05399809354
5. **e-mail :** tahmasebian@gmail.com

6. Öğrenim Durumu :

Derece	Alan	Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Mekanik mühendisliği (konstrüksiyon ve imalat)	Mazandaran Üniversitesi (İran)	2001
Yüksek Lisans	Mekanik mühendisliği (konstrüksiyon ve imalat)	Urmia Üniversitesi (İran)	2004
Doktora	Mekanik mühendisliği (konstrüksiyon ve imalat)	Atatürk Üniversitesi	2016