

**CFUBMS YÖNTEMİ ile KAPLANMIŞ
TiTaBN FİMLERİN YAPISAL, MEKANİK
ve TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Özlem BARAN

Doktora Tezi

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Prof. Dr.Braham PRAKASH

2011

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**CFUBMS YÖNTEMİ ile KAPLANMIŞ TiTaBN
FİLMLERİN YAPISAL, MEKANİK ve TRİBOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRIMASI**

Özlem BARAN

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

**Her Hakkı Saklıdır
2011**



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

CFUBMS YÖNTEMİ ile KAPLANMIŞ TiTaBN FİMLERİN YAPISAL, MEKANİK ve TRİBOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU danışmanlığında, Özlem BARAN tarafından hazırlanan bu çalışma 25/08/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Abdulkadir EKŞİ

İmza :

Üye : Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yaşar TOTİK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ersin ARSLAN

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Ömer AKBULUT

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

CFUBMS YÖNTEMİ ile KAPLANMIŞ TiTaBN FİMLERİN YAPISAL, MEKANİK ve TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Özlem BARAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Ortak Danışman: Prof. Dr. Braham PRAKASH

Titanyum bor nitrür (TiBN) kaplamalar çeşitli endüstriyel uygulamalarda sıradışı sertlik ve aşınma direnci, yüksek ergime noktası, tokluk, iyi korozyon, kimyasal kararlılık ve yüksek sıcaklıklarda iyi termodinamik kararlılık gibi mükemmel özelliklere sahiptirler. TiBN kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerini, kaplamalardaki azot ve bor oranlarının kontrolü ile değiştirmek mümkündür. Bu çalışmada Taguchi $L_9(3^4)$ deney tasarımı kullanılmış ve TiBN filmlere Ta ilave edilerek elde edilen TiTaBN filmlerin yapısal, mekanik, tribolojik, korozyon ve tribokorozyon özellikleri araştırılmıştır. TiTaBN filmler, darbeli-doğru akım kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma yöntemi (CFUBMS) kullanılarak D2 ve cam taban malzemeler üzerine kaplanmıştır. Kaplamaların morfoloji ve yapıları SEM, XRD, EDS ve XPS kullanılarak analiz edilmiştir. TiTaBN filmlerin, mekanik ve adezyon özellikleri sırasıyla mikrosertlik test cihazı ve çizik test cihazı ile belirlenmiştir. Kaplamaların sürtünme ve aşınma özellikleri farklı test atmosferlerinde (kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ) pin-on-disk kullanılarak analiz edilmiştir. Ayıraca, filmlerin yüksek sıcaklıktaki aşınma özellikleri yüksek sıcaklık tribo-test cihazı ile belirlenmiştir. İşlemsiz D2 taban malzemelerin ve TiTaBN filmlerin korozyon ve tribokorozyon özellikleri sırasıyla potansiyostat ve bilgisayar kontrollü potansiyostat-pin-on-disk sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, R8 kaplama parametrelerinde kaplanan TiTaBN filmler yoğun ve kolonsal bir yapı sergilemiştir. TiN, TaN, TiB_2 ve BN fazlarına sahip bu ultrasert (52.55GPa) filmler farklı test atmosferlerinde mükemmel aşınma direnci göstermiştir. Farklı kaplama parametrelerinin kullanılması TiTaBN filmlerin adezyon, yüksek sıcaklık aşınma ve korozyon direncini ve tribokorozyon özelliklerini iyileştirmiştir.

2011, 163 sayfa

Anahtar Kelimeler: CFUBMS, TiBN, Tantal, Aşınma, Korozyon, Tribokorozyon

ABSTRACT

PhD Thesis

THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL, MECHANICAL and TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Ti-Ta-B-N COATINGS DEPOSITED BY CFUBMS SYSTEM

Ozlem BARAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Ihsan EFEOGLU
Co-Supervisor: Prof. Dr. Braham PRAKASH

Titanium boron nitride (TiBN) coatings have excellent properties such as extreme hardness, high melting point, high toughness, good corrosion, chemical inertness and good thermodynamic stability at high temperatures for various industrial applications. It is possible to change the mechanical and tribological properties of TiBN coatings by controlling the boron and nitrogen content of the coatings. In this study, Taguchi $L_9(3^4)$ design method were used and structural, mechanical, tribological, corrosion and tribocorrosion properties of sputtered TiTaBN coatings obtained with Ta incorporation into TiBN were investigated. TiTaBN films were deposited on D2 steel and glass substrates by pulsed-dc closed field unbalanced magnetron sputtering (CFUBMS). Morphology and structure of coatings were analyzed by SEM, EDS, XRD, and XPS. Mechanical and adhesion properties of TiTaBN coatings were determined with microhardness tester and a scratch tester, respectively. The friction and wear properties of the coatings were analyzed at different test atmospheres (humid air, distilled water, dry nitrogen and synthetic oil) by using pin-on-disc. Also, the high temperature wear properties of films were determined by using a high-temperature tribotester. The corrosion and tribocorrosion properties of untreated D2 substrates and TiTaBN films were determined by potentiostat and pin-on-disc tribometer- computer-controlled potentiostat system, respectively. As a result, TiTaBN films coated at the R8 coating parameters exhibited dense and a columnar structure. These ultra hard (52.55GPa) films having TiN, TaN, TiB_2 and BN phases demonstrated excellent wear resistance at the different test atmospheres. Using of the different coating parameters improved adhesion, high temperature wear and corrosion resistance and tribocorrosion properties of TiTaBN films.

2011, 163 pages

Keywords : CFUBMS, TiBN, Tantalum, Wear, Corrosion, Tribocorrosion

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında yardımından, tecrübesinden ve bilgisinden her daim istifade ettiğim, değerli tez danışmanım Sayın Prof.Dr. İhsan EFEOĞLU'na teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince desteklerini esirgemeyen İsveç-Lulea Üniversitesinden yardımcı danışman hocam Sayın Prof. Dr. Braham PRAKASH'a, Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e, Sayın Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU'na, Sayın Prof. Dr. Yaşar TOTİK'e, Sayın Prof. Dr. Akgün ALSARAN'a ve Sayın Doç. Dr. Ersin ARSLAN'a teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarımındaki yardımlarından dolayı Bilkent Üniversitesi'nden Sayın Yrd. Doç. Dr. Erman BENGÜ'ye ve KTÜ'sinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Tevfik KÜÇÜKÖMEROĞLU'na teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında her daim yanımda olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih YETİM'e, Sayın Dr. S. Yenal VANGÖLÜ'ne, Sayın Dr. M. Tolga YURTCAN'a, çalışmalarım boyunca beni bir an bile yalnız bırakmayan değerli dostlarım Sayın Arş. Gör. Özgü BAYRAK'a ve Erzincan Üniversitesi'nden Sayın Öğr. Gör. Çiğdem ALBAYRAK'a sonsuz teşekkür ederim. Desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. E. Ebru DEMİRCİ'ye, Gümüşhane Üniversitesi'nden Sayın Arş. Gör. İlyas HACISALİHOĞLU'na, Sayın Arş. Gör. Halim KOVACI'ya, Tunceli Üniversitesi'nden Sayın Arş. Gör. Çınar LALOĞLU'na, Batman Üniversitesi'nden Sayın A.Kadir. AKSAKALLI'ya, Sayın Erkan ÖZYILMAZ'a, Sayın Hikmet ÇİÇEK'e, Sayın Kaan KURUCU'ya, Sayın Mevra ARSLAN'a, Sayın Sedat SARITAŞ'a, Sayın Hilal DOĞANAY'a ve değerli dostlarım Serpil GÜNER BUYRUK ve Esra APAYDIN'a çok teşekkür ederim.

Tüm okul hayatım boyunca gösterdikleri sabır, anlayış ve her türlü desteklerinden dolayı babam Mehmet BARAN'a, annem Sevgi BARAN'a, ablam Sevda BARAN'a ve abim Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet BARAN'a, ayrıca hayatıma tat katan yeğenlerim Yiğit Buğra KAYA'ya, Zümra BARAN'a ve tüm aileme çok teşekkür ederim.

Özlem BARAN
Ağustos 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1. Sert Kaplamalar.....	12
2.2. TiBN Esaslı Kaplamalar.....	13
2.3. Buhar Fazında Kaplama Teknikleri	17
2.3.1. Fiziksel Buhar Kaplama (PVD).....	18
2.3.1.a. Sıçratma ve Sıçratma Yöntemleri.....	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.2. Kaplama.....	36
3.3. SEM, EDS, XRD ve XPS Analizleri.....	38
3.4. Mikrosertlik Deneyi	40
3.5. Çizik (Adezyon) Deneyi.....	40
3.6. Aşınma Deneyleri.....	41
3.7. Yüksek Sıcaklık Aşınma Deneyi.....	43
3.8. Korozyon Deneyi	44
3.9. Tribokorozyon Deneyi	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	47
4.1. Mikroyapı Test Sonuçları.....	47
4.2. EDS Analiz Sonuçları	54
4.3. XPS Sonuçları	55
4.4. XRD Analiz Sonuçları.....	69
4.5. Mikrosertlik Test Sonuçları.....	74
4.6. Çizik Test Sonuçları	83

4.7. Tribo-Test Sonuçları.....	98
4.8. Yüksek Sıcaklık Tribo-Test Sonuçları	124
4.9. Korozyon Test Sonuçları.....	134
4.10. Tribokorozyon Test Sonuçları.....	138
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	150
5.1. Sonuçlar.....	150
5.1.1. Mikro Yapı Test Sonuçları	150
5.1.2. XRD ve XPS Sonuçları	150
5.1.3. EDS Analiz Sonuçları	151
5.1.4. Mikrosertlik Test Sonuçları.....	151
5.1.5. Çizik Test Sonuçları	152
5.1.6. Tribo-Test Sonuçları.....	152
5.1.7. Yüksek Sıcaklık Tribo-Test Sonuçları	153
5.1.8. Korozyon Test Sonuçları.....	154
5.1.9. Tribokorozyon Test Sonuçları.....	154
5.2. Öneriler.....	155
KAYNAKLAR	156
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER DİZİNİ

μ	Sürtünme Katsayısı
A	Akım Birimi, Amper
$\text{\AA}$	Angstrom
eV	Elektrik birim
f	Frekans
L_c	Kritik Yük
R_a	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü
T	Peryot
V	Gerilim birimi, Volt
θ	Kırınım Açısı
λ	Dalga boyu

KISALTMALAR

CFUBMS	Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma
DC	Doğru akım
EDS	Enerji Dağılım Spektrometre
OCP	Açık devre Potansiyeli
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
XPS	X Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X Işını Kırınımölçer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sıçratma işleminin şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.2. Dairesel düzenli manyetik alan.....	25
Şekil 2.3. Geleneksel (Dengeli) Magnetron sıçratma (Tip-1) ve Dengesiz magnetron sıçratma (Tip-2).....	28
Şekil 2.4. Çiftli manyetik alan sistemlerinde manyetik alan düzeni (Ayna görüntüsü ve Kapalı alan.....	29
Şekil 2.5. Asimetrik çift kutuplu darbeli DC güç kaynağı.....	33
Şekil 3.1. Teer CFUBMS sistemi	36
Şekil 3.2. Taramalı elektron mikroskopları	38
Şekil 3.3. X-ışını kırınım ölçer	39
Şekil 3.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	39
Şekil 3.5. Mikrosertlik Cihazı.....	40
Şekil 3.6. Çizik Test Cihazı	41
Şekil 3.7. Teer-POD-2 pin-on-disk aşınma cihazı.....	42
Şekil 3.8. Tribo-test sonrası aşınmış bölge yüzey profili	42
Şekil 3.9. CSM yüksek sıcaklık tribo-test cihazı	43
Şekil 3.10. Korozyon Test Cihazı.....	44
Şekil 3.11. Tribokorozyon sistemi	45
Şekil 4.1. Thornton'un yapı-zone modeli.....	48
Şekil 4.2. TiTaBN filmlerin kırılma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.3. Farklı proses parametreleri ile kaplanmış TiTaBN filmlerin kalınlıkları üzerinde proses parametrelerinin etkisi.....	51
Şekil 4.4. Aynı azot akış oranlarında kalınlığın diğer parametrelerle değişimi.....	53
Şekil 4.5. R1 için XPS analiz sonuçları	57
Şekil 4.6. R2 için XPS analiz sonuçları	58
Şekil 4.7. R3 için XPS analiz sonuçları	59
Şekil 4.8. R4 için XPS analiz sonuçları	60
Şekil 4.9. R5 için XPS analiz sonuçları	61
Şekil 4.10. R6 için XPS analiz sonuçları	62
Şekil 4.11. R7 için XPS analiz sonuçları	63
Şekil 4.12. R8 için XPS analiz sonuçları	64

Şekil 4.13. R9 için XPS analiz sonuçları	65
Şekil 4.14. Taban malzeme(D2) için XRD spektrumu	69
Şekil 4.15. R1 için XRD spektrumu	70
Şekil 4.16. R2 için XRD spektrumu	70
Şekil 4.17. R3 için XRD spektrumu	71
Şekil 4.18. R4 için XRD spektrumu	71
Şekil 4.19. R5 için XRD spektrumu	72
Şekil 4.20. R6 için XRD spektrumu	72
Şekil 4.21. R7 için XRD spektrumu	73
Şekil 4.22. R8 için XRD spektrumu	73
Şekil 4.23. R9 için XRD spektrumu	74
Şekil 4.24. Farklı proses parametreleri ile kaplanmış TiTaBN filmlerin mikrosertlikleri üzerinde proses parametrelerinin etkisi.....	79
Şekil 4.25. Aynı taban malzeme negatif gerilimlerinde sertlik üzerinde parametrelerin etkisi.....	80
Şekil 4.26. Aynı taban malzeme negatif gerilimlerinde TiTaBN filmlerin mikrosertlikleri üzerinde azot akış oranının etkisi	82
Şekil 4.27. R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri	85
Şekil 4.28. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri	86
Şekil 4.29. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri	87
Şekil 4.30. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri	88
Şekil 4.31. R5 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri	89
Şekil 4.32. R6 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri	90

Şekil 4.33. R7 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri	91
Şekil 4.34. R8 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri	92
Şekil 4.35. R9 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri	93
Şekil 4.36. Proses parametrelerinin TiTaBN kaplamaların adezyonuna etkisi	95
Şekil 4.37. Aynı taban malzeme gerilimlerinde kritik yük üzerinde diğer parametrelerin etkisi	96
Şekil 4.38. Kritik yükün sertlik ve azot akış oranı ile değişimi.....	97
Şekil 4.39. R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki.....	99
Şekil 4.40. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki.....	99
Şekil 4.41. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki.....	100
Şekil 4.42. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki.....	100
Şekil 4.43. R5 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki.....	101
Şekil 4.44. R6 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki.....	101
Şekil 4.45. R7 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki.....	102
Şekil 4.46. R8 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki.....	102
Şekil 4.47. R9 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki.....	103
Şekil 4.48. Farklı test atmosferlerinde TiTaBN kaplamaların aşınma oranları ve sürtünme katsayıları arasındaki ilişki	105
Şekil 4.49. Farklı test atmosferlerinde TiTaBN kaplamaların aşınma oranları ve sertlikleri arasındaki ilişki	107
Şekil 4.50. Sabit azot akış oranlarında azot ortamında elde edilen sürtünme katsayılarının diğer parametrelerle değişimi	110
Şekil 4.51. Sabit azot akış oranlarında hava ortamında elde edilen sürtünme katsayılarının diğer parametrelerle değişimi	110
Şekil 4.52. Sabit azot akış oranlarında su ortamında elde edilen sürtünme katsayılarının diğer parametrelerle değişimi.....	111
Şekil 4.53. Sabit azot akış oranlarında yağ ortamında elde edilen sürtünme katsayılarının diğer parametrelerle değişimi	111

Şekil 4.54. Sabit taban malzeme negatif gerilimlerinde azot ortamında elde edilen aşınma oranlarının diğer parametrelerle değişimi	112
Şekil 4.55. Sabit taban malzeme negatif gerilimlerinde hava ortamında elde edilen aşınma oranlarının diğer parametrelerle değişimi	112
Şekil 4.56. Sabit taban malzeme negatif gerilimlerinde su ortamında elde edilen aşınma oranlarının diğer parametrelerle değişimi	113
Şekil 4.57. Sabit taban malzeme negatif gerilimlerinde yağ ortamında elde edilen aşınma oranlarının diğer parametrelerle değişimi	113
Şekil 4.58. Kuru azot ortamında yapılan aşınma testleri sonucu TiTaBN filmlerin aşınma izi ve pin görüntülerine ait SEM görüntüsü	114
Şekil 4.59. Nemli hava ortamında yapılan aşınma testleri sonucu TiTaBN filmlerin aşınma izi ve pin görüntülerine ait SEM görüntüsü	118
Şekil 4.60. Saf su ortamında yapılan aşınma testleri sonucu TiTaBN filmlerin aşınma izi ve pin görüntülerine ait SEM görüntüsü	121
Şekil 4.61. R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki	125
Şekil 4.62. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki	125
Şekil 4.63. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki	126
Şekil 4.64. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki	126
Şekil 4.65. R5 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki	127
Şekil 4.66. R6 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki	127
Şekil 4.67. R7 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki	128
Şekil 4.68. R8 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki	128
Şekil 4.69. R9 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki	129
Şekil 4.70. 450°C’de TiTaBN filmler üzerinde yapılan aşınma deneyleri sonucu elde edilen aşınma profillerine ve ball yüzeylerine ait SEM görüntüleri	131
Şekil 4.71. %3.5 NaCl çözeltisi içinde yapılan korozyon testi sonucu işlemsiz D2 ve TiTaBN filmlerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ...	136
Şekil 4.72. %3.5 NaCl çözeltisi içinde yapılan korozyon testi sonucu işlemsiz D2 ve TiTaBN filmlerden elde edilen SEM görüntüleri	137
Şekil 4.73. %3.5 NaCl çözeltisi içinde yapılan tribokorozyon deneyleri sonucu işlemsiz D2 ve TiTaBN filmlerden elde edilen potansiyel-zaman eğrileri	141
Şekil 4.74. D2 takım çeliği ve TiTaBN filmlerden tribokorozyon deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri	142
Şekil 4.75. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin kalınlığını etkileyen performans istatistiği	144
Şekil 4.76. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin sertliğini etkileyen performans istatistiği	145

Şekil 4.77. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin adezyonunu etkileyen performans istatistiği	145
Şekil 4.78. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin aşınmasını (kuru azot atmosferinde) etkileyen performans istatistiği.....	146
Şekil 4.79. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin aşınmasını (nemli hava atmosferinde) etkileyen performans istatistiği	146
Şekil 4.80. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin aşınmasını (saf su atmosferinde) etkileyen performans istatistiği.....	147
Şekil 4.81. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin aşınmasını (yağ atmosferinde) etkileyen performans istatistiği	147
Şekil 4.82. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin aşınmasını (yüksek sıcaklık atmosferinde) etkileyen performans istatistiği	148
Şekil 4.83. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin korozyonunu (korozyon potansiyeline göre, Ekor) etkileyen performans istatistiği	148
Şekil 4.84. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin korozyonunu (korozyon akım yoğunluğuna göre, İkor) etkileyen performans istatistiği	149
Şekil 4.85. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin tribo-korozyonunu etkileyen performans istatistiği	149

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Buhar fazında yapılan kaplama teknikleri	19
Çizelge 3.1. D2 soğuk iş çeliğinin (at.%) kimyasal bileşimi	35
Çizelge 3.2. Kaplama Parametreleri	37
Çizelge 3.3. Aşınma test şartları	41
Çizelge 3.4. Yüksek sıcaklık aşınma test şartları.....	43
Çizelge 3.5. Tribokorozyon test parametreleri	46
Çizelge 4.1. TiTaBN filmlerin kalınlık değerleri.....	50
Çizelge 4.2. TiTaBN filmler için EDS analiz sonuçları	54
Çizelge 4.3. R1 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri	66
Çizelge 4.4. R2 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri	66
Çizelge 4.5. R3 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri	66
Çizelge 4.6. R4 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri	67
Çizelge 4.7. R5 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri	67
Çizelge 4.8. R6 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri	67
Çizelge 4.9. R7 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri	68
Çizelge 4.10. R8 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler belirlenen bağ enerjileri	68
Çizelge 4.11. R9 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler belirlenen bağ enerjileri	68
Çizelge 4.12. TiTaBN filmlerin sertlik değerleri.....	75
Çizelge 4.13. TiTaBN filmler için elde edilen kritik yük değerleri.....	83
Çizelge 4.14. Farklı atmosfer şartlarında TiTaBN filmlerin sürtünme katsayısı ve aşınma oranı değerleri	104
Çizelge 4.15. 450°C’de TiTaBN filmlerin sürtünme katsayısı ve aşınma oranları değeri	124

Çizelge 4.16. %3.5 NaCl çözeltisi içinde yapılan korozyon testi sonucu işlemsiz D2 ve TiTaBN filmlerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri korozyon potansilleri ve akım yoğunlukları.....	135
Çizelge 4.17. TiTaBN filmler için tribo-korozyon deneyleri sonucunda elde edilen OCP değerleri	140

1. GİRİŞ

Sanayileşmiş toplumlarda mühendislik malzemelerinin sürtünme ve aşınmasını kontrol etme veya azaltma zorunluluğu giderek artmaktadır. Bu isteğin gerçek sebebi ekonomik ve çevresel yönlerle ilişkilidir (Carvalho 2001). Aşınma ciddi oranda malzeme kaybına ve malzemelerin mekanik performansının azalmasına neden olur ve eğer aşınmada herhangi bir azalma sağlanabilirse bu önemli oranda tasarrufa yol açar. Bu tasarruflar sürtünmenin iyileştirilmesi ile mümkündür, çünkü aşınma ve enerji kaybının asıl sebebi sürtünmedir (Stachwiak and Batchelor 1993).

Aşınma ve korozyon, mühendislik malzemelerinin kullanımını sınırlar. Bununla birlikte, aşınma ve korozyon hem ekonomik kayıplara hem de köprülerin çökmesi, gemilerin batması, uçakların düşmesi, otomobillerin bozulması gibi trajik kazalara sebep olmaktadır. Aşınma ve korozyonu önlemek için çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemlerden biri, özel olarak tamamen aşınma ve korozyona dirençli malzemeler üretmektir, fakat bu çok pahalı bir yöntemdir. Aşınma ve korozyon bir yüzey olayıdır, bu sebeple yüzey kaplamaları malzemelerin performans ömrünü optimize etmek ve fiyatları minimize etmek için en etkin yöntemdir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda, bugünün mühendislik malzemelerinin performans ihtiyaçlarını karşılamak için asal ve refrakter özelliklere sahip sert kaplama malzemeleri gereklidir. Aşınma ve korozyonun etkilerini azaltmak için ileri seramikler, metal alaşımları ve kompozit karışımları gibi mühendislik malzemeleri kullanılmaktadır (Bunshah 2001).

Özel uygulamalarda, istenilen malzeme özelliklerini elde etmek amacıyla kompozit ve yüzey mühendisliği malzemeleri geliştirilmektedir. Bu malzemelerin fonksiyonel özellikleri uygun bir kaplama yapılarak bulk malzeme ve yüzey için ayrı ayrı optimize edilebilir (Carvalho 2001). Bu sebeple, son on yıldır, araştırmalar sert korozyon, oksidasyon ve aşınma şartlarını karşılamak için dizayn edilen nanokompozit temelli çok bileşenli ve çok fonksiyonlu kaplamaların geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır (Lin *et al.* 2008). Nanoyapılı ve çokfazlı bileşikler mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde çok büyük esneklik sağlar (Baker 2007). Sertlik, tokluk, sürtünme ve korozyon davranışı

gibi kaplama özellikleri çift ve çok fazlı sistemler ile optimize edilebilir. Bu sistemlerde mekanik özelliklerdeki en belirgin iyileşmeler birkaç nanometre içerisinde faz değişimleri gösteren nanokristal yapıli malzemelerde görülmüştür. Nanokristal yapıda tane sınırları içindeki gizlenmiş dislokasyonların hareketi yüzünden, bu yapı ultrasert kaplamaların gelişimi için uygundur (Mitterer *et al.* 1998)

Çokbileşenli ve çokfazlı ince filmlere, fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin mükemmel kombinasyonu sebebiyle optik, magnetik ve elektronik alanlarda koruyucu kaplama olarak ilgi giderek artmaktadır (Baker 2007). Tribolojik uygulamalarda ise, özellikle aşınmaya maruz kalan kesme takımları, pres-şekillendirme takımları ve çeşitli diğer makine elemanlarının aşınma özellikleri, yüzeyleri üzerine çok fonksiyonlu koruyucu kaplamalar büyütölerek iyileştirilebilir. Bir çok tribolojik uygulamada kullanılan kaplamalar yüksek sertlik, yüksek kırılma tokluğu, iyi aşınma direnci, oksidasyon direnci ve düşük sürtünme katsayısı gibi özelliklerin kombinasyonunu gerektirir (Shtansky *et al.* 2005). Genellikle sert malzemelerin uygulamasını içeren aşınma dirençli kaplamalar, aşınmaya karşı uzun süreli koruma sağlamak üzere tasarlanmıştır. Bir çok uygulamada takımların ve makine elemanlarının tribolojik performansını iyileştirmek için sert yüzey kaplamalar kullanılmaktadır (Wiklund *et al.* 1997).

Yapısal ve fonksiyonel özelliklerle kombine edilmiş sert kaplamaların mekanik ve tribolojik özellikleri giderek daha önemli hale gelmektedir (Stoiber *et al.* 2004). Uygun fazlar seçilirse bu kaplamalar, farklı deney şartlarında, sıcaklıklarda ve çevrelerde düşük sürtünme ve aşınma katsayıları ile kendinden yağlama özelliği gösterirler. Nanokompozit kaplamaların bazıları aynı zamanda kuru şartlarda veya yağlayıcının bulunduğu koşullar altında işleme veya üretim sağlayabilirler. Bu birçok mühendislik malzemesinde gereklidir fakat bunu gerçekleştirmek oldukça zordur. Bu gibi kaplama yapılarında, her bir tabakaya ait malzeme, çalışma koşullarında ortam veya sürtünme ısının etkisi altında tribokimyasal etkileşimler vasıtasıyla yağlayıcı olabilecek stratejik malzemelerden seçilir. Böylece kaplanmış takımlar ek bir sıvı veya başka bir yağlayıcının yokluğunda bile çalışabilirler. Tribolojik olarak nanoyapılı ve kompozit

kaplamalardan üstün sürtünme ve aşınma özellikleri sergilemesi beklenmektedir. Diğer önemli gereklilikler kuvvetli adezyon, yüksek mekanik sertlik ve tokluk, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, uniform ve uygun kalınlık, yoğun morfoloji, pürüzsüz bir yüzey ve kendinden yağlayıcılıktır. Eğer bu gereklilikler sağlanırsa, tribolojik kaplamalar takımların ve bileşenlerin performansını ve sürekliliğini (dayanıklılığını) iyileştirilebilir.

Nanokompozit kaplamalar, üretim ve işleme uygulamalarının yanısıra ulaşım, biyomedikal ve uzay uygulamalarında kullanılmak için de caziptir. Taşımacılık alanında kayan, yuvarlanan veya dönen elamanların fonksiyonelliği ve sürekliliği için kimyasal katkı maddeleri içeren sıvı veya gres yağlayıcıların (motor yağları, gresler vb.) kullanılması gereklidir. Ayrıca nanoyapılı ve kompozit kaplamalar, yüksek sıcaklıklarda veya yüksek vakumda, korozyon çevrelerinde ve kuru kaymanın yer aldığı diğer tribolojik uygulamalarda da kullanılabilirler. Bu kaplamalar, kimyasal olarak kararlı olmalarına rağmen çok agresif veya oksidatif şartlar altında önemsiz derecede oksidasyona uğrayabilirler. Tribolojik uygulamaların çoğunda, çalışma çevresinin sıcaklığının yanısıra sürtünme sıcaklığı da önemlidir. Çünkü sürtünme sıcaklığı test çevrelerindeki katı, sıvı veya gaz ortamları ile kimyasal ve/veya oksidatif etkileşimleri tetiklemektedir. Bu durumda ortaya çıkan reaksiyon ürünleri kendinden yağlayıcı olabileceği gibi sert ve abrazyon ürünlerinde olabilir. Bu sert ve abrazyon ürünler kaplama elamanlarının ömrü için zararlıdır. Yüksek hızda işleme ve kayma gibi birçok endüstri uygulamasında nanokompozit kaplamalar için daha yüksek kimyasal ve termal kararlılık istenmektedir. Oksitlenmeyi engelleyen elementlere ek olarak, Cr, Ti, Al ile Y ve Ce (egzotik elementler) gibi elementler oksidasyon direncini iyileştirmek için bir çok kompozit kaplamaya dahil edilmektedir. İmalat işlemlerinde kullanılan takımların ve kalıpların bazıları aşınma ve çizilmenin yanısıra üstün oksidasyon direnci elde etmek için kaplanmaktadır. Nanoyapılı ve kompozit kaplamalar son derece küçük tanelere sahiptirler ve morfolojileri genellikle kolonsal değildir. Bu yüzden bu kaplamalar yük altında kolayca deformasyona uğramaz ve kırılmazlar. Nanoyapılı ve kompozit kaplamaların bir başka mükemmel özelliğide, süper sertlikleri sayesinde tribolojik kayma şartları altında çok küçük gerçek temas alanlarının oluşmasıdır. Eğer

kaplamalar yüksek kimyasal karalılıkla kombine edilirse, kayma yüzeyi üzerindeki daha küçük temas alanları genellikle daha düşük sürtünmeye yol açabilir (Martin 2010).

Çok fazlı kaplama yaklaşımı kullanılarak bir çok yeni sert kaplama geliştirilebilir. Çok fazlı kompozit filmlerde kolonsal tane büyümesi başka bir fazın çekirdeklenmesini engellediğinden, bu filmler yoğun ve ince taneli bir yapı eğilimindedirler. Çok katmanlı yapılarda çok sayıdaki arayüzeylerin varlığı, sertliği ve aşınma direncini artırabilir. Farklı metalik ve metalik olmayan alaşım elementleri kullanılarak bireysel elementlerin faydalarının kombinasyonu ile kaplanan üçlü, dördü ve çok bileşenli kaplamalar, kaplama özelliklerinin daha fazla gelişmesine yol açar. Yeni sert kaplamaların geliştirilme potansiyeli, çok bileşenli kaplamaların kullanılmasının yanı sıra, çoklu tabakalardaki her bir tabakada iyi tribolojik özellikler elde edilmesiyle yükselmektedir (PalDey and Deevi 2003).

Modern kaplama teknikleri kullanılarak üretilen nanokompozit ve nanoyapılı kaplamalar düşük taban malzeme sıcaklıklarında mükemmel adezyon sergileyen yüksek performansa sahip kaplamalardır. Bu tekniklerden fiziksel buhar kaplama (PVD) ve kimyasal buhar kaplama (CVD) yöntemleri, makine elemanlarının ve diğer kritik malzemelerin performans ve sürekliliğini iyileştirmek için çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, son yıllarda kaplama endüstrisinde, iyon plating, multikatot ark PVD ve manyetik alanda sıçratma temelli diğer kaplama yöntemleri de kullanılmaktadır. Bu tekniklerin birçoğu, enerjitik plazma akışlarının oluşturulması, enerjinin kontrolü, yoğunluk ve yüksek derecede iyonize atom ve moleküler akılar ile karmaşık bileşimdeki kaplamalar oluşturmaya dayalıdır. Kaplama tipi ve yapısına bakılmaksızın, bu teknikler yüksek sertlik, elastiklik ve tokluk, yüksek aşınma, kazınma, yorulma, oksidasyon, korozyon direnci, düşük sürtünme ve çeşitli çevreler ve sıcaklıklarda kendinden uyumlu davranışı ile kuru veya kendinden yağlayıcı kayma yüzeyleri üzerinde düşük kayma modüllü tribofilmler üretme kabiliyeti ile mekanik, termal ve elektriksel özellikleri iyileştirebilirler (Martin 2010).

CVD (kimyasal buhar kaplama) ve PVD (fiziksel buhar kaplama) teknolojileri özellikle takımlar için uygun kaplama prosesleridir. Her iki kaplama tekniği de takım malzemeleri üzerine ince sert kaplamaların (yaklaşık 3-12 μm) büyütülmesine izin verir, fakat bu teknikler farklı proses sıcaklıklarına ve proses esnekliklerine sahiptir. Genel olarak kaplamalar tribolojik ve mekanik hata mekanizmalarını önler ve bu yüzden kesme performansını iyileştirir ve takım ömrünü artırabilirler. Bu etki takımların üzerindeki gerilim hareketini azaltarak yük taşıma kapasitesini artırmaktadır. Takımların yük taşıma kapasitesinin artmasının bir sonucu olarak takım yüzeylerinin tribo-kimyasal aşınma ve abrazyona karşı direnci iyileştirilebilir.

Günümüzde metal kesme endüstrisinin talepleri, daha yüksek hız, sertlik ve hassaslıktır. Amaç, verimliliği artırmak, maliyetleri düşürmek ve döngü sürelerini en aza indirmektir. İş parçası olarak kullanılan malzemeler ve proseslerdeki devam eden değişiklikler üretim proseslerini optimize etmeyi gerektirmektedir (Holzschuh 2004). 80'li yılların başından beri takımlar, özellikle kesme takımları PVD prosesi kullanılarak kaplanmaktadır. PVD yöntemlerinden biri olan sıçratma tekniği neredeyse her tür taban malzeme üzerine her tür kompleks kompozisyona sahip kaplamaların büyütülmesine imkan sunar. RF kaynağı kullanılarak elektriksel olarak iletken olmayan kaplamalar ve seramik taban malzemeler kaplanabilir. Teknik ve ekonomik sebepler yüzünden metalik taban malzemeler üzerine metalik sert malzemeleri kaplamak amacıyla ise doğru akım (DC)-sıçratma prosesi tercih edilmektedir. Bunun yanısıra PVD ile kaplanmış takımlar, kaplanmamış takımlarla karşılaştırıldığında mükemmel performans sergilerler. Bunun en önemli nedenleri takım çeliği ve iş parçası arasındaki adezyon etkilerini azaltması, metalik sert kaplamalar yapılarak nisbeten yumuşak takım yüzeylerinin abrasif aşınma direncini iyileştirmesi ve tribo-oksidasyona karşı direncin iyileştirilmesidir. Koruyucu etkilerin toplamı yalnızca takım ömrünün kaplanmamış takımlardan bir kaç kat daha uzun olmasına izin vermez, aynı zamanda, pek çok durumda, üretim parametelerinin artışına izin verir.

PVD ile kaplanmış takımların işlem performansı için, taban malzeme ve kaplama arasındaki adezyonun yanısıra, kaplama malzemesinin mekanik, termofiziksel ve

tribolojik özellikleri büyük ölçüde önemlidir. Bu özellikler kaplamaların yapı ve kompozisyonları ile belirlenmekte ve PVD proseslerindeki buharlaştırılmış malzemelerin ve reaktif gazların seçimi ile proses parametrelerinin ayarlanmasından önemli ölçüde etkilenmektedir. Böylece metalik veya seramik, kararlı veya yarıkararlı, kristal veya amorf kaplamalar gibi büyük çeşitliliğe sahip kaplamalar yapılabilir. Bu büyük değişkenliğin sonucunda, özellikle belirtilen uygulamalar için özel olarak ayarlanabilen kaplama özellikleri PVD teknolojileri ile mümkün uygulamalara geniş bir yelpaze sunar (Bunshah 2001).

Son 20 yıldır, geçiş metal nitrürleri, karbürleri veya borürlerine dayalı sert kaplamalar giderek önem kazanmaktadır. Sert kaplamaların öncelikli uygulamaları sürtünmenin azalmasının yanısıra aşınma direncini artırmayı içerir. Aşınma direncindeki bu artış makine elamanlarının yanısıra özellikle kesme ve şekillendirme takımları için önemlidir (Stoiber *et al.* 2004). Geçiş metallerinin karbürlerine, nitrürlerine ve borürlerine dayalı sert kaplamaların özellikleri Al, Si, Cr, V, Mo gibi diğer alaşım elementlerinin ilave edilmesiyle geliştirilmiştir. Alaşım elementlerinin eklenmesi kaplamanın morfoloji, yapı, kimyasal, faz kompozisyonunu ve tane boyutunu ve tüm bu faktörler de kaplamaların mekanik, kimyasal ve tribolojik özelliklerini önemli derecede etkilerler (Shtansky *et al.* 2005).

Geçiş metallerinin borürleri çok yüksek sertlikleri ve metalik taban malzemelere iyi adezyonunun kombinasyonu sebebiyle umut verici aşınma dirençli kaplamalardır. Bu kaplamalar arasında, TiB_2 filmler en çok araştırılan kaplamalardır ve bu kaplamalar PVD, CVD ve PACVD yöntemleri ile büyütülebilirler (Garcia-Luis *et al.* 2005). TiB_2 kararlı, sert, oksidasyon dirençli, elektriksel olarak iletken ve refrakter bir malzemedir. Kristal yapısı hegzagonal olan bu filmlerin bulk sertliği yaklaşık olarak 34GPa'dır (Wong and Lee 1999). TiB_2 filmler için 50GPa'dan büyük sıradışı sertlik değerleri elde edilmiştir fakat yeterli düşük iç gerilmelere ve optimum tribolojik özelliklere sahip bu kaplamaların büyütülmesindeki zorluklar nedeniyle hali hazırda TiB_2 'e dayalı birkaç ticari kaplama mevcuttur (Garcia-Luis *et al.* 2005). TiB_2 kaplamalar çok yüksek sertlikleri nedeniyle aşınma dirençli kaplama olarak kullanmak için çok kırılgandır

(Wiedemann *et al.* 1999). TiB_2 kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerini iyileştirme çalışmaları iç sertliklerinin kontrolü ve içerisine azot ilave edilerek yapılmaktadır (Garcia-Luis *et al.* 2005). Ayrıca TiB_2 'ün tribolojik özelliklerini iyileştirmek için içerisine alaşım elamanı olarak C ve MoS_2 katılmaktadır (Pierson *et al.* 2002a).

Geçiş metal nitrürlerinde bağ yapısı kovalent, metalik ve iyonik elemanların karışımını içerir ve bu bağ yapısı yüksek sertlik, mükemmel aşınma direnci, kimyasal kararlılık, iyi elektriksel iletkenlik ve süper iletkenlik özelliklerini etkiler. Metal nitrürler, kesme takımları üzerinde aşınma dirençli kaplama olarak, mimari cam üzerinde seçici geçirgen kaplama olarak ve entegre devrelerde difüzyon bariyeri olarak kullanılmasıyla giderek ilgi çekmektedir (PalDey and Deevi 2003). Geçiş metal nitrürleri yüksek sertlik, yüksek ergime noktası ve kimyasal kararlılık içeren olağanüstü fiziksel ve mekanik özellikleri sebebiyle birçok endüstriyel uygulama için cazip kaplamalardır (Chu and Shen 2008). TiN , $Ti(C, N)$ ve $(Ti, Al) N$ çeşitli uygulamalarda aşınma ve korozyondan koruma amaçlı en önemli endüstriyel kaplamalar olarak bilinmektedir (Kullmer *et al.* 2003). Örneğin matkaplar, kesici uçlar gibi bir çok makine elamanı aşınma direncini ve servis ömrünü artırmak için TiN ile kaplanmaktadır. TiN kaplamalar yaklaşık 20GPa gibi yüksek sertlik sergilerler (Shum *et al.* 2004). Ancak bu kaplamaların sertliklerinin belirli bir derecede iyileştirilebilmesi, kolonsal yapıdaki kusurlar ve zayıf termal kararlılık gibi birçok dezavantajı vardır.

Kesme takımları için üstün nitelikli $TiCN$ kaplamaların yüksek ısı iletkenliği ve düşük sıcaklıklardaki sürtünme davranışı çok elverişlidir. $TiAlN$ kaplamalar da TiN ile karşılaştırıldığında daha yüksek sertlik sergiler ve bu yüzden abrasif malzemelerin (gri dökme demir gibi) işlenmesi için elverişlidirler. $TiAlN$ kaplamalar, bununla birlikte $TiCN$ kaplamaların aksine daha düşük ısı iletkenliğine ve daha yüksek sürtünme katsayısına sahiptirler. Diğer yandan, $TiAlN$ kaplamalar TiN ile karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklarda daha yüksek dayanım, daha yüksek oksidasyon direnci ve daha iyi termal bariyer özellikleri gösterirler. Kompleks sert kompozitlerin sertliğinin ve kararlılığın artması karışık kristallerin şekillenmesi yüzündendir ve bu durum malzeme

sistemlerindeki aşınma özellikleri üzerinde pozitif etkilere sahiptir. Çeşitli araştırmalar sonucu TiZrN, TiHfN, TiNbN, TiVN and TiCrN gibi üçlü sert kaplamaların TiN ile karşılaştırıldığında daha iyi performans sergiledikleri görülmüştür. TiAlVN gibi dörtlü sert malzemeler içinde aynı durum söz konusudur. Bu farklı kaplamaların performans karakteristiklerinin belirlenmesi son derece pahalı ve zor olmaktadır (Bunshah 2001).

Son 15 yıldır, üçlü TiBN ve TiCN kaplamalar hem bilimsel araştırmalar hemde endüstriyel uygulamalar için ilgi çekici bir konu olmuştur. İlk zamanlarda geliştirilen TiN, TiB₂ ve TiC gibi ikili kaplamalarla karşılaştırıldığında, bu ikili kaplamaların bireysel avantajlarına sahip üçlü kaplamalar yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı ve taban malzemeye iyi adezyon gibi özellikler sergilerler (He *et al.* 2006).

Süpersertlik, düşük iç gerilme ve yüksek aşınma direnci gibi önemli mekanik ve tribolojik özellikleri sebebiyle TiBN kaplamalar büyük endüstriyel değere sahiptir. Bu sebeple, TiBN kaplamalar kesici takımlarda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Fiziksel buhar kaplama (PVD), kimyasal buhar kaplama (CVD) ve plazma destekli kimyasal buhar kaplama (PACVD) gibi farklı kaplama teknikleri ile kaplanan TiBN kaplamalar farklı kompozisyonlar ve yapılar sergilemektedir (He *et al.* 2009).

Düşük kaplama sıcaklıklarında, düşük azot basıncında ve hatta azot gazı olmaksızın plazma PVD yöntemi ile büyütülen TiBN kaplamalar, farklı kompozisyon ve yapılar bakımından büyük çeşitliliğe sahiptir. Bu kaplamalar homojen, amorf TiBN, TiN, TiB₂ ve BN veya TiB fazlarının karşımını veya TiN, TiB, BN ve TiBN fazlarının oluşumunu içerirler (Karvankova 2006).

TiN, TiB₂ ve BN fazlarını içeren TiBN kaplamalara uygun miktarda azotun ilave edilmesi, bu kaplamaların mükemmel tribo-kimyasal özellikler göstermesine sebep olur (Chu and Shen 2008). TiBN kaplamalar TiN ve CrN'den en az 3 kata daha iyi aşınma direnci sergilerler ve sertlikleri 50GPa'nın üzerindedir (Heau and Terrat 1998; Pierson *et al.* 2002b; Auoadi *et al.* 2004). Sertliğin bu yüksek seviyesi filmlerin nanokompozit

yapıları ile açıklanmıştır. Nanokompozit kaplamalar yaklaşık olarak 10 nm veya daha az tane boyutlu nanokristalin malzemelerin birleşimidir. Tanedeki atomların sayısı, tane sınırlarınıninkine yakın veya daha azdır. Bu tip bir yapı ayrıca kaplamaların yüksek termal kararlılığına izin verir (Pierson *et al.* 2001).

Geleneksel olarak PVD kaplamalar anizotropik özellik (yönlenmeye bağlı olarak özellikleri değişen) sergilerler ve bu kaplamalar yoğun ve kolonsal bir mikroyapıya sahiptirler. Özellikle geçiş metal nitürler yüksek kusur yoğunluğu ve kolonsal bir mikroyapı içerirler. Bu kolonsal mikroyapı, kolonlar arasında ağır yükler altında deformasyon veya kırılmaya neden olabilir ve ayrıca bu kolonsal yapı kaplamanın içine doğru mikroporların/çukurların ilerlemesine izin vererek, korozyon ortamda kaplama/tabana malzeme arayüzüne etki edebilir (Barshilia *et al.* 2004; Martin 2010). Geçiş metal nitürleri kimyasal olarak asal olmalarına rağmen, kaplamalardaki mikroporlar/çukurların varlığı, diğer özelliklerin dışında kaplama sisteminin korozyon direncini etkilemektedir. PVD yöntemi ile büyütülmüş kaplamaların korozyon özelliklerini iyileştirmek için, kolonsal büyümeyi ve gözenekliliği azaltmak ve/veya ortadan kaldırmak büyük önem taşımaktadır. Taban malzeme yüzeyinin saf olmamasının yanı sıra, taban malzemenin durumu (pürüzlülük, çizikler vb.) ve büyük tane boyutu kaplamaların gözenekliliğine yol açabilir. Daha küçük tane boyutu, kaplama parametrelerinin dikkatli bir şekilde seçimi ile elde edilebilir (kaplama esnasındaki iyon bombardımanı gibi). Geçiş metal nitürlerinin korozyon direncini iyileştirmek amacıyla kaplama kalınlığının artırılması, nitürlerin alaşımlandırılması (TiAlN, TiCrN, TiCN) ve aratabakaların ilave edilmesi (Ti vb.) gibi yöntemler kullanılır (Barshilia *et al.* 2004).

Aşınma ve korozyona karşı yüksek dirençleri sebebiyle paslanmaz çeliklerin yüzeylerini korumak için bir çok çevrede refraktör bileşiklere, özellikle TiN, TiB₂ ve TiBN'e ilgi giderek artmaktadır. Farklı bor içeriklerinde TiB₂ ve TiBN kaplamalar TiN'den daha iyi mekanik özellikler sergilerler. Bu sert kaplamalar genellikle iyi aşınma ve korozyon direnci sergilemelerine rağmen, çok sert ortam şartlarında başarısız olabilirler. Bu sebeple bu kaplamaların korozyon davranışını incelemek gerekmektedir. TiN ve TiB₂

fazları sıradışı sertlik ve gerilme, mükemmel aşınma direnci, yüksek sıcaklıkta iyi kararlılık ve yüksek aşınma direnci gibi özellikler sergilerler. Bu malzemeler takım ömrünü iyileştirmek için çeşitli uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Mao *et al.* 2009). Her iki tip kaplamada yüksek ergime noktalarına sahiptir. TiN düşük sürtünme katsayısına sahip ve TiB₂ ise yüksek sertlik, daha iyi aşınma ve adezyon direncine sahip malzemelerdir. TiBN kaplamaların yapılma amacı, bu ikili tabakaların en iyi özelliklerinin belirli bir uygulama talebini karşılamak üzere optimize edilmesidir. Prosesteği gaz karışımında B/N oranı TiBN'ün kristal yapısını ve sertliğini belirlemektedir. TiBN üçlü kaplamalar çok yoğun bir yapı sergilerler. Yapı içerisine katılan çok küçük miktardaki bor, TiN ile karşılaştırıldığında aşınma direncini ve oksidasyon direncini artırmaktadır (Pfohl and Rie 1999). Titanyum alaşımlarının korozyon direnci alaşımlama, anodizasyon, kaplama, inhibitörlerin eklenmesi gibi bir çok teknikle iyileştirilebilir. Ayrıca titanyumun korozyon direnci Ti ile aynı iyon boyutuna sahip Ta ve Nb gibi refraktör elementlerin ilavesi ile iyileştirilebilir (Mythili *et al.* 2010).

Tantalyum çok pahalı bir malzemedir ve bu özelliği takım kaplama endüstrisinde TaN'ün kullanımını sınırlamaktadır (Aryasomayajula *et al.* 2006). Tantulum ve tantalyum nitrür ince filmlerin ilk olarak elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Bu filmler genellikle resistör, kapasitör ve bariyer tabakaları vb. olarak mikroelettronik endüstrisinde kullanılmıştır (Saha and Barnard 1997) ve ayrıca aşınma ve korozyon-dirençli malzemeler olarakta (Feng *et al.* 2007) kullanılmaktadır. Fakat, fotokopi makinesinde yüksek hızda kullanılmak üzere termal yazıcı uç ve makine endüstrisinde aşınma ve korozyon dirençli malzeme olarak başarılı bir şekilde kullanılan TaN kaplamalar üzerine çok az çalışma yapılmıştır. Ayrıca bu filmler çok iyi sert kaplama özellikleri sergilerler. TaN filmler özellikle yüksek sıcaklıklarda yüksek sertlik ve iyi aşınma, oksidasyon ve erozyon direnci gibi mekanik özellikleri ile ilgi çekmektedir. TaN çok yüksek ergime noktasına (3380°C) ve 1450HV sertliğe sahiptir (Aryasomayajula *et al.* 2006). TaN filmler için en yüksek sertlik 18.8GPa olarak rapor edilmiştir. Saf haldeki TaN filmlerin sertliği 16-18GPa iken azotun ilave edilmesiyle oluşan Ta (N) filmlerin sertliği 25-32GPa sertlik değerlerine çıkabilmektedir. Azotun

eklenmesi bu fimlerde tane boyutunun azalmasına ve sertliğin artmasına sebep olmaktadır (Saha and Barnard 1997).

TaB₂ oldukça yüksek sertliğe (25GPa) ve düşük elastisite modülüne (262GPa) sahip ve bu sebeple aşınma dirençli kaplamalar için oldukça ilgi çekici bir kaplama olarak bilinmektedir. Gaz karışımındaki azot oranının artması ile kaplanan TaBN filmler içindeki TaB₂ filmlerin içeriği azalırken, BN içeriği artar. TaB₂'e küçük miktarda azotun ilave edilmesi çatlaksız, düşük gerilmeye sahip ve iyi sertlikte büyüyen ince filmler elde etmeye sebep olur. Ancak azot oranının artması sertliğin azalmasına yol açmaktadır (Goncharov *et al.* 2008).

Bu çalışmanın amacı TiBN filmlere tantalyumun ilave edilmesiyle elde edilen TiTaBN filmlerin yapısal ve mekanik özelliklerini, farklı test atmosferlerinde ve yüksek sıcaklıkta aşınma özelliklerini, korozyon ve tribokorozyon davranışlarını belirlemektir. Bu sebeple darbeli-dc kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak D2 soğuk iş takım çeliği üzerine Taguchi L₉ (3⁴) deney tasarımı kullanılarak farklı proses parametrelerinde TiTaBN kompozit-graded filmler kaplanmıştır. Bu filmlerin yapısal ve morfolojik özelliklerini belirlemek amacıyla SEM, EDS ve XRD analizleri, yapı içindeki kimyasal bağları analiz etmek amacıyla XPS deneyleri yapılmıştır. Kaplamaların sertlik değerleri mikrosertlik test cihazı ve adezyon özellikleri ise çizik test cihazı ile belirlenmiştir. TiTaBN filmlerin aşınma özellikleri farklı deney atmosferlerinde (kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ) pin-on-disk cihazı ve yüksek sıcaklıktaki aşınma özellikleri ise yüksek sıcaklık aşınma cihazı ile tesbit edilmiştir. Korozyon özellikleri ve tribokorozyon özellikleri sırasıyla bir potansiyostat ve potansiyostat-pin-on-disk cihazlarıyla belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Sert Kaplamalar

Yumuşak ve sert taban malzemeler üzerine kaplanmış ince sert filmlerin kombinasyonu tribolojik olarak birçok avantaj sağlamaktadır. 70 ve 80’lerde, birçok yeni kaplama türü araştırılmış, geliştirilmiş ve birçoğu başarılı bir şekilde ticari olarak kullanıma sunulmuştur. Daha yumuşak bir taban malzeme üzerine kaplanmış sert tabakalar, taban malzeme yüzeyini sert parçacıklardan çizilmeye karşı korumaktadır. Bu sebeple, sert kaplamalar özellikle abrasif veya erozif aşınma içeren uygulamalarda yarar sağlamaktadır. Kesici takımlar üzerine kaplanan seramik kaplamalar en başarılı uygulamalardır. Bu kaplamalar yüksek sıcaklıklarda difüzyon ve abrazif aşınmaya karşı iyi koruma sağlarlar. Böylece takımların ömrü 10 kat veya daha fazla iyileştirilebilir. Fakat nisbeten yumuşak taban malzemeler üzerine kaplanan sert seramik kaplamalar, kaplama ve taban malzeme arasında yüksek gerilmelere sebep olurlar. Kaplama sıcaklığı, çalışma sıcaklığından daha yüksek olursa genellikle iç gerilmeler meydana gelir. Bu gerilmeler genellikle bası gerilmeleridir, bu nedenle aşınma ve yorulmaya karşı faydalı olabilirler (Holmberg and Matthews 1994).

Geleneksel olarak, sert kaplamalar iyi tribolojik özelliklere sahip ve mekanik anlamda yüksek sertlikli kaplamalar olarak tanımlanır. Optik, optoelektronik ve savunma uygulamaları ile ilgili modern teknolojilerin gelişimi ile birlikte sert kaplama teriminin tanımı genişlemiştir. Sert malzemeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- Tribolojik olarak sert
- Optik olarak sert
- Radyasyona karşı sert
- Elektriksel olarak sert

Sert kaplamaların çoğu oksitler, karbürler, nitrürler, seramik alaşımlar, elmas ve BN gibi yarıkararlı malzemelerden oluşan seramik bileşiklerdir. Bu seramik bileşiklerin özellikleri; kompozisyon, stokiyometri, kirlilikler, mikroyapı, kusurlar ve kaplama esnasındaki tercihi yönlenmelere bağlıdır (Bunshah 2001).

2.2. TiBN Esaslı Kaplamalar

Nitrür-esaslı koruyucu kaplamalar mükemmel aşınma, korozyon, erozyon dirençleri sebebiyle 30 yıldır kullanılmaktadır (Aouadi *et al.* 2002). Geçiş metal nitrür kaplamalar yüksek sertliklerinin yanı sıra yüksek mekanik gerilme, kimyasal asallık ve yüksek sıcaklıkta kararlılık gibi özelliklere sahiptirler (Aryasomayajula *et al.* 2006). Bununla birlikte, bu sert kaplamaların yüksek sıcaklıktaki kararlılıkları borun ilave edilmesiyle artmaktadır. Bu sebeple son yıllarda TiBN, TiZrBN, TiAlBN, TiBCN ve ZrBN gibi sert metal bor nitrür (MBN) kaplamalar kullanılmaktadır. Bu kaplamalar (metal bor nitrür esaslı) çok fazlı malzemelerdir ve kompleks faz diyagramlarına sahiptir. Kompleks fazlara sahip malzemelerin kaplanması sırasında yönelen fazları kontrol etmek ve anlamak özel özelliklere/performansa sahip kaplamaların üretilmesine yol açmaktadır (Aouadi *et al.* 2002).

Titanyum diborür (TiB_2) nisbeten yüksek gerilme ve dayanıma, yüksek ergime noktasına, sertliğe, yoğunluk oranına ve aşınma direncine sahip seramik bir malzemedir (Aouadi *et al.* 2004). Titanyum nitrür ise yüksek sertliği, elastikliği, altın rengi, kimyasal ve metalurjik kararlılığı gibi mükemmel özellikleri sebebiyle 30 yıldır koruyucu, dekoratif, mikroelektronik ve takım kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır (Chen *et al.* 1999; Aouadi *et al.* 2004; Huang *et al.* 2007; Yeh *et al.* 2008). Aşırı derecede yüksek sertliğe ve gerilmelere sahip TiN ve TiB_2 fazları ayrıca sıradışı aşınma direnci, yüksek sıcaklıklarda iyi kararlılık ve yüksek korozyon direnci sergilerler. Bu sebeple bu malzemeler endüstriyel uygulamalarda takım ömrünü iyileştirmek için yaygın olarak kullanılan kaplamalardır (Wang *et al.* 2006; Mao *et al.* 2009). Hegzagonal bor nitrür (h-BN) fazı kuru çalışma şartlarında kaplamaların sürtünme katsayılarının yeterli derecede azalmasını sağlayan yumuşak malzemelerdir

(Holmberg and Matthews 1994; Aouadi *et al.* 2004). Kübik bor nitrür (cBN) bilenen en sert ikinci malzemedir (>40GPa). S persert kübik bor nitrür (cBN)  eliklerin işlenmesi için sıradışı bir potansiyele sahiptir (Aouadi *et al.* 2004; Keuneecke *et al.* 2006).

TiN, TiB₂ ve BN fazlarını içeren titanyum bor nitrür kaplamalar, çeşitli endüstriyel uygulamalar için aşınmaya karşı koruyucu kaplamalar olarak, son derece yüksek sertlik, ergime noktası, tokluk, iyi korozyon ve oksidasyon direnci, kimyasal kararlılık ve yüksek sıcaklıklarda iyi termodinamik kararlılıkları gibi m kemm l özelliklerinden dolayı son yıllarda ilgi çekici hale gelmiştir (Mitterer *et al.* 1990; Gissler 1994; Mollart *et al.* 1995; Rother and Kappl 1997; Rebholz *et al.* 1999; Wiedemann *et al.* 1999; Ott *et al.* 2000; Mayrhofer and Mitterer 2000; Son *et al.* 2002; Pierson *et al.* 2002a; Jung *et al.* 2003; Stoiber *et al.* 2003; Mayrhofer *et al.* 2003; Lu *et al.* 2004; Aouadi *et al.* 2004; Karvankova *et al.* 2004; Mayrhofer *et al.* 2005; He *et al.* 2006; Neidhardt *et al.* 2006a; Wagner *et al.* 2006; Lu *et al.* 2006; Neidhardt *et al.* 2006b; Kiryukhantsev-Korneev *et al.* 2007; Mayrhofer and Stoiber 2007; Garcia-Gonzalez *et al.* 2007; Lu *et al.* 2007; Paternoster *et al.* 2008; He *et al.* 2009; Neidhardt *et al.* 2010; Alkhateeb *et al.* 2010).

Kimyasal buhar kaplama (CVD), plazma etkin kimyasal buhar kaplama (PACVD), fiziksel buhar kaplama (PVD) ve sıçratma gibi bir çok kaplama yöntemi TiBN filmleri kaplamak için kullanılmaktadır (Son *et al.* 2002; Stobier *et al.* 200; Aouadi *et al.* 2004; Lu *et al.* 2004; Lu *et al.* 2006; Neidhardt *et al.* 2006a; Mayrhofer and Stoiber 2007; He *et al.* 2009). TiBN' n faz diyagramı ilk olarak Novotny *et al.* (1961) tarafından yapılmıştır ve bu  alı ma TiBN   l  kaplamaları üzerine yapılan daha sonraki çalışmalara ışık tutmuştur. Novotny *et al.* (1961) tarafından deneysel olarak belirlenen bu faz diyagramı termodinamik dengede özel stokiyometri için faz kompozisyonunu vermektedir. Fakat, PVD ile üretilen ince filmlerin mikroyapı ve faz kompozisyonlarının genel olarak dengesiz durumda oldukları düşünülmektedir (Lu *et al.* 2006). Bu kaplamaların yapı-özellik ilişkileri 1990'ların sonlarında farklı gruplar tarafından çalışılmıştır (Garcia-Luis *et al.* 2005). TiBN filmler kompleks faz diyagramlarına ve çok fazlı malzemelere sahiptir. Bu sebeple bu filmlerin mikroyapıları ve mekanik özellikleri arasındaki ilişki çok iyi anla ılamamı tır (Lu *et al.* 2004). Bu

üçlü sistem (TiBN); TiN, TiB₂, B ve kübik BN (c-BN) gibi sert fazları ve hegzagonal BN (h-BN) ve amorf BN (a-BN) gibi yumuşak fazları içerebilmektedir (Aouadi *et al.* 2004; Lopez-Cartes *et al.* 2007).

Karbon veya azot gibi bir veya daha çok elementin ilave edilmesiyle TiB_x-esaslı filmlerin özellikleri ve yapıları büyük ölçüde değiştirilebilir. TiBN kaplamaların sertlik ve tokluklarının kompozisyona büyük ölçüde bağlı olduğu bulunmuştur (20 ile 70GPa arasında değişen sertlik değerleri gibi) (Heau and Terrat 1998).

Hammer *et al.* (1994) TiN ve TiB₂ fazlarını içeren TiBN filmlerin sertliğini 55GPa olarak, Gissler (1994) ise TiBN filmlerin sertliğini 60GPa olarak rapor etmiştir. Chaleix and Machet (1997) ise TiBN filmlerin sertliğini 58GPa olarak rapor etmiştir. Mitterer *et al.* (1990) TiB₂ ve TiN veya TiB₂ ve Ti hedefler kullanarak elde ettikleri TiBN filmin sertliğini 48GPa olarak rapor etmiştir. Bunlara ek olarak; bir çok çalışmada TiBN filmlerin sertliği 50GPa olarak rapor edilmiştir (Mollart *et al.* 1996; Losbichler *et al.* 1997; Heau and Terrat 1998; Wong and Lee 1999). TiBN filmler için en yüksek sertlik değeri Heau and Terrat (1998) tarafından magnetron co-sıçratma ile kaplanan filmlerde 80GPa olarak elde edilmiştir.

TiBN kaplamaların mekanik ve tribolojik özellikleri kaplamaların bor ve azot içeriğinin kontrolü ile önemli ölçüde değişmektedir. TiBN sistemi içerisinde artan B veya N konsantrasyonları TiBN kaplamaların tane boyutunu, kaplama morfolojisini, kimyasal ve faz kompozisyonunu etkilemektedir ve bu etkiler kaplamaların mekanik ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir. Bu değişiklikler kübik BN (c-BN) ve/veya hegzagonal BN (h-BN) fazlarının şekillenmesine bağlı olarak ortaya çıkar (Garcia-Gonzalez *et al.* 2007). TiBN çokfazlı filmler yumuşak yağlayıcı hegzagonal BN (h-BN) fazı ile birlikte TiB₂ ve TiN fazlarını içerebilir. Hegzagonal BN düşük sürtünme katsayısına sahip yumuşak bir malzemedir ve kuru işleme uygulamaları için mükemeldir (Holmberg and Matthews 1994). Fakat, beklenildiği gibi, h-BN'ün varlığı TiBN filmlerin sürtünme katsayısını her zaman azaltmaz. Yapılan pin-on-disk ve pin-on-falt deneyleri h-BN'ün varlığında yüksek sürtünme katsayıları (yaklaşık 0.8) elde edildiğini göstermiştir. h-BN

fazının, grafit benzeri yapısı ve düşük sertliği sebebiyle kaplamaların yağlayıcılık özelliğini iyileştirdiğine inanılmaktadır (PalDey and Deevi 2003). Hegzagonal BN'un aksine, sert kübik BN fazının şekillenmesi süpersert TiBN kaplamalar üretilmesine sebep olur (Aouadi *et al.* 2002). Üçlü TiBN kaplamaların yapısı ya hegzagonal TiB₂, amorf TiB₂ yada yüzey merkezli kübik TiN (ymk-TiN) olabilir. Filmin yapısı önemli ölçüde azot basıncından etkilenmektedir. TiB₂ (N) katı çözeltisi kristal TiB₂ içine küçük miktarda azotun ilave edilmesiyle şekillenir. Azot oranının artması daha düşük kristalleşmeye veya amorf bir yapının şekillenmesine sebep olur. Daha yüksek azot oranlarında yapı ymk yapılı TiN'e dönüşür. Azot basıncı/oranının değişimi ile meydana gelen bu yapısal değişiklikler tabi olarak kaplamanın sertliğini etkilemektedir (Holmberg and Matthews 1994). Ayrıca azot akışının artması, yumuşak h-BN fazının şekillenmesi için elverişlidir ve oluşan bu fazda kaplamaların sertliğini önemli ölçüde azaltmaktadır. Çünkü, azotun eklenmesi borlardaki kovalent bağ bileşiğinin (B-B bağı) azalmasına yol açar (Garcia-Gonzalez *et al.* 2007; Karvankova *et al.* 2006; Holmberg and Matthews 1994).

TiB_xNy'nin mikro yapısının kaplama esnasında büyüyen TiN film içine B'un ilave edilmesiyle de son derece ilişkili olduğu rapor edilmiştir. Daha düşük B içeriklerinde nanokristal TiN ve amorf TiB₂ fazları oluşurken, daha yüksek B içeriklerinde amorf TiN ve nanokristal TiB₂'ü içeren bir mikroyapı oluşur (Lu *et al.* 2007).

Bir kaç çalışmada Al, Si, C gibi diğer elementlerin ilave edilmesiyle elde edilen TiBN filmler üzerine yapılmıştır. Knotek *et al.* (1990, 1991) manyetik alanda sıçratma ile kaplanmış yarıkararlı TiBCN filmlerin 72GPa kadar yüksek sertliğe sahip olduğunu ve Mitterer *et al.* (1990) ise bir TiB hedeften reaktif ve reaktif olmayan sıçratma ile TiBCN sistemi içinde farklı film tipleri kaplanmış ve çok yüksek sertlik değerleri elde edildiğini rapor etmiştir. Bu süpersert TiBCN filmler ayrıca çok yüksek adezyon değerleri sergilemiştir (90N'un üzerinde). TiBCN filmlere %3-15 oranında azotun eklenmesi ile sertliklerinin ve adezyonlarının azaldığı gözlemlenmiştir (Holmberg and Matthews 1994).

TiAlBN (25GPa) kaplamalar yüksek sertlik, mükemmel aşınma direnci ve düşük elastise modülleri sebebiyle özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun kaplamalardır (Morales-Hernandez *et al.* 2004). (Ti, Al)N ve bor esaslı kaplamaların kombinasyonuna sahip TiAlBN kaplamalar ayrıca tribolojik özelliklerin de iyileşmesine yol açmaktadır. TiN ile karşılaştırıldığında (Ti, Al)B kaplamalar önemli derecede iyi aşınma özellikleri sergilerler. Bu durum nisbeten düşük elastisite modülleri (185-340 GPa) ve orta değerdeki sertliklerine atfedilmektedir (ticari TiN'ün elastisite modülü 600GPa'dır). TiAlBN kaplamaların sertlikleri 17-37GPa arasında değişmektedir (PalDey and Deevi 2003).

2.3. Buhar Fazında Kaplama Teknikleri

Kaplama veya yardımcı ürünlerde herhangi bir sınırlama veya kayıp olmadan yüksek kalitede kaplama yapabilmek için buhar fazında kaplama teknikleri kullanılır. Çizelge 2.1'de buhar fazında yapılan kaplama tekniklerinin sınıflandırılması görülmektedir. Bu yöntemlerden kimyasal buhar kaplama (CVD), fiziksel-kimyasal buhar kaplama (PACVD), iyon implantasyonu ve fiziksel buhar kaplama (PVD), kaplama oluşturmak için kullanılan yöntemlerden başlıcalarıdır. Fakat bu yöntemlerin hepsi sadece kalınlığı 0.1 – 10 µm arasında değişen ince kaplama üretimi için uygundur. Bu teknolojiler herhangi bir atmosferik oksijen ve su içermeyen düşük basınçlı bir gaz veya bir vakum gerektirirler. Kaplama işlemi sırasında, vakum atmosferinin kullanılması, hava ortamında kaplama yapmaya göre bazı önemli avantajlar sağlamaktadır. Vakum atmosferinde kaplama ve yardımcı malzemeler arasında bulunan kirliliklerin uzaklaştırılması nedeniyle kaplamaların ömrü büyük oranda iyileşmektedir ve bu durum kaplama ve taban malzeme arasında kuvvetli adezyona sebep olmaktadır (Stachowiak and Batchelor 1993).

2.3.1. Fiziksel buhar kaplama (PVD)

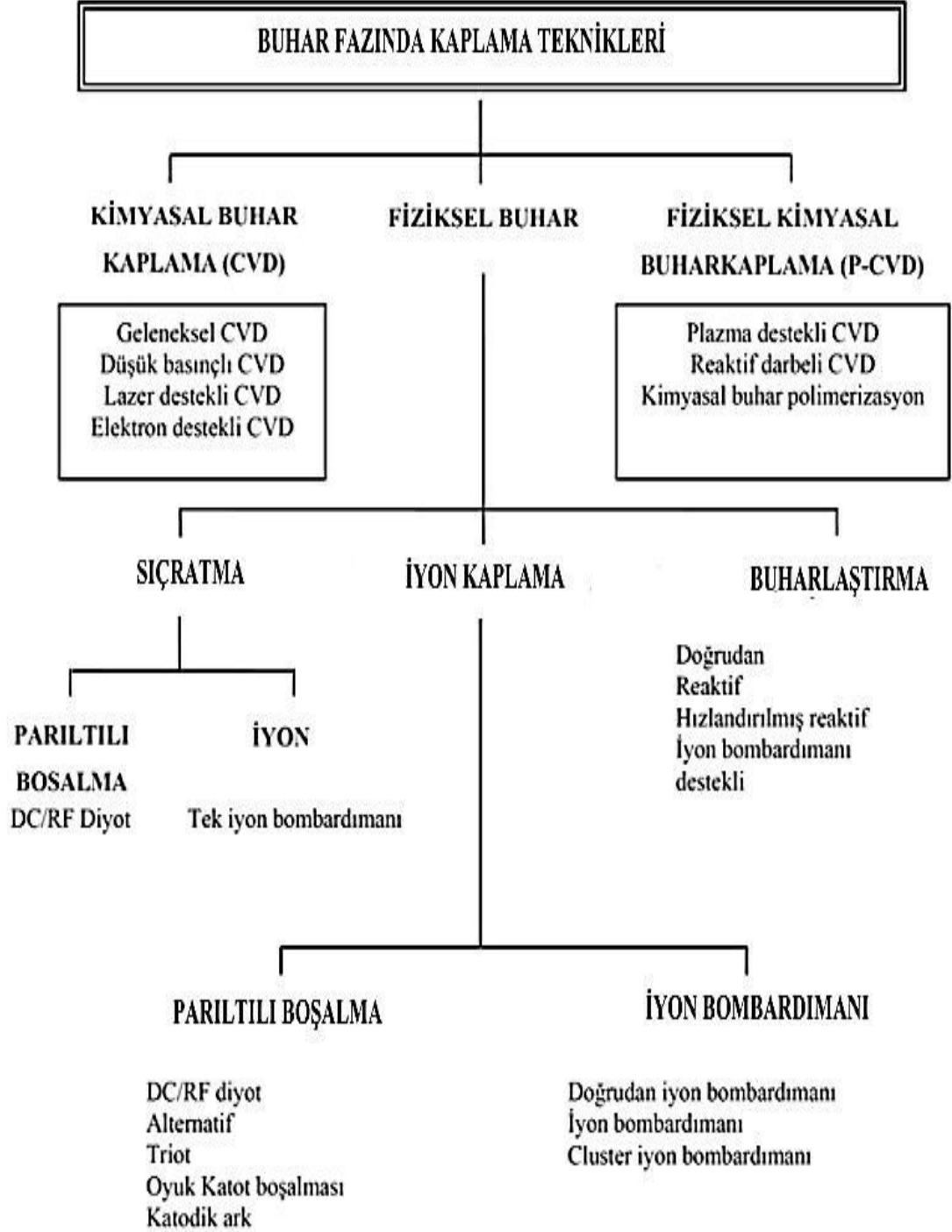
İlk fiziksel buhar kaplamalar (PVD) Michael Faraday tarafından 1850 yılında tellerin buharlaştırılması vasıtasıyla yapılmış olup, bu kaplamaların kalitesi oldukça düşüktü. Bu nedenle, daha iyi bir vakum ekipmanı gelişene kadar sadece bilimsel bir merak vardı (Bull and Berasetegui 2006). 1888 yılında Kundt PVD yöntemi ile üretilmiş ince filmlerin yansıtma özellikleri üzerine bir takım çalışmalar yapmış ve bunu takip eden yıllarda, ince metal film tabakaların kinetiği, gazların difüzyonu ve gaz-metal reaksiyonları üzerine bir takım akademik çalışmalar yapılmıştır (Bhunshah 1980). Modern PVD süreçlerinin gelişmesi ile yüksek yoğunluğa sahip bileşik ve seramiklerin kaplanması mümkün olmuş ve bu kaplamalar aşınmaya dayanıklı kaplama pazarında devrim olmuştur. PVD vasıtasıyla yapılan tribolojik kaplama yöntemleri üç gruba ayrılmaktadır:

1. Aşınma-dayanımlı sert seramik katmanlar
2. Yumuşak katı yağlayıcı ile kaplama
3. Çok katmanlı kaplama veya kompozit kaplama (Bull and Berasetegui 2006)

PVD yöntemi, vakum altında bulundurulmuş malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomların yüzeyden kopartılması ve kaplanacak olan taban malzeme yüzeyine (atomsal veya iyonik olarak) biriktirilmesi esasına dayanır. Bu teknik yüksek vakum altında (10^{-6} -1 Pa) atomik seviyedeki buharın taban malzeme üzerine yoğunlaştırılması ile gerçekleştirilir ve kaplama sıcaklığı genellikle 500°C'nin altındadır.

PVD yöntemi son derece fonksiyonel bir yöntemdir. Metal malzemeler, seramikler, alaşımlar, bileşikler ve bazı organik-inorganik karışımlar bile PVD teknolojileri aracılığı ile kaplanabilmektedir. PVD yöntemi yüksek sıcaklıkta süperiletken filmlerden çeşitli dekoratif, mühendislik, kimya, nükleer ve mikroelektronik uygulamalarına kadar bir çok yerde kullanılmaktadır. Bu yöntem ile armstrong'dan milimetre seviyesine kadar çeşitli kalınlıklarda filmler kaplanabilmektedir (Bunshah 2001).

Çizelge 2.1. Buhar fazında yapılan kaplama teknikleri



Buhar-fazındaki malzemeler iyonlar veya plazma içerir ve genellikle gazlar ile kimyasal reaksiyona girerek buhar fazında yeni bileşikler oluştururlar. Bu kaplama reaktif kaplama olarak isimlendirilir. PVD yöntemi;

- Termal buharlaştırma
- Elektron ışın buharlaştırma ve reaktif elektron ışın buharlaştırma
- Sıçratma (düzlemsel magnetron, silindirik magnetron, ikili magnetron, yüksek güçlü darbeleri magnetron, dengesiz magnetron, kapalı alan magnetron, ion ışın sıçratma, diyot, triyot) ve reaktif sıçratma
- Filtreli ve filtesiz katodik ark kaplama (reaktif ve reaktif olmayan)
- İyon kaplama (plating)
- Darbeli lazer kaplama yöntemlerini içermektedir (Martin 2010).

Temel PVD prosesleri buharlaştırma, sıçratma ve iyon kaplamadır (Stachowiak and Batchelor 1993; Martin 2010). PVD yöntemi, gaz fazın elde edilmiş prensibine göre iki grup altında incelenebilir. PVD yöntemi için gerekli olan gaz fazı: Buharlaştırma ve sıçratma ile elde edilebilir (Vancoille 1993).

Her iki yöntem aracılığı ile elde edilen gaz fazının, ortama verilen diğer bir reaktif gaz ile reaksiyona geçirilmesi durumunda, yukarıda sayılan yöntemler reaktif buharlaştırma veya sıçratma olarak anılır. Elde edilen gaz atomları, kaplanacak olan malzemeye uygulanan 0.2- 5 kV'luk yüksek negatif potansiyelin varlığı ile oluşan şerare etkisine maruz kalarak iyonize olurlar. Elde edilen bu iyonların alt malzeme üzerine çöktürülmesi neticesinde oluşan kaplamaya iyon kaplama adı verilir (Bunshah 1980).

2.3.1.a. Sıçratma ve sıçratma yöntemleri

İlk sıçratma tekniği Grove tarafından 1852 yılında, soğuk katod parıltılı boşalması sonucu katodlardaki metal kaplamalarda keşfedilmiştir. 1908'e kadar genellikle bu kaplamaların katot üzerindeki sıcak noktalarındaki belirli bir yoğun bölgeden buharlaştığına inanılmıştır. 1908 ile 1960 arasında, buharlaşmadan çok iyon ışınları

vasıtasıyla tek kristallerin sıçratılma momentum transfer mekanizmasını destekleme eğilimi üzerine deneyler yapılmıştır. Sıçratma yöntemi, 1877’li yıllara kadar aynaları kaplamak için kullanılmıştır. Daha sonra, radyo frekans (RF) sıçratmanın geliştirilmesi, yalıtkanların direk kaplanmasına izin vermiş ve manyetik alanda sıçratmanın geliştirilmesi ise taban malzemeye zarar vermeksizin çok daha yüksek kaplama oranları sağlamıştır. Bu iki teknik sıçratmanın, yüksek kalitede metal, alaşım ve basit inorganik bileşikleri kaplamak için, elektron ışını ve termal buharlaştırma gibi diğer fiziksel buhar kaplama (PVD) yöntemleri ile yarışabilmesine izin vermiştir.

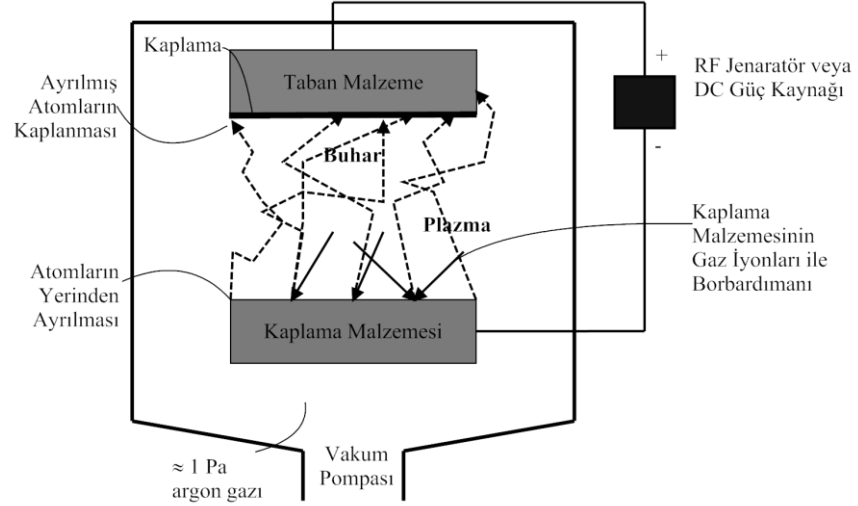
Sıçratma bir momentum transfer prosesidir. Sıçratma tekniğinde, buhar fazının elde edileceği hedef malzeme pozitif gaz iyonları ile bombardımana tutularak, hedef malzeme yüzeyinden atom veya atom grupları kopartılır. Hedef malzeme yüzeyinden kopartılan atom veya atom grupları, oluşan plazma içerisinde buhar fazına geçerler (Holmberg and Matthews 1994; Bunshah 1980). Buhar fazının taban malzeme yüzeyi üzerinde biriktirilmesi neticesinde, sıçratma ile buhar fazının elde edildiği PVD kaplama elde edilmiş olur. Sıçratma işleminde, ortamdaki diğer malzemeler ile reaksiyona girmeyecek asal gaz iyonları kullanılmaktadır. Sıçratma işlemi için yaygın olarak pozitif yüklü argon gazı iyonları kullanılır (Bunshah 1980). İyon kaynağı olarak iyon tabancası ve plazma kullanılmaktadır. Sıçratma işlemi parıltılı boşalma ya da iyon bombardımanı ile yapılabilir. Parıltılı boşalmada hedef (-) yüklüdür. Taban malzeme, hedef önüne sıçratılmış atomları yakalayacak şekilde yerleştirilir. İyon bombardımanlı sıçratma işleminde ise iyon bombardıman kaynağı dışardan bir iyonizasyon kaynağıdır. İyon demetleri, asal ya da reaktif gaz iyonlarından ya da kaplama malzemesinin iyonizasyona uğratılmış atomlarından sağlanabilir. Parıltılı boşaltma sıçratma (glow-discharge sputtering) işleminde bombardıman yapan iyonların enerjileri genellikle 100-1000 eV iken, dışarıdan iyon bombardımanlarında 10-100 keV arasındadır. Sıçratmaya tabii tutulan yani sıçrayan atomların ortalama enerjileri ise 10-40 eV civarındadır. Bu değer bazı durumlarda 100 eV seviyesine kadar çıkabilmektedir (Bhushan and Gupta 1991).

Bir parçacık bir yüzeye çarptığı zaman, o parçacığın enerjisine, çarpma açısına, yüzey atomlarının bağ enerjilerine ve çarpışan parçacıkların kütlelerine bağlı olarak sıçratma prosesi başlar. Sıçratma prosesinde, uygulanan elektriksel potansiyel ile hızlandırılabilirdikleri için, parçacıklar genellikle iyonlardır. Eğer yüzey iyonları çarpmasının kinetik enerjisi yaklaşık 5 eV'dan düşük ise, bu iyonlar ya yüzeyden yansıtılır veya yüzeye absorbe edilir. Bununla birlikte eğer kinetik enerji yüzey atom bağ enerjisini aşar ise, atomlar yeni kafes pozisyonlarına zorlandığından yüzeyde zarar meydana gelir. Tipik olarak 10-30eV iyon kinetik enerji seviyesinde, atomlar yerinden çıkartılabilir veya yüzeyden sıçratılabilir. Bu sıçratılan atomlar ve iyonlar bir taban malzemenin üzerine ince film şeklinde yoğunlaşmaktadırlar.

Sıçratma işlemi genellikle argon gibi ağır asal veya reaktif gazlar kullanılarak yüksek enerjili iyonların hedef malzemesine sıçratılması, hedef malzemesinden atomların sökülüp taban malzeme üzerine yoğunlaşması şeklinde gerçekleşmektedir. Bu süreçte kaplama malzemesi buharlaştırılmaz, onun yerine, atomları bu malzemeden teker teker yerlerinden çıkarmak için iyonize edilmiş argon gazı kullanılır. Bu sistemde, taban malzeme yerinden ayrılan atomların hareket düzleminde, bu atomları yakalayacak bir hedef şeklinde yerleştirilir. Kaplama malzemesinin, taban malzemesine, iyon kaplama tekniğine göre çok daha düşük enerji seviyelerinde ulaşması nedeniyle film ve taban malzemesi arasında farklı sınır hatları oluşur. Atomlar taban malzemeye ulaştığında, çok hızlı bir şekilde yoğunlaşma meydana gelir. Kaplamanın kalitesi bu yoğunlaşma sürecine bağlıdır. Kaplama hızı, argon gaz basıncı ve bias voltajının seçiminin optimizasyonu yapılmadıkça, kaplama gözenekli kristal yapıya sahip olur ve düşük aşınma dayanıklılığı elde edilir.

Sıçratma işleminin karakteristik özellikleri, bunun evrenselleşmesine yol açmıştır. Kaplama malzemesinin kimyasal veya termal yöntemlerden ziyade mekaniksel (momentum değişimi) yöntem ile buhar fazına dönüştürülmesinden dolayı, neredeyse her türlü malzeme bu sistem ile kaplanabilmektedir. Sıçratma yöntemiyle, yüksek sıcaklıklarda ayrıştırılan parçacıklar sıçratılabilir. Ayrıca, kaplama sürecinde parçacık

ısıtma genellikle ihmal edilmektedir. Sıçratma işlemi Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir (Stachowiak and Batchelor 1993).



Şekil 2.1. Sıçratma işleminin şematik gösterimi

Sıçratma kaplama tekniklerinin diğer ince film kaplama yöntemlerine göre bazı ayırteci avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlar :

- Kaynak ve film malzemelerin sınırsız olması (örneğin, metaller, yarı iletkenler, yalıtkanlar, alaşımlar ve bileşikler),
- Maddeden maddeye küçük sıçratma farklılıkları elde edilmesi (sıcaklık ve buharlaştırma hızında değişikliklere rağmen),
- Düşük sıcaklıklarda refraktör malzemelerin kaplanmasının kolaylığı,
- Termal buharlaşmanın ortadan kaldırıldığı durumda kaynaktan damlacık emisyonu,
- Çok tabakalı ve çok bileşenli filmleri kolaylıkla kaplayabilme,
- Filmlerin kalınlığının uniform olması,
- Filmlerin adezyonunun çok yüksek olması,
- Sürecin çevre dostu olması.

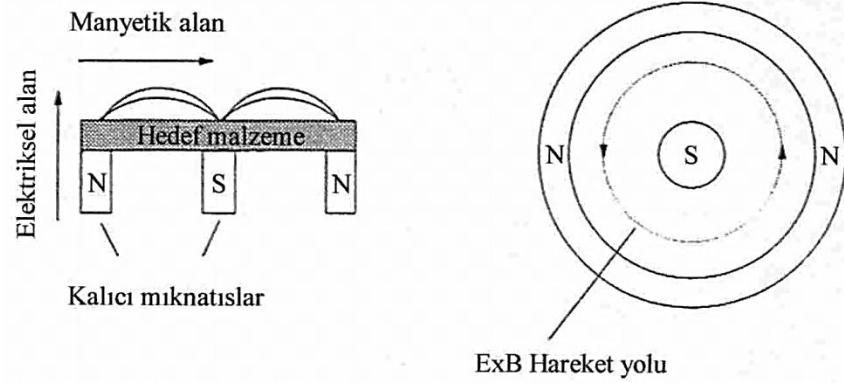
Bununla birlikte sıçratma kaplama teknikleri bazı dezavantajlara da sahiptir. Bu kısıtlar:

- Hedef (kaynak) malzemeler genellikle tabaka yada tüp şeklinde olmalıdır,
- Kaplama hızı düşüktür (tipik olarak 300 nm/dk (3000 Å/dk) dan küçük),
- Vakum ortamı gerektirdiği için kurulum maliyetleri yüksektir,
- Enerji etkinliği düşüktür (ASM Handbook, 1994)

Oksitler, nitrürler, karbürler, sülfürler ve metallerin diğer bileşikler, alaşımlar, oksijen gazı eklenmiş yarıiletkenler, azot, amonyak, metan, hidrokarbonlar ve hidrojen sülfür reaktif sıçratma tekniği ile kaplanabilir. Sıçratma ile bileşikler dahil her türlü malzeme buharlaştırılabilmektedir. Bu açıdan sıçratma yönteminin kullanım alanı geniştir.

Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi

Manyetik alanda sıçratma yöntemi takım kaplama prosesi olarak önceleri başarılı olmamasına rağmen yapılan değişikliklerle en gelişmiş sıçratma sistemi haline gelmiştir. Bu yöntemde su soğutmalı mıknatıs veya elektromıknatıslardan oluşan tutucunun üzerine hedef malzemesi yerleştirilmiştir. Mıknatısın bir kutbunu hedefin merkez eksenini oluşturur. İkinci kutup ise, hedefin kenarlarına yerleştirilen mıknatıslar tarafından halka şeklinde oluşturulur. Mıknatısların bu şekilde düzenlenmesi elektrik ve manyetik alanların hedef üzerinde birbirine dik olmasını sağlar. Ayrıca manyetik alanlar dairesel veya dikdörtgen şeklinde de düzenlenebilirler. Dairesel düzenli manyetik alanlardaki manyetik alanın şekli ve hareket yolu Şekil 2. 2’de gösterilmiştir. Hareket yolunu ifade eden $E \times B$ değerinde, E elektrik alanı, B ise manyetik alanı ifade etmektedir. $E \times B$ hareket yolu hedef yüzeyine paraleldir ve kapalı halka oluşturur. Böylece iyon bombardımanı ile katot yüzeyinden yayılan ikincil elektronlar, bu bölgede özellikle tutularak iyonizasyonun artmasına ve plazmanın daha yoğun olmasına neden olurlar (Kelly 1994; Arnell and Kelly 1997).



Şekil 2.2. Dairesel düzenli manyetik alan

İyonizasyon etkisinin artması ile ana sıçratma sistemlerinden daha düşük çalışma basınçlarında plazma oluşturabilen manyetik alanlar meydana gelir. Çalışma basıncının düşürülmesi ile sıçratılan hedef atomlarının gaz fazındaki saçınması daha az olacağı için taban malzemeye ulaşan tanecik sayısı artar ve böylece büyüme hızları nispeten yüksek (dakikada birkaç mikron) olur. Pratikte büyüme hızını kontrol eden faktörler; hedef malzemesi, taban malzeme-hedef mesafesi, hedef bölgesindeki güç yoğunluğu, hedef alanı ve basınçtır.

Manyetik alanda sıçratma yöntemleri, dengeli ve dengesiz manyetik alanda sıçratma olmak üzere iki genel grup altında toplanır. Bu yöntemler temelde aynı olmasına rağmen, hedef malzeme önünde oluşturulan plazmanın kapanma şeklinde meydana gelen farklılık nedeniyle birbirinden ayrılmaktadır.

Dengeli ve Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma

Dengeli manyetik alanda sıçratma yönteminde plazma hedef metalinin ön kısmında oluşur ve normal çalışma şartlarında hedeften itibaren yaklaşık 60 mm mesafede olan bu bölge plazmanın en yoğun olduğu bölgedir. Taban malzemeler bu yoğun bölge içerisine yerleştirilerek filmin büyümesi esnasında yeterli iyon bombardımanına uğrayabilirler. Böylece filmlerin fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri istenildiği gibi değiştirilebilir. Filmin özelliklerinde meydana gelen değişimler, yüzeye çarpan iyon enerjisi, birikme hızı ve taban malzemede ölçülen iyon akım yoğunluğu ile kolayca

kontrol edilebilir. Ancak taban malzeme plazma bölgesinin dışına yerleştirilirse, burada plazmanın yoğunluğu az olacağından (iyon akım yoğunluğu $1\text{mA}/\text{cm}^2$) filmin mikro yapısını ve özelliklerini etkileyen iyon bombardımanı yetersiz olacaktır (Şekil 2.3a.) (Monaghan and Arnell 1992; Kelly 1994; Arnell and Kelly 1997). Büyütülen filmin enerjistik partiküller tarafından bombardımanın kaçınıldığı dengeli manyetik alanda sıçratma mikro elektronik uygulamaları için geliştirilmiştir (Bunshah 2001). Bu yöntem ile büyük ve karmaşık şekilli parçalar üzerine yoğun ve kaliteli filmler büyütmek zordur. Ancak bu yöntemde taban malzeme fazla ısınmadığından plastikler gibi sıcaklığa hassas malzemeler üzerine kaplama yapmak mümkündür (Monaghan and Arnell 1992; Kelly 1994; Arnell and Kelly 1997).

Dengeli manyetik alanda sıçratma yönteminde filmin büyümesi esnasında taban malzemeye negatif potansiyel uygulanarak iyon bombardımanı artırılabilir. Fakat uygulanan negatif potansiyel büyük olursa film içinde gerilmelerin yüksek olmasına, tane içinde hataların oluşmasına ve düşük adezyona sahip kaplamalar elde edilmesine sebep olur. Bu durum özellikle sert kaplamaların üretilmesinde istenmeyen bir durumdur. Filmin mikro yapısını ve adezyonunu geliştirmek için, düşük negatif potansiyel-yüksek akım yoğunluğu tavsiye edilmektedir. Tamamen yoğun ve sert kaplamalar, düşük negatif potansiyelde $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 'den daha büyük akım yoğunluklarında elde edilebilmiştir. Ancak yinede bu yöntemle çok kaliteli kaplamalar elde etmek mümkün olmamıştır.

İyonizasyonu artırılmış yeni kaplama sistemleri geliştirilerek kaplamaların kalitesini arttırmak hedeflenmiştir. Sıçratma sistemlerinde plazma iyonizasyonunu artırma iki şekilde mümkün olmuştur. Bunlardan birincisi ilave gaz iyonizasyonu, ikincisi ise plazma kapanması (kapalı plazma alanı kullanımı)'dır. İlave gaz iyonizasyonu, sıcak katot elektron emisyon kaynağı veya delik katot ark elektron kaynağı kullanılarak elde edilebilir. Kapalı plazma alanı kullanmak ise, dengesiz manyetik alanlar veya manyetik aynaların kullanımı ile elde edilebilir (Kelly 1994; Musil 1998).

Özellikle sert kaplamalar elde etmek için büyütülen filmlerin enerjistik partiküllerle bombardıman edilmesi gerekmektedir. Bu sebeple taban malzemeye yakın bölgede

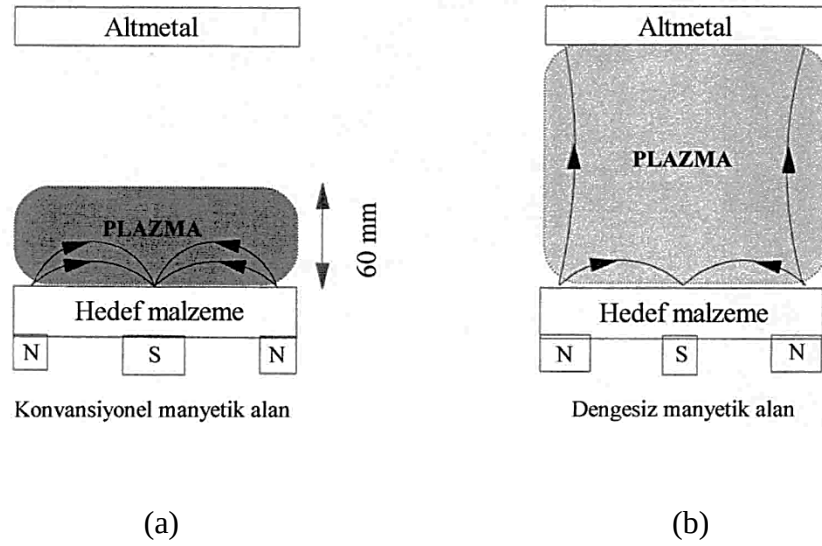
enerjistik parçacıkların bulunması için ikinci bir plazma oluşturulmalıdır. Bu amaçla, ayrı bir iyon tabancası kullanılabileceği gibi, sıçratma katodundaki iç ve dış mıknatıs setleri arasındaki manyetik alanın uygun bir şekilde değiştirilmesi ile plazmanın taban malzemeye kadar genişletilmesi ve böylece pozitif olarak uyarılmış taban malzemenin istenilen iyon bombardımanına maruz kalması yoluna gidilebilir. Bu sistem dengesiz manyetik alanda sıçratma diye adlandırılır (Bunshah 2001).

İlk olarak, Window and Savvides (1986), geleneksel dengeli manyetik alan yönteminde mıknatısların manyetik alan konfigürasyonunu değiştirerek dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemini geliştirmişlerdir. Bu yöntemde manyetik alanın dış mıknatısları, merkezdeki mıknatısa göre daha kuvvetli seçilerek plazmanın manyetik alan çizgilerini takip etmesi ve taban malzemeye kadar yayılması sağlanır (Şekil 2.3b). Bu şekilde manyetik alanın dengesini bozarak, plazmanın hedef ve taban malzeme arasında, manyetik alan yardımıyla kapanması sağlanır. Bu konfigürasyon, sıçratma sırasında üretilen ikincil elektronlardan çoğunun, manyetik alan çizgileri boyunca hedef malzemedan taban malzemeye doğru gitmesini sağlar. Pozitif iyonlar da elektrostatik çekimle elektronları takip eder. Böylece taban malzeme yakınında iyonizasyon gelişir ve taban malzeme yüzeyindeki iyon bombardımanı artar.

Taban malzemeye yüksek iyon akımı gönderebilme ve enerjiyi değiştirebilme yeteneği, dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemini çok yönlü kaplama sistemi haline getirmiştir. Bu yöntemle kaplama parametreleri geniş bir aralıkta değiştirilerek çok kaliteli metal kaplamalar yapılabilir. Ayrıca iletken olmayan taban malzemeler üzerine titanyum oksit, indiyum kalay oksit ve silisyum oksit gibi kaplamalar reaktif sıçratma ile kaplanabilirler (Kelly 1994).

İlave manyetik alan düzenleri kullanılarak büyüyen filmin iyon bombardımanı daha fazla artırılmıştır. Ayrıca taban malzemenin arkasına merkezi kutupla zıt kutuplu mıknatıslar yerleştirilerek, elektromıknatıslar kullanarak veya dış kutupların mukavemetini artırmak için kuvvetli, toprak mıknatıslar kullanarak iyon enerji akımı artırılabilir (Monaghan and Arnell 1992; Kelly *et al.* 1993; Arnell 1993; Sproul 1996;

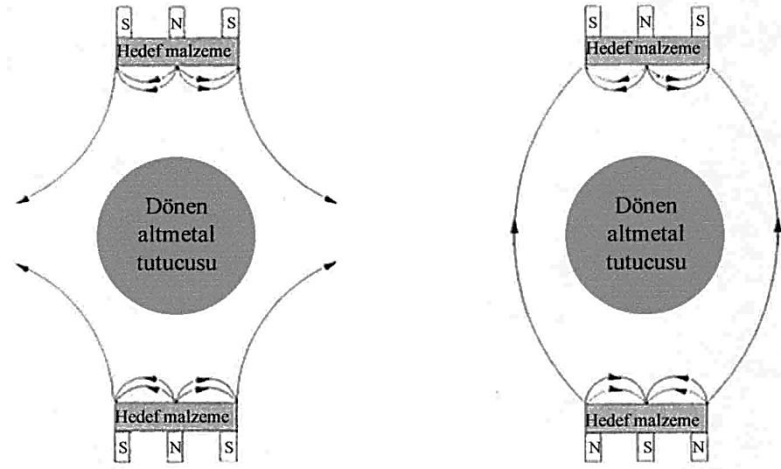
Arnell and Kelly 1997; Musil 1998; Kelly and Arnell 2000). Ancak tek mıknatıs kaynağı kullanılarak karmaşık şekilli parçalar üzerinde üniform kaplama zor olduğu için dairesel birikme odasının duvarlarına birden fazla dikdörtgen mıknatıslar monte edilerek, taban malzemenin mıknatısların arasında kalması böylece kaplamanın homojenliğinin kontrolü sağlanır. Bunun için Teer (1991) tarafından birden fazla manyetik alan sistemi bir araya getirilerek kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma (CFUBMS) yöntemi geliştirilmiştir.



Şekil 2.3. Geleneksel (Dengeli) Magnetron sıçratma (Tip-1) ve Dengesiz magnetron sıçratma (Tip-2)

Kapalı-Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma

Dengesiz magnetronlar sağladıkları faydalara rağmen bu proses ile bir kaynaktan sağlanan karmaşık bileşenli uniform kaplamalar elde etmek zordur. Bu yüzden, bu teknolojiyi ticari olarak kullanmak için çoklu magnetron sistemleri geliştirilmiştir. Çoklu magnetron sistemlerinde, bitişik magnetronlardaki manyetik diziler aynı veya zıt manyetik polarizasyon ile konfigüre edilebilirler. Birinci durumdaki konfigürasyon 'aynalı' olarak, ikinci durumdaki konfigürasyon ise 'kapalı alan' olarak tanımlanır ve her iki durum Şekil 2.4'de gösterilmektedir (Kelly and Arnell 2000).



Şekil 2.4. Çiftli manyetik alan sistemlerinde manyetik alan düzeni (Ayna görüntüsü ve Kapalı alan)

Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi, manyetik alanda sıçratma yöntemleri arasında en pratik ve çok yönlü olanıdır. Bu yöntem, büyük ve karmaşık şekilli taban malzemeler üzerine yüksek büyüme hızlarında kaliteli metal ve alaşım kaplamanın yanı sıra çok katlı tabakalar oluşturmak, oksit, nitrür ve karbür gibi seramik kaplamaların yapılmasını da sağlar.

Bu sistemde iki veya daha fazla manyetik alan vardır. İki tane dengesiz alan, aynı kutuplar karşılıklı (ayna görüntüsü) veya zıt kutuplar karşılıklı (kapalı alan) olacak şekilde yerleştirilerek (Şekil 2.4) çiftli manyetik kapalı alan meydana getirilir. Ayna görüntüsü düzeninde, her iki manyetik alan çizgileri birbirleri ile etkileştiklerinden yana doğru yayılmaktadırlar. Ancak bu düzen çizgileri takip eden ikincil elektronların plazmadan kaçmasına neden olarak taban malzeme bölgesinde plazma yoğunluğunu düşürür ve büyüme sırasında iyon bombardımanı azalır. Kapalı alan düzeninde ise, mıknatıslar arasındaki manyetik alan çizgileri, plazma içindeki elektronlar için kapalı bir tuzak oluşturur. Bu nedenle elektronların dışarı kaçma ihtimali çok az olduğundan, taban malzeme bölgesinde yoğun bir plazma meydana gelir, buda büyüyen filmin uğrayacağı iyon bombardımanını artırır. Bu yöntemde taban malzemeye negatif potansiyel uygulayarak çok kaliteli filmler elde edilebilir. Sistemdeki iyonizasyonla ilgili olarak taban malzemeye uygulanan negatif potansiyel, geleneksel iyon kaplama ile

karşılaştırıldığında çok düşüktür (yaklaşık -50 V) (Kelly *et al.* 1993; Kelly 1994; Sproul 1996; Arnell and Kelly 1997).

Doğru Akım Manyetik Alanda Sıçratma

Magnetronu kullanmanın en basit ve en ucuz yolu bir doğru akım (DC) güç sağlayıcı kullanmaktır. Günümüzde sıçratma kaplama için ark basma ünitesini de içeren özel güç kaynakları geliştirilmiştir. Sıçratma yöntemi ile kaplamalarda sıklıkla arklar oluşur. Arklar düşük voltaj ve yüksek akım deşarjları olarak karakterize edilirler. Elektrik devresi deşarj voltajında güçlü bir düşme ve/veya deşarj akımında güçlü bir artış algıladığı zaman elektronları düzenlemek, şarjı azaltmak ve gelişmekte olan arkı önlemek için küçük periyotlarla (genellikle birkaç mikro saniye) enerjiyi kapatır. Ark oluşumu hedefte yerel ergimelere neden olarak çok ciddi hasarlara sebep olabilir. Ayrıca nerdeyse güç kaynağını tahrip eder ve mevcut olan partiküller ve/veya küçük boşluklardan dolayı kaplama filminin kalitesi düşer. Nitrürler, oksitler, karbürler gibi geniş yelpazede ince filmlerin geliştirilmesinde reaktif doğru akım sıçratma popüler bir teknik olmuştur. Bu tekniği kullanarak alaşımlı filmlerin mikro yapısı ve kompozisyonu kontrol edilebilir. Bununla birlikte, metal hedeflerin sıçratılması sırasında reaktif ortamda bulunan reaktif gazlar hedef ile etkileşime girerler ve hedef yüzeyinde bileşim oluştururlar. Bu bileşik oluşumu hedefin gerisinde de oluşabilir. Eğer hedef yüzeyinde oluşan bileşimin direnci yüksekse sıçratma için gerekli güç yeterli olmaz. Son yıllarda, alternatif yollar aranarak sıçratma yöntemiyle kaplanan filmlerin adezyonunu yükseltmek, yüksek büyüme oranlarında uniform ve yoğun nitrür ve oksit kaplamalar oluşturmak için darbeli sıçratma kaynakları geliştirilmiş ve ayrıca kaplama esnasında taban malzemeye negatif gerilim uygulanmaktadır (Barshilia and Rajam 2006; Barshilia and Rajam 2008).

Darbeli-Doğru Akım Manyetik Alanda Sıçratma

Darbeli-doğru akım manyetik alanda sıçratma teknolojisi 1990'larda özellikle yalıtkan malzemelerin kaplanması için geliştirilmiştir. Bu yöntem, radio frekanslı (RF) manyetik

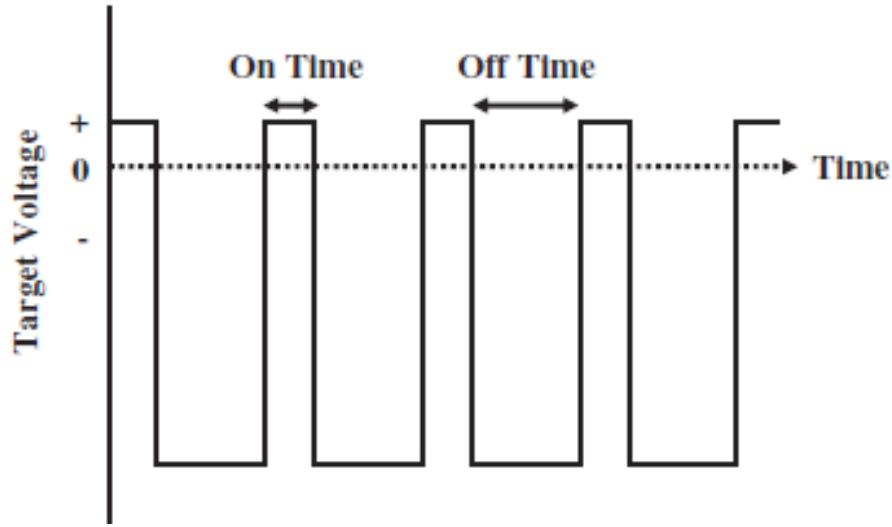
alanda sıçratmaya göre daha yüksek kaplama oranı ve düşük maliyete sahiptir (Yeh *et al.* 2008). Bu teknik film yüzeyinde şarj birikiminden kaynaklanan ark oluşumlarını azaltmaktadır. Sonuç olarak filmin bozulmasını önler ve kaplama prosesinin kararlı olmasını sağlar (Henderson *et al.* 2003; Barshilia and Rajam 2006; Lin *et al.* 2007; Barshilia and Rajam 2008; Yeh *et al.* 2008; Lin *et al.* 2008; Martin 2010). Bu yöntem üç avantaj ortaya koymaktadır; daha iyi homojen sıcaklık, yüksek bombardıman iyonu akışı ve kaplama atomları ve yüksek enerjili bombardıman iyonları. Bu avantajlarından dolayı metal elektrotlar, iletken malzemeler, geçiş elementleri oksitleri ve nitrür filmler gibi iletken malzemelerin kaplanmasında yaygın olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Yeh *et al.* 2008).

Darbeli-doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemi, RF manyetik alanda sıçratmanın aksine, uygulamaya bağlı olarak 50-250 kHz gibi düşük frekans değerlerine sahiptir. Deşarj voltajı genellikle yüksek negatif voltaj ile düşük pozitif voltaj döngüleri arasındadır. Döngüde negatif voltaj katodu iyon bombardımanına tutar yani sıçratma işlevini görür. Düşük pozitif voltaj ise elektronları çekerek şarj oluşmasını engeller. Elektronların yüksek hareket özelliklerinden dolayı döngünün bu bölümü toplam döngü süresine göre kısa sürmektedir. Alternatif bir yaklaşım olarak da, çift magnetron sıçratma gibi iki magnetron kaynağı kullanarak hedefler arasında negatif ve pozitif voltajı ayarlamaktır (Martin 2010).

İnce filmler kaplamak için hem tek kutuplu hem de çift kutuplu darbeli-doğru akım jeneratörleri kullanılmıştır ve bununla birlikte çift kutuplu darbeli-doğru akım jeneratörleri reaktif sıçratmada metal hedeflerin yalıtkan oksit kaplamasının engellemesinde büyük başarı sağlamışlardır. Çift kutuplu doğru akım darbeli jeneratörler hem simetrik hem de asimetrik olabilirler. Birinci durumda, darbe yüksekliği negatif ve pozitif yönlerde eşittir, ikinci durumda ise negatif darbe yüksekliği pozitif darbe yüksekliğine göre daha büyüktür. Dahası, açık ve kapalı durumlarda darbeler değişiklik gösterebilmektedir. Hedef voltajının polaritesi negatiften pozitive periyodik olarak değiştiği asimetrik çift kutuplu darbeli-doğru akım jeneratörü nitrürler ve oksitler için idealdir. Bu jeneratörde anlık olarak pozitif darbe negatif darbeye göre

genellikle yüksektir. Asimetrik çift kutuplu DC jeneratör kısa periyotlarla (2-3 μ s) (Şekil 2.5) hedefe düzenli olarak pozitif bias uygulayarak ark oluşumunu engeller. Pozitif bias (yaklaşık 30-40 V) yalıtkan malzemelerde şarj oluşumunu sağlar. Negatif bias periyodu boyunca yüksek sayıda sıçratma iyonları ekstra şarj olarak çekilir, ‘tercihen’ malzemenin ‘zehirlenmesi’ önlenir. Hedefin zehirlenmesine ek olarak yalıtkanların reaktif sıçratmasında plazmada oluşan elektrik şarjlarından dolayı kaplama duvarının iç kısmının iletken olmayan malzemeye kaplanmasına neden olabilir. Bu şarjlar mini veya mikro arklar oluşturarak hedeften kaldırılan malzemenin düzensiz şekilsiz olmasına neden olur. Bu partiküller film üzerinde birikerek kaplamanın kalitesini ve üniformluğunu düşürür. Bu iki olay sıçratma metodunda sert ve yoğun film oluşturmak için dikkat edilmesi gereken durumları işaret eder; bunlar adezyon ve partikül birleşmesini azaltmaktır. İyi adezyon taban malzemenin iyi hazırlanması, dağlanması ve uygun ara tabaka kullanımıyla mümkündür. Partikül birleşmesi sert kaplamanın performansını önemli derecede etkilemektedir. Bu partiküllerin varlığı yataklama yüzeylerinde, kalıp yüzeylerinde ve korozif ortamlarda kabul edilmez bir durumdur. Bu partiküllerin oluşumundaki temel etkenler kaplama duvarlarında bulunan soğuk yüzeylerin kaplanması ve katot arklarıdır. Birinci durumunu önlemenin yolu kaplama duvarlarını düzenli olarak temizlemektir. Buna karşın ikinci durum daha ciddi bir problemdir ki sıçratma güç kaynağını ve katodu iyi tasarlamak gerekir. Sıçratma için darbeli-doğru akım jeneratör kullanımı partikül birleşimini minimize etmekte ve uniform bir kaplama elde edilmesinde çözümlerden birisi olmaktadır (Barshilia and Rajam 2006; Barshilia and Rajam 2008).

Enerjisi artırılmış ince film kaplamaların kapsam ve önemi son yıllarda çokça çalışılmış ve genişletilmiş, iyon/atomların enerjisini kullanarak taban malzeme yüzeyine biriktirilmesiyle ince filmlerin yapısının ve özelliklerinin tamamen modifiye edilebileceğinin farkına varılmıştır. Film kaplama süresince büyük miktarlarda yüksek enerjiye sahip iyon ve atomların taban malzemeye biriktirilmesi geniş yelpazede etki etmektedir. Gelişmiş iyon enerjisi ve iyon bombardımanı film büyürken yüzeyde çarpışma dizisini geliştirir, diğer atomlara enerji transferi yapabilir ve yüzey atomlarına yüzeyde hareket etmesini sağlayarak enerji yönünden uygun bölgeler bulabilir.



Şekil 2.5. Asimetrik çift kutuplu darbeli DC güç kaynağı

İyon bombardımanının artması yeniden sıçratmayı sağlar ve yüzey atomlarının ileri sıçratılması gölge etkisi nedeniyle doğal olarak kolonsal yapıda bulunabilecek boşlukların doldurulmasını ve dolayısıyla filmin yoğunluğunun artmasını sağlar. Buna ek olarak, büyüyen filmin iyonlar tarafından bombardımanı tane büyümesini kısıtlar, çekirdeklenme durumunu artırır ve nano kristal yapının oluşumuna izin verir. Yüzey atomlarının hareketinin fazla olması ve difüzyonu boşlukları doldurarak filmin yüzey pürüzlülüğünü azaltır. Genel olarak, sıçratılan atomlar sert kaplamalarda bası kalıntı gerilmelere neden olurlar. Bu gerilmeler pozitif etki olarak sertliği artırmakta, negatif etki olarak ise film kalınlığı arttıkça film ayrılmalara neden olabilmektedir. Enerjitik iyonlar bombardıman süresince taban malzemedan gelen bazı metal atomlarına çarpar veya taban malzemenin kafes yapısına angstrom seviyesinde nüfuz ederek taban malzemeyi temizler ve ısıtır. Bu bombardıman kusurlara ve taban malzemede atomik seviyede pürüzlülüğe sebep olur ve bu pürüzlülüğün kaplamanın adezyonunun gelişiminden sorumlu olduğuna inanılır. Dahası, tanelerin kristalografik oryantasyonlarıda bombardıman edilen iyonların akışından ve enerjisinden etkilenir. Manyetik alanda sıçratmadaki enerjitik bombardıman negatif gerilim uygulanan taban malzemedan gelen gaz iyonlarının akışından, sıçratılan atomların enerjisinden veya yüksek hedef gücü kullanıldığında enerjik nötronlardan gelebilmektedir. Geleneksel doğru akım (dc) manyetik alanda sıçratmada eşik enerji değeri 10 eV civarındadır.

Doğru akım (dc) manyetik alanda sıçratmada iyon enerjisini ve iyon bombardımanını artırmanın yolu taban malzemeye negatif gerilim uygulayarak kaplama süresince büyüyen filmin plazmadaki iyonlar tarafından bombardıman edilmesini sağlamaktır. Birçok araştırma göstermiştir ki taban malzemeye negatif gerilim uygulamak film büyütülmesinde, mikro yapıda ve filmin özelliklerinde çok önemli bir role sahiptir (Lin *et al.* 2008).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, TiTaBN kaplamaların; yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin araştırılması için taban malzeme olarak AISI D2 (DIN X155 CrVMo 12 1, DIN 1.2379) soğuk iş takım çeliği, ayrıca yapısal analizlerinde cam levha taban malzemeler kullanılmıştır. D2 takım çeliği genellikle merdane, kasnak ve hadde silindiri gibi yuvarlanan yatak elemanlarında, matkap ve zımbalarda, kesme, bükme, şekil verme, kalıplama, düzeltme yapan makinelerde ve kesme bıçaklarında (örneğin kağıt kesme) kullanılan aşınmaya karşı dirençli yüksek karbonlu soğuk iş takım çeliğidir.

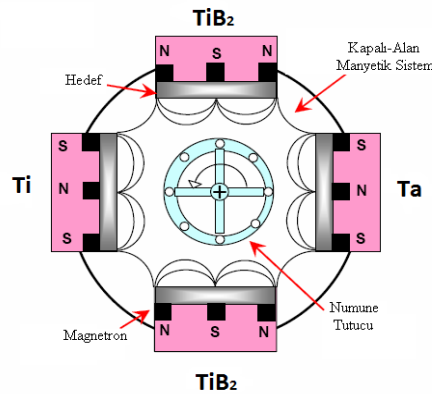
Çizelge 3.1’de D2 soğuk iş takım çeliğinin kimyasal bileşimi verilmiştir. D2 taban malzemeler, kalın taneli zımparadan ince taneli zımparaya doğru sırasıyla 220, 400, 600, 800 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile kaba parlatma işlemine, daha sonra $Ra \leq 0.05$ μm pürüzlülük değerine ulaşıncaya kadar $0.05 \mu m$ tane boyutundaki α -alümina ile ince parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik yüzey hazırlama işleminden sonra parlatılan taban malzemeler etanol ile ultrasonik olarak temizlendikten sonra kurulanıp, %5 nital çözeltisi içerisinde 15 sn süreyle dağlanmıştır.

Çizelge 3.1. D2 soğuk iş çeliğinin (at.%) kimyasal bileşimi

Taban Malzeme	C	Mn	Cr	Si	Mo	V	Fe
D2	1.55	0.4	11.8	0.3	0.8	0.8	Kalan

3.2. Kaplama

Kaplama işlemi Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilen, Teer Coating Ltd. (Teer UK Patent 1991) tarafından üretilmiş Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma (CFUBMS) sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama için iki TiB_2 hedef, bir Ta hedef ve bir Ti hedef kullanılmıştır. TiTaBN filmler Taguchi L_9 (3^4) deney tasarımı kullanılarak kaplanmıştır. Taguchi yöntemi kullanılarak bir deney serisi oluşturulmuştur. Bu yöntemde, sınırlı sayıda deneyden elde edilen bilgi miktarının optimize edilmesi için tasarlanmış ufak faktöriyel seriler kullanılır ve oldukça etkili bir tekniktir. Deneysel verilerin sistematik bir şekilde değiştirilmesine olanak sağlayan standart diziler mevcuttur. Bu tasarıma göre, her bir şarta ait sonuçlar, sertlik veya bileşim gibi kaplamaya ait ölçülebilir bir özellik veya karakteristiğinin bir bağımlı değişkeni olarak tanımlanması ile değerlendirilir (Kelly and Arnell 1999). TiTaBN filmler büyütülmeden önce taban malzeme yüzeyinde bulunabilecek kirlilikleri gidermek amacıyla iyon temizleme işlemi için argon soy gazı kullanılarak taban malzeme yüzeyleri 30 dk temizlenmiştir. Taban malzeme üzerine daha iyi temas sağlamak, film-taban malzeme ara yüzeyinde oluşacak artık gerilmeleri azaltmak ve daha iyi adezyon sağlamak, yük taşıma kapasitesini ve oksidasyon direncini artırmak (Pan *et al.* 1998) amacıyla 5 dk Ti aratabakası kaplanmış ve daha sonra 70 dk sırayla TiB_2 , TiBN ve son olarak TiTaBN kaplama yapılmıştır. Kaplama parametreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Teer CFUBMS sistemi

Çizelge 3.2. Kaplama Parametreleri

Değişken Parametreler	Seviyeler		
	1	2	3
Taban Malzeme Negatif Gerilimi (-V)	50	75	100
Çalışma Basıncı (mTorr)	2	2.5	3
Azot Akış Oranı (%)	2.5	5	7.5
Frekans (kHz)	100	150	200

Hedefler ve Akımlar (A)				
Kompozit-Graded Tabaka	TiB ₂	Ta	TiB ₂	Ti
Ti	0.1	0.1	0.1	5
TiB ₂	5	0.1	5	0.25
TiBN	5	0.1	5	0.25
TiTaBN	5	2.5	5	1

Kaplama No	Taban Malzeme Negatif Gerilimi (-V)	Çalışma Basıncı (mTorr)	Azot Akış Oranı (%)	Frekans (kHz)
R1	50	2	2.5+2.5	100
R2	50	2.5	5+5	150
R3	50	3	7.5+7.5	200
R4	75	2	5+5	200
R5	75	2.5	7.5+7.5	100
R6	75	3	2.5+2.5	150
R7	100	2	7.5+7.5	150
R8	100	2.5	2.5+2.5	200
R9	100	3	5+5	100

*T=2 μ s

*TiBN filmler için azot akış oranı at.%2.5, at.%5 ve at.%7.5, TiTaBN kaplamalar için azot akış oranı at.%5, at.%10 ve at.%15

3.3. SEM, EDS, XRD ve XPS Analizleri

Silikon taban malzemeler üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin mikroyapısı incelemek ve kalınlığını tesbit etmek için Zeiss-EVO 40 (Şekil 3.2a) marka SEM (taramalı elektron mikroskobu), yapı içerisinde bulunan elementlerin yüzde miktarlarının tespiti için Zeiss-EVO LS10 (Şekil 3.2b) marka SEM-EDS ve D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmler üzerinde yapılan adezyon, aşınma, korozyon, tribokorozyon deneyleri sonucu elde edilen çizik, aşınma izleri, yüzey ve pin görüntülerinin tesbiti için Jeol 6400-SEM (Şekil 3.2c) kullanılmıştır.



(a)



(b)



(c)

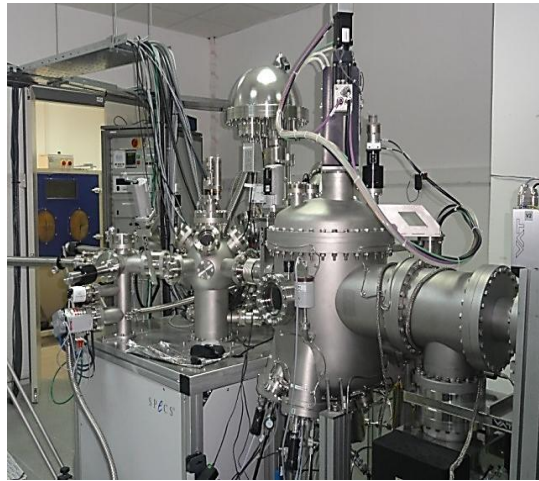
Şekil 3.2. Taramalı elektron mikroskopları

D2 taban malzemeler üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerinin XRD ölçümleri (X ışını kırınım ölçer, Şekil 3.3) $\lambda=1.5405\text{\AA}$ dalga boyunda CuK α radyasyon kaynaklı Rigaku-2200D/Max geniş aralıklı difraktometre cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm değerleri, $2\theta= 3-110^\circ$ tarama açısında ve 2.0°dak^{-1} tarama hızında elde edilmiştir. XRD sonuçları JCPDS (Joint Committee on powder Diffraction Standarts) pik dosyaları kullanılarak mukayese edilmiştir.



Şekil 3.3. X-ışını kırınım ölçer

TiTaBN filmlerin kimyasal bağ enerjilerini belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

3.4. Mikrosertlik Deneyi

D2 taban malzemeler üzerine büyütülen TiTaBN kompozit filmlerin mikro sertlik ölçümleri için Şekil 3.5’de gösterilen Buehler Micromet 2001 mikrosertlik cihazı kullanılmıştır. 136° tepe açılı Vickers elmas kare piramit uç ile 10 gf’lık bir yükte 10 s süreyle film yüzeyine statik yük uygulanarak yüzeyde deformasyon izleri oluşturulmuş ve meydana gelen izler, optik mikroskop ve bir CCD kamera ile izlenmiştir. Oluşan izin köşegen uzunluklarının ortalaması alınıp $HV=1.854*(P/D^2)$ (HV; Vickers Sertliği, P; Yük, D; Köşegen uzunluklarının ortalaması) formülünde yerine konularak kaplama sertliği Vickers cinsinden hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Mikrosertlik Cihazı

3.5. Çizik (Adezyon) Deneyi

TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için CSM Instruments tarafından üretilen Revetester çizme test cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.6). Adezyon; uç yarıçapı 200 µm olan koni elmas Rockwell-C tip batıcı uç kullanılarak 10 mm/dk kayma hızında ve 100 N/dk’a kadar artan yük altında ölçülmüştür.



Şekil 3.6. Çizik Test Cihazı

3.6. Aşınma Deneyleri

D2 taban malzemeler üzerine kaplanmış TiTaBN kaplamaların tribolojik özelliklerini belirlemek için Teer-POD-2 pin-on-disk aşınma cihazı kullanılmıştır. Bilgisayar kontrollü pin-on-disk cihazı Şekil 3.7’de gösterilmiştir. TiTaBN filmler; sürtünme ve aşınma özelliklerini belirlemek için filmler bağlı nemi yaklaşık 50 ± 5 olan nemli hava, oda sıcaklığındaki kuru azot (N_2), 120 ml saf su ve 120 ml Castrol Magnetec 10W/40 motor yağı olmak üzere 4 farklı atmosfer ortamında tribotest deneylerine tabi tutulmuştur. Aşınma deneyleri kayma kontağında 5 mm çapındaki tungsten karbür-kobalt (WC-%6Co) kürelerle, 95 mm/s kayma hızında 2 N’luk yük altında yapılmıştır. Sürtünme ve aşınma deney parametreleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

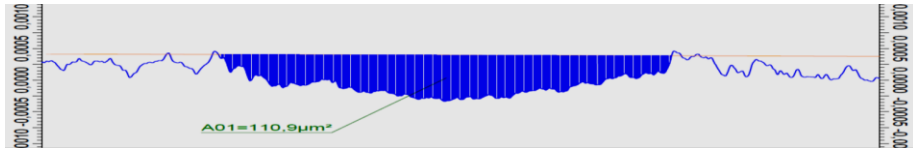
Çizelge 3.3. Aşınma test şartları

Test Şartları	
Uygulanan Yük (N)	2
Hız (mm/s)	95
Kontak şartları	Nemli Hava, Kuru Azot, Saf Su, Yağ
Nem oranı (%RH)	45–55
Süre (s)	1800
Kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a , μm)	0.06-0.08
Pin çapı (WC-%6Co) (mm)	5



Şekil 3.7. Teer-POD-2 pin-on-disk aşınma cihazı

Aşınma deneyi sonrasında, Mahr Yüzey Profilometre kullanılarak aşınma izinin çevresinden 8 adet Şekil 3.8'deki gibi aşınma profili elde edilmiştir. Aşınma profilinin iz boyunca kesitte aynı olduğu varsayılarak çevreden alınan profillerin ortalaması alınarak aşınma hacmi hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. Tribo-test sonrası aşınmış bölge yüzey profili

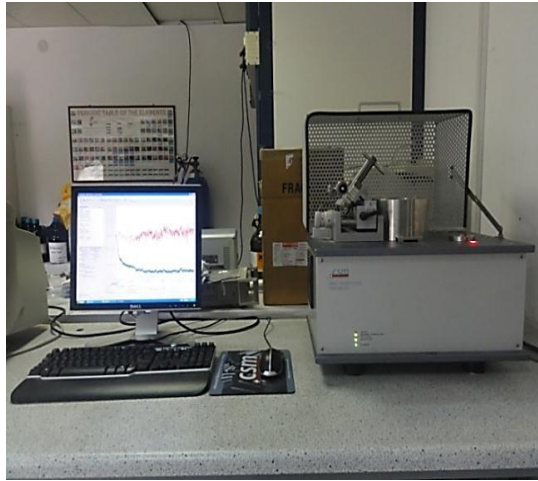
Şekil 3.8'de gösterildiği gibi aşınmış alan, aşınma mesafesi ile çarpılarak aşınma hacmi belirlenmiş ve kaplamanın aşınma oranı aşağıdaki eşitlikler vasıtasıyla belirlenmiştir.

$$\text{Kaplamanın Aşınma Oranı} = \frac{\text{Aşınan hacim}}{(\text{Uygulanan yük} \times \text{Aşınma mesafesi})}$$

$$\text{Aşınma Mesafesi} = \text{Aşınma izinin çevresi} \times \text{Dönme devri} \times \text{Aşınma zamanı}$$

3.7. Yüksek Sıcaklık Aşınma Deneyi

D2 taban malzemeler üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin yüksek sıcaklıkta (450°C) sürtünme ve aşınma özelliklerini belirlemek için CSM aşınma test cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.9). Bütün deneyler kayma kontağında 6mm çapındaki alümina (Al_2O_3) pinler ile 3cm/s kayma hızında ve 2 N yük altında yapılmıştır. Yüksek sıcaklık aşınma test şartları Çizelge 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.9. CSM yüksek sıcaklık tribo-test cihazı

Çizelge 3.4. Yüksek sıcaklık aşınma test şartları

Test Şartları	
Uygulanan Yük (N)	2
Hız (cm/s)	3
Kontak şartı	450°C
Nem oranı (%RH)	55
Aşınma mesafesi (m)	50
Kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_a , μm)	0.06-0.08
Pin çapı (Al_2O_3) (mm)	6

3.8. Korozyon Deneyi

D2 takım çeliğinin ve TiTaBN filmlerin elektrokimyasal davranışını belirlemek için korozyon deneyleri %3.5 NaCl çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneyleri normal atmosfer şartlarında Şekil 3.10'da gösterilen AMETEK PAR VersaSTAT3 Potansiyostat/Galvanostat test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Polarizasyon ölçümleri için Ag/AgCl referans elektrot (RE) olarak, platin tel karşıt elektrot (CE) olarak ve deney numunesi çalışma elektrotu (WE) olarak kullanılmıştır. Numune tuzlu su çözeltisi içinde açık devre potansiyeline erişinceye kadar yaklaşık 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra numuneler -1000/1000 mV potansiyel aralığında 6 mV/sn'lik tarama hızında potansiyodinamik olarak polarize edilmiştir.

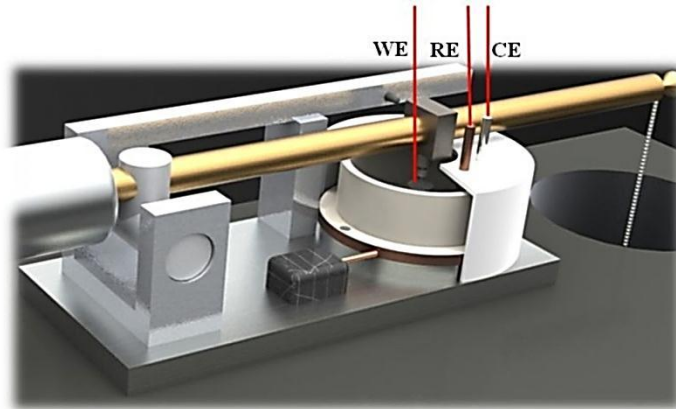
Polarizasyondan sonra numunelerin yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Korozyon test sonuçları polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve korozyon akım yoğunluğu (İ_{kor}) değerleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Korozyon potansiyeli (E_{kor}), en küçük akım yoğunluğuna karşılık gelen gerilim değeridir. Korozyon akım yoğunluğu (İ_{kor}) ise pozitif ve negatif yönlerde 250 mV tarama yapılarak elde edilen Tafel extrapolasyonu ile belirlenir. Sonuç olarak, hem anodik hem de katodik bölümleri içeren polarizasyon eğrileri elde edilir, anodik ve katodik eğrilerin doğrusal kısımlarından çizilen iki teğetin kesişim noktası İ_{kor} olarak tanımlanır.



Şekil 3.10. Korozyon Test Cihazı

3.9. Tribokorozyon Deneyi

D2 takım çeliği ve TiTaBN filmlerin tribokorozyon deneyleri Teer-POD-2 pin-on-disk aşınma cihazına uygun olarak dizayn edilen, polimer malzemeden üretilen bir korozyon hücresi içerisinde yapılmıştır. Yüzeylerin elektrokimyasal davranışlarını kontrol etmek için AMETEK PAR VersaSTAT3 Potansiyostat kullanılmıştır. Tribokorozyon testlerinde yüksek sertliğe, yüksek aşınma direncine sahip, kimyasal reaksiyona girmemesi ve yalıtkan olması nedeniyle karşı elaman olarak 5mm çapında Al_2O_3 bilye kullanılmıştır (Kumar 2010). Tüm tribokorozyon deneyleri oda sıcaklığında, 2N'luk sabit yük altında ve %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal bir hücre ile modifiye edilen Teer-POD-2 pin on disk aşınma cihazının şematik bir gösterimi Şekil 3.11'de ve tribokorozyon deneyleri sırasında kullanılan parametreler Çizelge 3.5'de verilmiştir. Tribokorozyon hücresi içinde numune (D2 ve TiTaBN kaplanmış numuneler) çalışma elektrotu (WE), Ag/AgCl çubuk referans elektrotu (RE) ve platin çubuk ise karşıt elektrot (CE) olmak üzere üç elektrot kullanılmıştır. Numuneler yük uygulanmadan 10 dakika açık devre potansiyeli (OCP) değerine ulaşmaya kadar korozyon hücresi içerisinde bekletilmiştir. Kararlı OCP değerine erişildikten sonra 10 dakikalık tribokorozyon test süresi içerisinde belirlenen sürtünme şartları altında deneyler gerçekleştirilmiş ve bu sürenin sonunda yük kaldırılarak başlangıçtaki OCP değerine ulaşmaya kadar 10 dakika deneye devam edilmiştir. Tribokorozyon deneyleri sonunda Potansiyel-Zaman grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 3.11. Tribokorozyon sistemi

Çizelge 3.5. Tribokorozyon test parametreleri

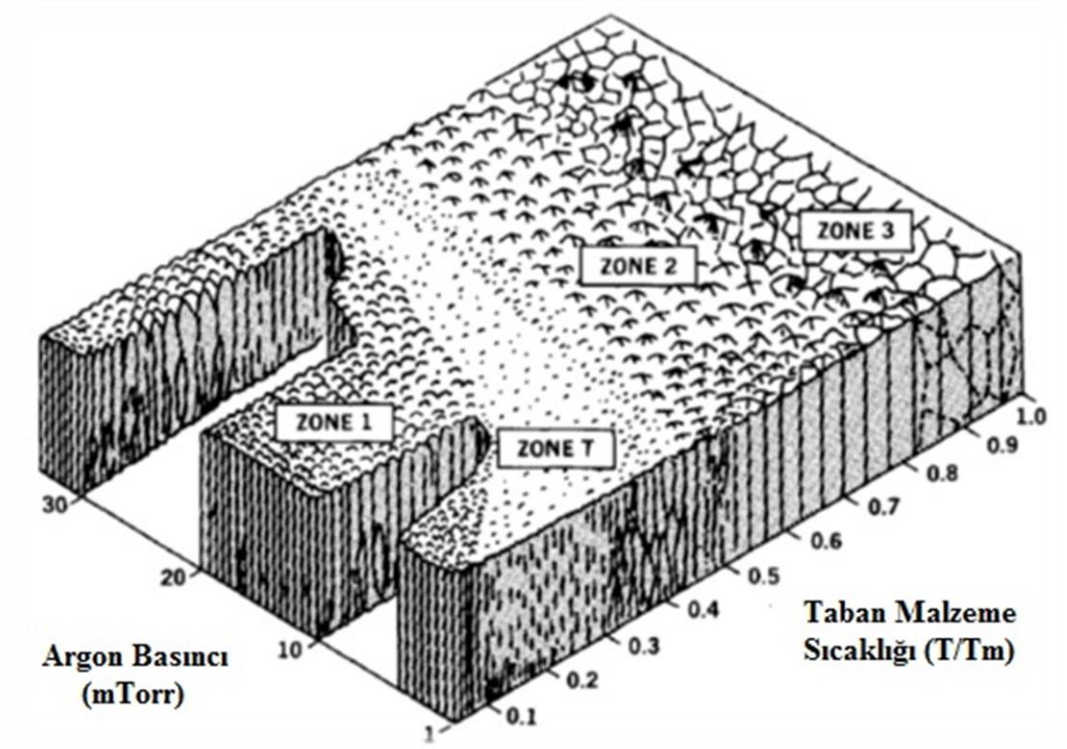
Parametreler	Deney Şartları
Çözelti	%3.5 NaCl
Yük (N)	2
Pin çapı (mm)	5
Pin malzemesi	Al ₂ O ₃
Hız (cm/dk)	100
İz çapı (mm)	5
Süre (sn)	1800

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

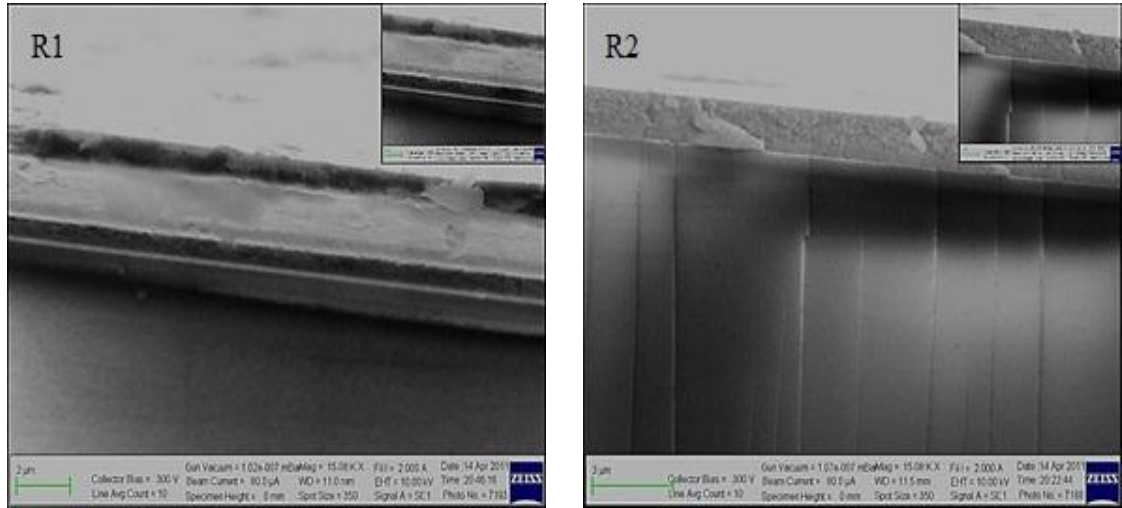
4.1. Mikroyapı Test Sonuçları

Bu çalışmada Taguchi $L_9 (3^4)$ deney tasarımı kullanılarak farklı proses parametrelerinde TiTaBN filmler; darbeli-doğru akım (pulsed-dc) kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile kaplanmıştır. 9 farklı proses parametresinde kaplanan TiTaBN filmlerin kırılma yüzeylerinden elde edilen kaplama kalınlıklarının SEM görüntüleri Şekil 4.2’de ve kaplama kalınlık değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. SEM görüntülerine göre en yüksek kaplama kalınlığı R8’de $3.6 \mu\text{m}$, en düşük kaplama kalınlığı R2’de $1.5 \mu\text{m}$ olarak elde edilmiştir. R1, R2 ve R6 kaplama parametrelerinde elde edilen filmlerin yoğun bir yapı sergilerken, R3, R4, R5, R7, R8 ve R9 kaplama parametrelerinde elde edilen filmlerin hem yoğun hem de kolonsal bir yapı sergilediği görülmüştür.

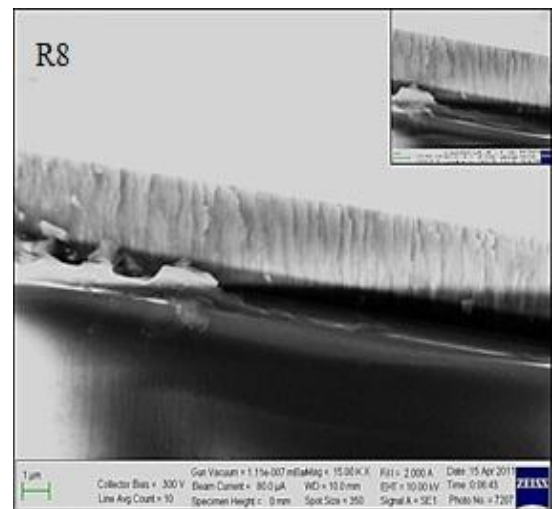
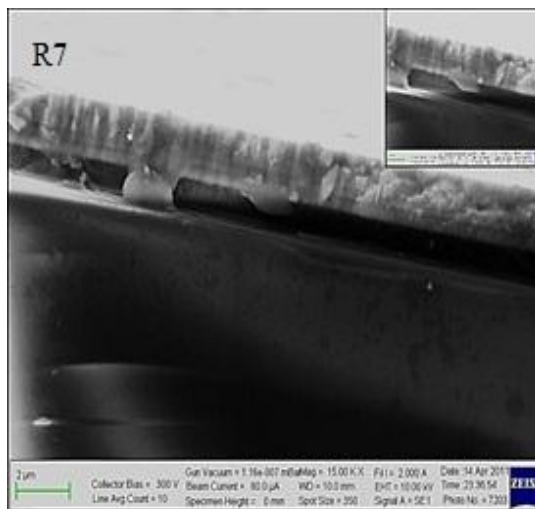
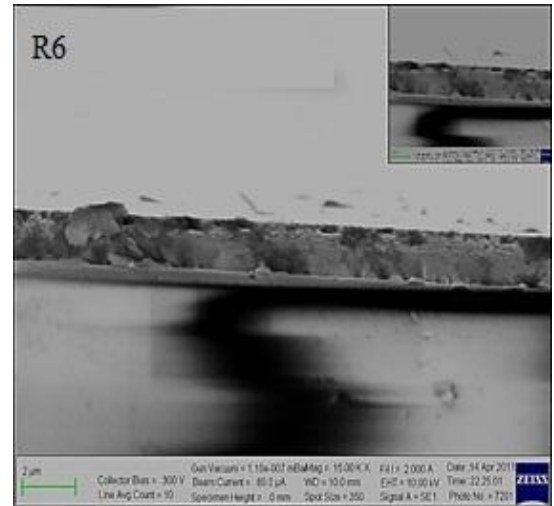
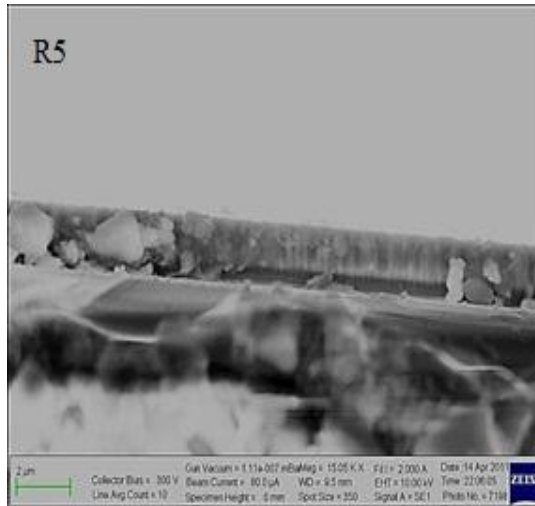
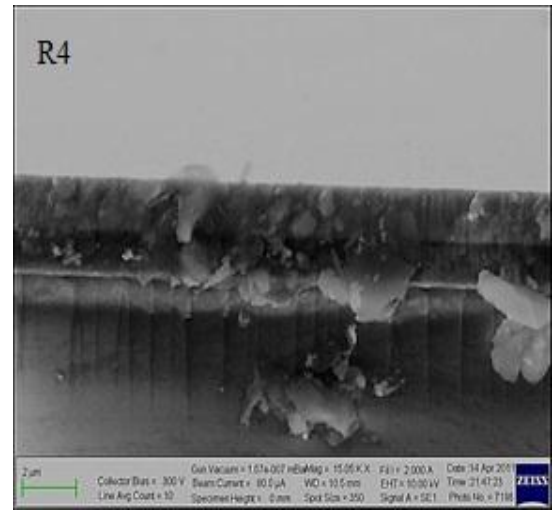
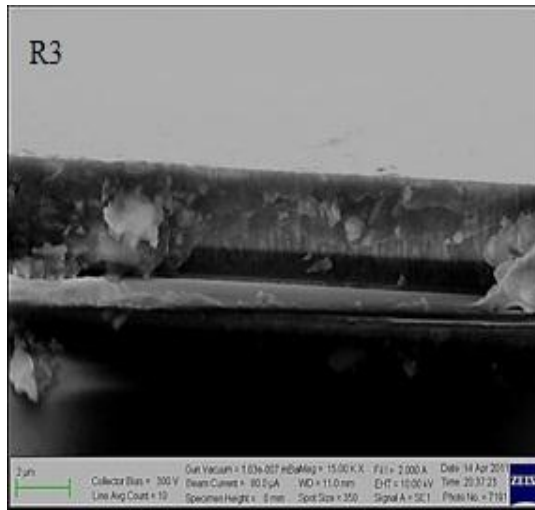
Yapı zone modelleri, bir veya birden çok kaplama parametresi bakımından fiziksel buhar kaplamaların yapısını uygun/kolay bir şekilde tanımlamak için kullanılmaktadır. İlk model Movchan and Demchishin (1969) tarafından üretilmiş, daha sonra Thornton (1974) tarafından geliştirilmiştir. Geliştirilen bu modelde kaplamanın enerjisine bağlı olarak üç temel yapı tipi belirlenmiştir. Düşük enerjili (Zone 1) kaplamalar boşluklar veya gözeneklerle ayrılmış bir dizi kolonları içerir, bu sebeple bu bölgeyi tanımlamak için “gözenekli kolonsal” terimi kullanılır. Daha yüksek enerjili (Zone 2) yapılar “yoğun kolonsal” olarak tanımlanır. Bu durumda yapı kolonsal bir durumdadır fakat kolonlar arasında boşluklar bulunmamaktadır. Sonuç olarak yine yüksek enerji seviyelerinde (Zone 3) kaplama tane yapısı ile eş eksenli tamamen yoğun yapıdadır (Şekil 4.1). Buna göre yapılan çalışma sonucu R1 (2 mTorr), R2 (2.5 mTorr) ve R6 (3 mTorr) kaplama parametrelerinde elde edilen filmler Thornton’un Zone 3 (tamamen yoğun) modelinde büyürken, R3(3 mTorr), R4(2 mTorr), R5(2.5 mTorr), R7(2 mTorr), R8(2.5 mTorr) ve R9(3 mTorr) kaplama parametrelerinde elde edilen filmler ise Zone 2 (yoğun kolonsal) modelinde büyümüştür.



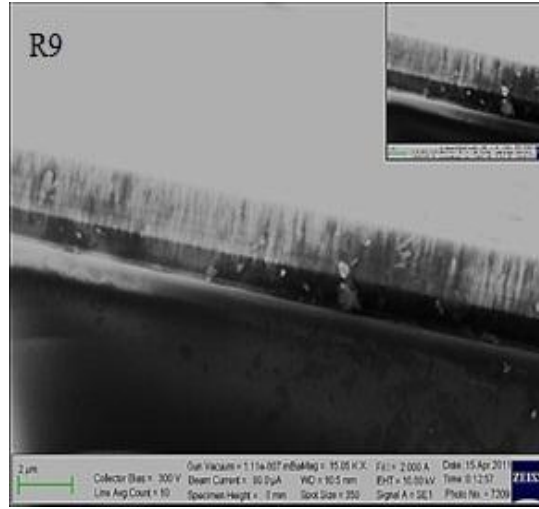
Şekil 4.1. Thornton'un yapı-zone modeli



Şekil 4.2. TiTaBN filmlerin kırılma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri



Şekil 4.2. (devam)

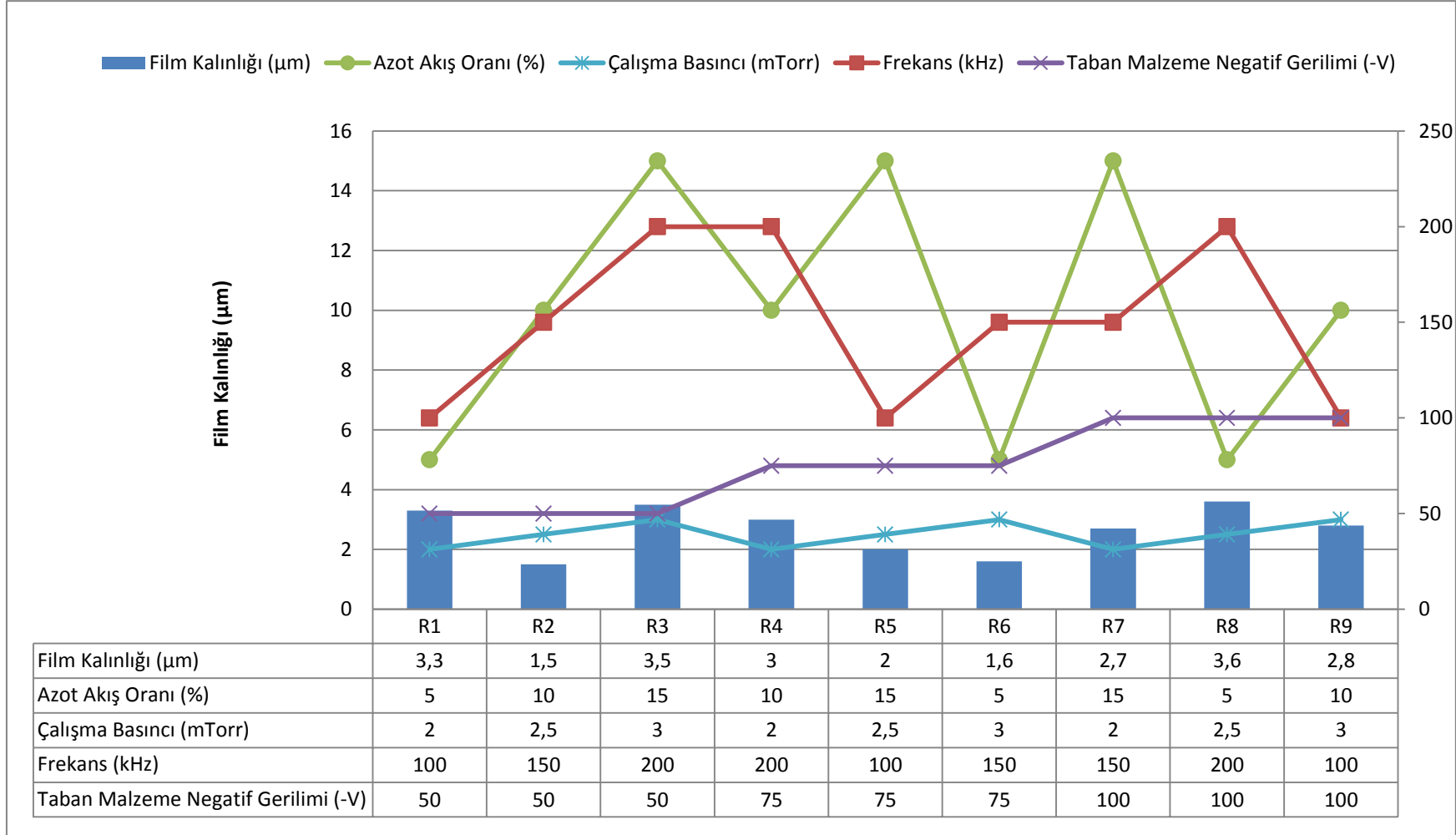


Şekil 4.2. (devam)

Çizelge 4.1. TiTaBN filmlerin kalınlık değerleri

Kaplama No	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Kalınlık (μ)	3.3	1.5	3.5	3	2	1.6	2.7	3.6	2.8

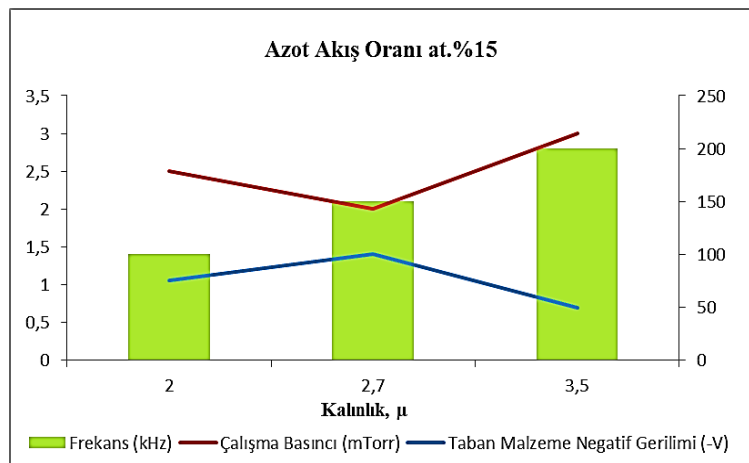
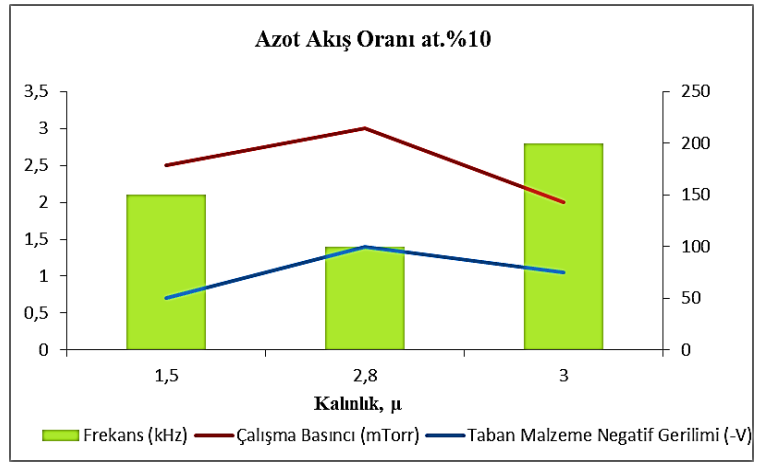
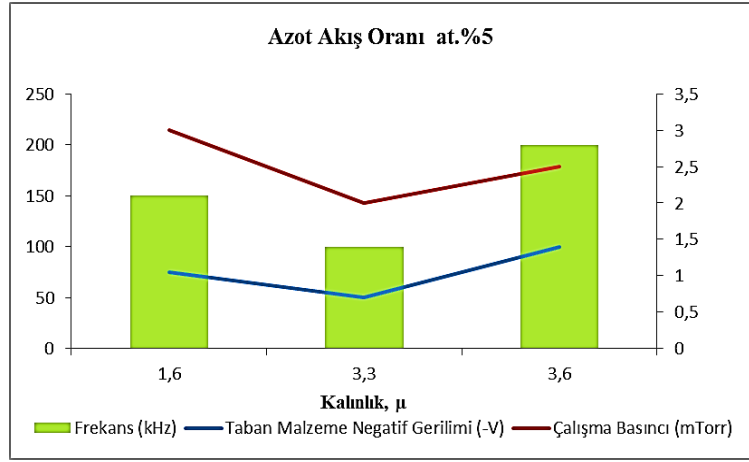
Farklı proses parametreleri ile kaplanmış TiTaBN filmlerin kalınlıkları üzerinde proses parametrelerinin etkisi Şekil 4.3’de görülmektedir. Proses (kaplama) parametrelerine göre (Çizelge 3.2) TiTaBN filmlerin en düşük taban malzeme geriliminde (-50V) R2’de en küçük kalınlığı (1.5μ), en büyük taban malzeme geriliminde (-100V) R8’de en büyük kalınlığı (3.6μ) sergilediği görülmektedir. Filmlerin mekanik gerilmeleri, mikroyapıları ve morfolojileri iyon bombardımanı sırasında değişen negatif gerilmelerden etkilenmektedir. Yüksek negatif gerilmeler yüksek bası gerilmelerine sebep olur. Genellikle, mekanik gerilmelerin meydana gelmesi mikroyapının yoğunlaşmasına yol açan sıçratılmış atomlar ve sıçratılmış gaz atomları veya iyonları gibi enerjetik partiküllerin sebep olduğu atomik çarpma etkisi yüzündendir. Sıçratılmış atomlar artan enerji ile büyüyen filmin yüzeyine ulaşır (Chu *et al.* 2006).



Şekil 4.3. Farklı proses parametreleri ile kaplanmış TiTaBN filmlerin kalınlıkları üzerinde proses parametrelerinin etkisi

Aşırı derecede yüksek iyon bombardımanı yüksek yoğunluklara, yüksek bası gerilmelerine, yeniden sıçratma (resputtering)'ya sebep olur ve böylece film yüzeyinin morfolojisini ve özelliklerini etkiler. Bu durumda, yinede kolonsal taneler gözlemlenir fakat bireysel kolonlar üzerinde film boyunca yeniden çekirdeklenme görülmektedir. İyon bombardımanı kolonsal tanelerin sürekli büyümesini engeller (Lin *et al.* 2008). Genellikle, daha yüksek darbe frekansı, aynı görev süresi ve diğer kaplama parametrelerinde plazma içinde daha yüksek enerji meydana getirmektedir.

Şekil 4.4'de sabit gaz akışlarında film kalınlığının diğer parametrelerle değişimi görülmektedir. Sabit gaz akışlarında (at.%5, at.%10 ve at.%15) maksimum frekanslarda maksimum kalınlıklar elde edilmiştir. En yüksek kalınlık (3.6μ) değerine maksimum frekans (200kHz) ve maksimum taban malzeme negatif geriliminde (-100V) ulaşılmıştır (R8 kaplama parametrelerinde). Darbeli kaplama yönteminde iyonize edilmiş parçacıkların akışı artmaktadır (özellikle yüksek frekanslarda). İyonizasyonun artması ayrıca düşük kaplama basınçlarına izin verir (Barshilia and Rajam 2006). Buna göre yüksek taban malzeme negatif geriliminin ve yüksek frekansın iyonizasyonu artırdığı ve bu durumda sıçratma basıncını azaltarak R8 kaplama parametrelerinde büyütülen filmin yoğunluğunu artırdığı düşünülmektedir. Sıçratma basıncı azaldıkça, gaz saçılmasının azalması ve iyon enerjisinin artması yüzey hareketliliğinin artmasına sebep olacaktır. Çünkü daha yüksek hareketliliğe sahip atomlar daha düşük enerji durumuna ulaşabilirler. Kolonsal yapı içindeki kolonların boyutu sıçratma basıncının azalmasıyla azalır. Filmlerin yoğunluğu azalan basınçla artar. Sonuç olarak sıçratma basıncının değişmesi ile değişen film yoğunluğu yüksek sertlik sağlayarak aşınma direncini de iyileştirmektedir (Losbichler and Mitterer 1997; Yeh *et al.* 2008).



Şekil 4.4. Aynı azot akış oranlarında kalınlığın diğer parametrelerle değişimi

4.2. EDS Analiz Sonuçları

Darbeli-dc manyetik alanda sıçratma tekniği ile büyütülmüş TiTaBN kaplamaların kimyasal kompozisyonu EDS (enerji dağılım spektrometresi) analizi ile belirlenmiştir. TiTaBN kompozit film yüzeyinden alınan EDS analizine göre Ti, Ta, B ve N'un % atom miktarları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. TiTaBN filmler için EDS analiz sonuçları

Kaplama No	% Atom			
	Ti	Ta	B	N
R1	13.60	13.94	54.34	18.12
R2	11.67	13.47	46.79	28.07
R3	9.58	11.86	47.13	31.43
R4	10.99	14.29	59.57	26.14
R5	10.34	11.48	40.53	33.65
R6	12.36	15.03	56.58	16.03
R7	23.72	10.69	29.70	35.89
R8	6.01	22.57	61.31	10.11
R9	11.78	12.39	45.78	30.05

TiBN filmlerin özellikleri büyük ölçüde stokiyometriye bağlıdır. TiBN filmler içerisinde artan B veya N oranları TiBN kaplamaların tane boyutunu, kaplama morfolojisini, kimyasal ve faz kompozisyonunu etkilemektedir ve bu etkiler kaplamaların mekanik ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir. Bu değişiklikler kübik BN (c-BN) ve/veya hegzagonal BN (h-BN) fazlarının şekillenmesine bağlı olarak ortaya çıkar (Garcia-Gonzalez *et al.* 2007). Oluşan bu yapılara bağlı olarak ya sert TiBN filmler yada yumuşak TiBN filmler elde edilir. Yapı içerisinde bulunan atomların yüzde oranları öncelikle filmlerin mekanik özelliklerini ve buna bağlı olarak da sürtünme-aşınma özelliklerini etkilemektedir. Azot oranının artması TiBN filmlerin sertliklerinin azalmasına ve dolayısıyla aşınma oranının da artmasına neden olur. Yapılan EDS analiz sonuçlarına göre R8 kaplama parametrelerinde elde edilen at.%N oranının minimum (at.%10.11) ve at.%B oranının maksimum (at.%61.31) ve R7 kaplama parametrelerinde elde edilen at.%N oranının maksimum (at.%35.89) ve %at. B oranının minimum

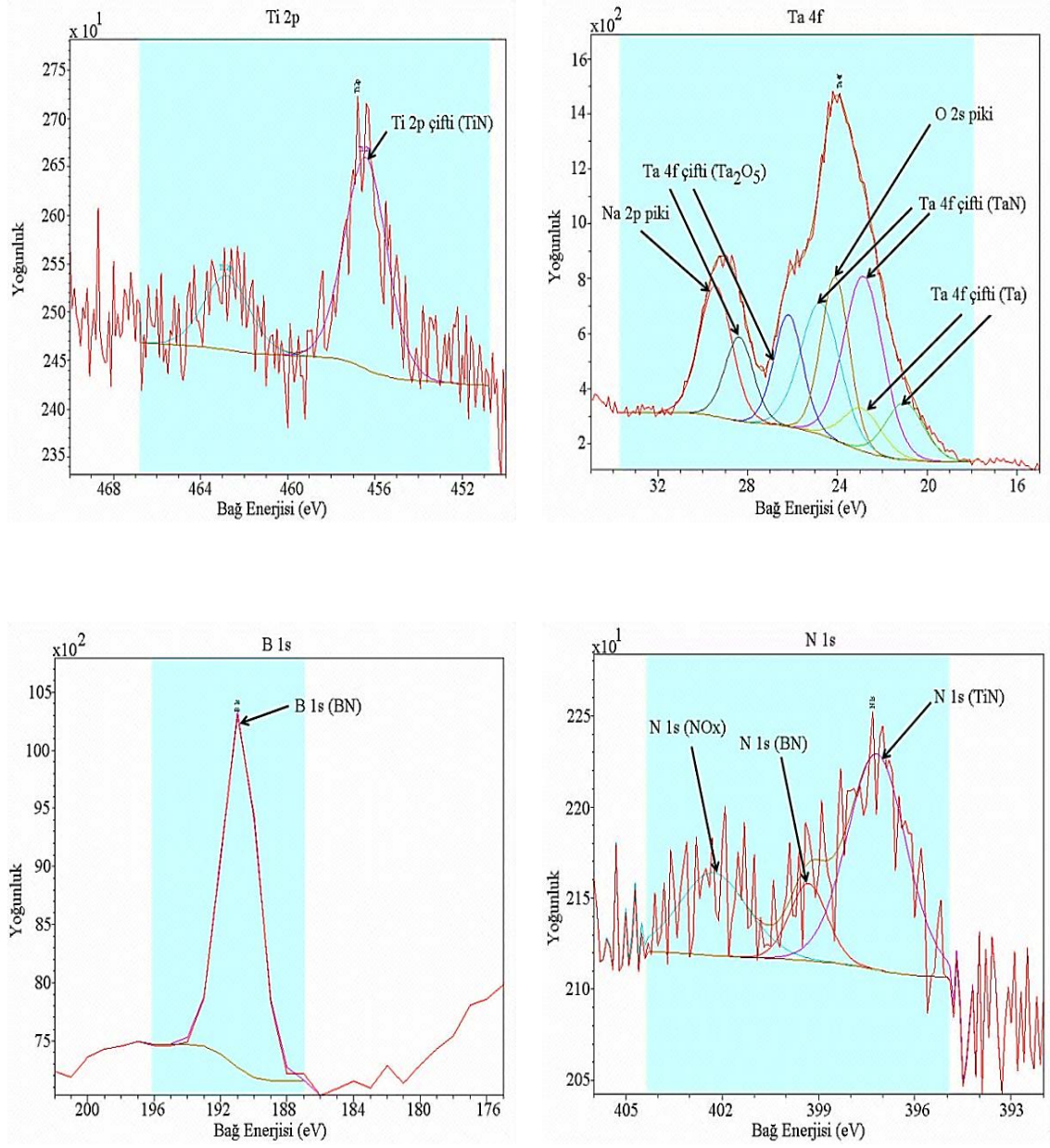
(at.%39.70) olduğu görülmektedir. TiTaBN filmlerde de at.%N oranı TiBN filmlerle benzer özellikleri sergileyerek R8 kaplama parametrelerinde en yüksek sertliğin (52.55GPa) ve farklı atmosfer (kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ) ortamlarında en düşük aşınma oranlarının elde edilmesini sağlamıştır (Çizelge 4.14). En yüksek at.%N oranına (at.%35.89) sahip R7 kaplama parametrelerinde kaplanan TiTaBN filmler ise en düşük sertliğe (12.25GPa) ve en yüksek aşınma oranlarına sahiptir (Çizelge 4.14). Bölüm 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8’de, TiTaBN filmlerin mekanik ve tribolojik özellikleri, EDS sonuçları ile elde edilen at.%N ve at.%B miktarlarına göre ayrıntılı bir şekilde irdelenecektir.

4.3. XPS Sonuçları

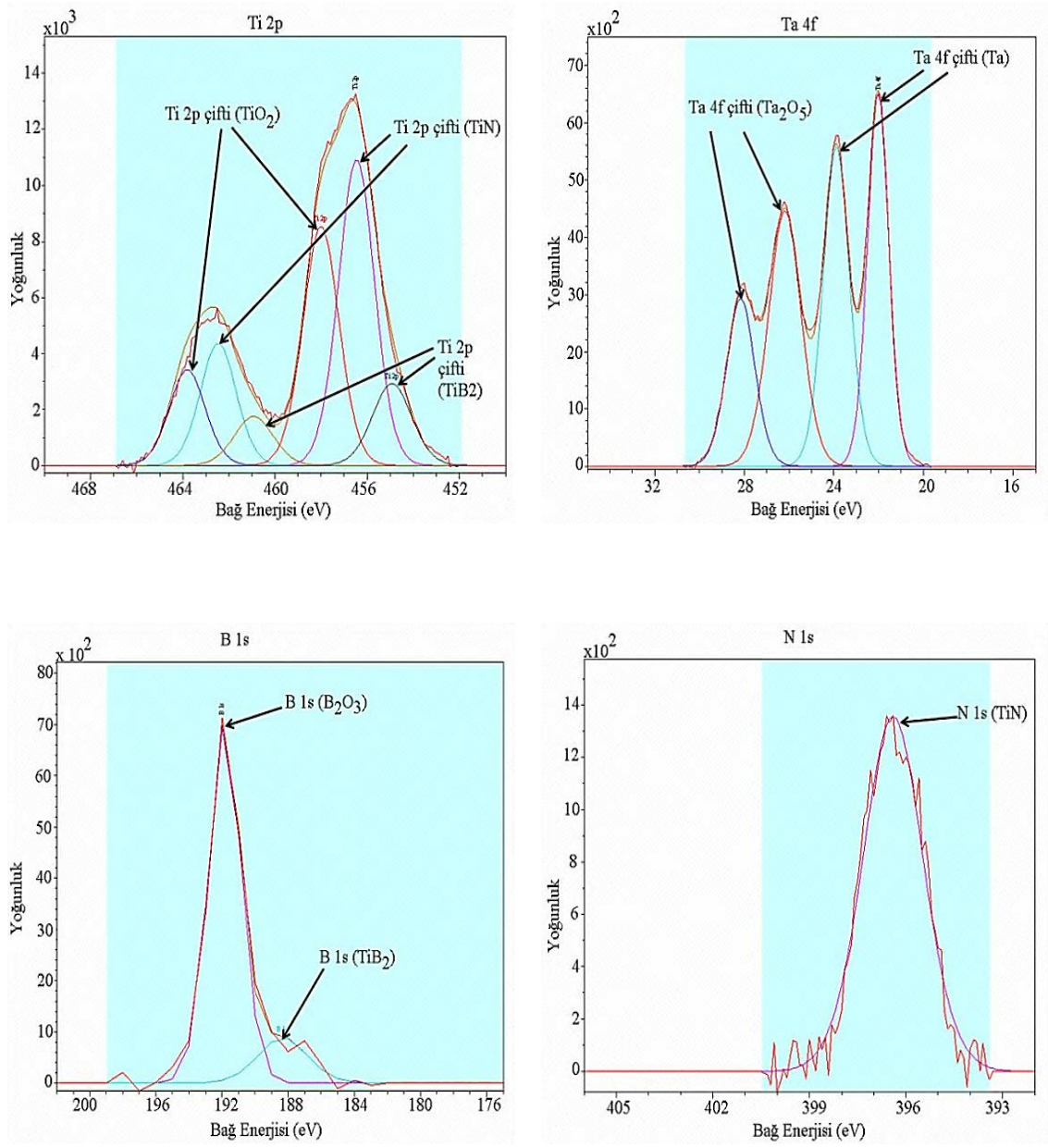
Nanokompozit kaplamaların özelliklerini iyileştirmek ve anlamak için, kaplamaların kimyasal kompozisyonun karakterizasyonu, faz kompozisyonu ve nanoyapısı iyi bir şekilde analiz edilmelidir. Kimyasal kompozisyon, X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), Auger elektron spektroskopisi (AES), Rutherford gerisacınım spektroskopisi (RBS), enerji dağıtıcı X-ışını analizi (EDX) gibi birçok teknik kullanılarak belirlenebilir. Nanokristal fazlar X-ışını kırınım ölçer veya elektron kırınım ölçer gibi kırınım yöntemleri kullanılarak belirlenebilir. Ortalama tane boyutları XRD pikleri analiz edilerek ve Scherrer formülü veya Warren– Averbach yaklaşımı kullanılarak ve bulk kaplama içindeki nanokristal boyutu ve uzaysal dağılımı geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak analiz edilebilir. Bununla birlikte tane boyutu 2 nm’nin altında olduğu zaman, XRD pikleri güçlü bir şekilde genişler ve sonuç olarak spektrumun yorumlanması genellikle zor olur. Bu durumlarda, kaplama nanoyapısı amorf olarak tanımlanır. Kırınım teknikleri bu durumda fazların kompozisyonu veya varlığı hakkında çok az veya hiçbir bilgi vermez. Bu gibi fazların varlığını ve kompozisyonunu belirlemek için diğer tekniklere ihtiyaç vardır. XPS bunun için en uygun yöntemdir fakat bazı bilgiler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) veya Raman spektroskopisi gibi optik metodlar kullanılarak elde edilebilir. XPS nispi faz oranlarını belirlemek için iyi bir yöntemdir. Çünkü bu yöntem kullanılarak hem nanokristal hem

de amorf fazlar ayrı ayrı tanımlanır hemde spektrumlar kolayca sayısallaştırılabilir (Baker 2007).

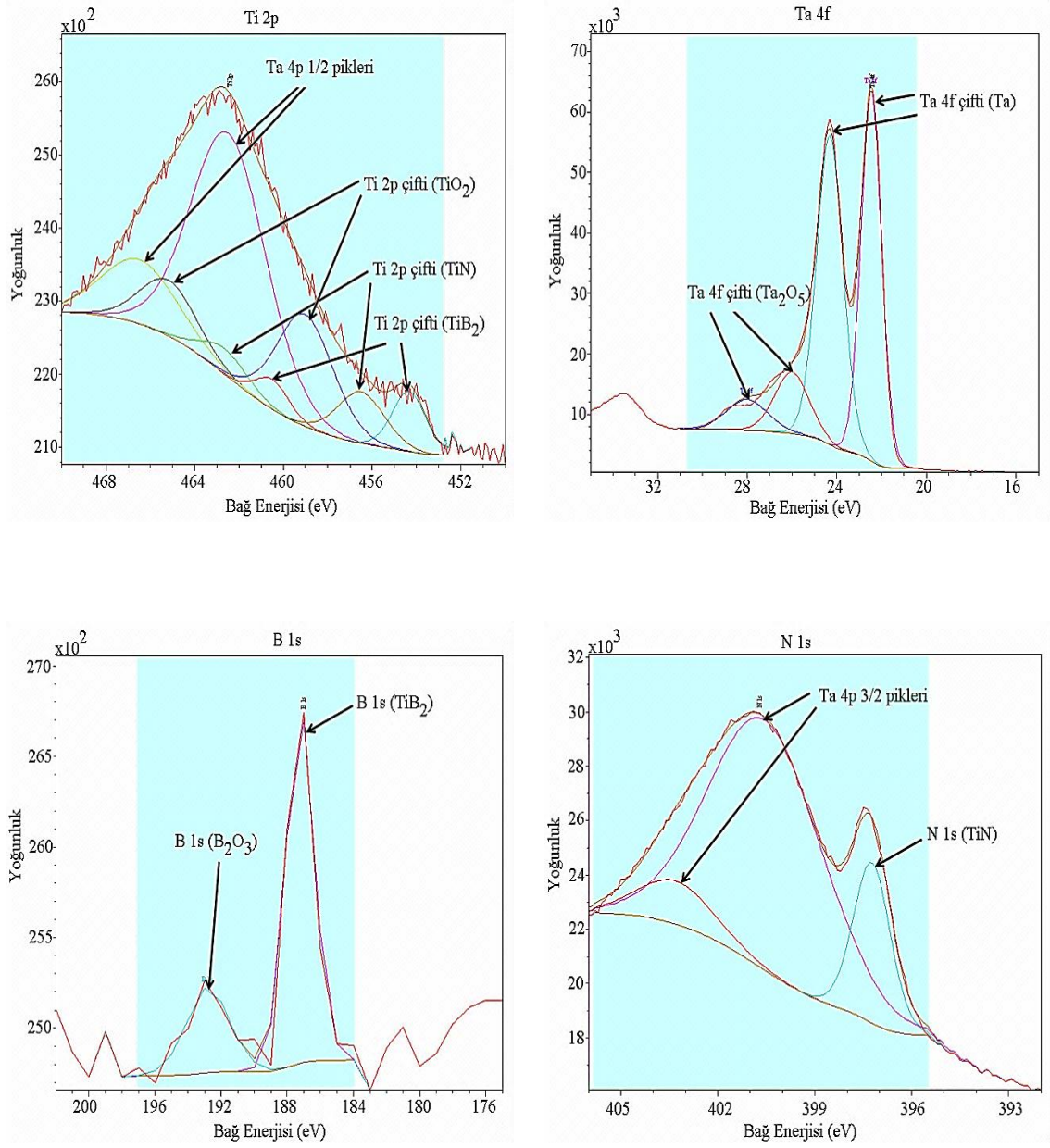
Yapılan XRD deneyleri sonucu darbeli-doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemi ile kaplanmış TiTaBN filmlerin amorf bir yapı sergilediği belirlenmiştir. Bu sebeple TiTaBN filmlerde bulunan kimyasal bağları tesbit etmek amacıyla XPS analizi yapılmıştır. Taguchi deney tasarımı kullanılarak büyütülen TiTaBN filmler için XPS analiz sonuçları Çizelge 4.3 ile Çizelge 4.11 arasında verilmiştir. TiTaBN filmlerde oluşan kimyasal bağların analizi NIST Database kullanılarak tesbit edilmiştir. Bağ enerjileri B için 1s, N için 1s, Ti için 2p ve Ta için 4f orbitallerinden elde edilmiştir. Kaplanmış örnekler üzerinde oluşan oksit tabakaları sebebiyle neredeyse bütün kaplamaların yüzeylerinde oksit fazları (Ta_2O_5 , TiO_2 , B_2O_3 , TaO , TaO_x ve Ti_2O_3 bileşenleri) mevcuttur. Bütün TiTaBN kaplamalardan TiN fazı elde edilirken, TaN fazı sadece R1, R4, R6, R7 ve R8 kaplama parametrelerinde elde edilmiştir. TiB_2 fazı R2, R3, R6, R8 ve R9 kaplama parametrelerinde elde edilirken, BN fazı ise R1, R7 ve R8 şartlarında elde edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda TiN, TiB_2 , TaN ve BN fazlarının tamamı sadece R8 kaplama parametrelerinde büyütülen TiTaBN filmlerde mevcuttur. En sert ikinci kaplama olan R6 kaplama parametrelerinde büyütülen TiTaBN filmlerin ise TiN, TaN ve TiB_2 fazlarına sahip olduğu ve en yumuşak kaplama olan R7 kaplama parametrelerinde büyütülen filmlerin ise TiN, TaN ve BN fazlarına sahip olduğu tesbit edilmiştir. Bölüm 4.5 ile Bölüm 4.8 arasında XPS analiz sonuçlarının mekanik ve tribolojik özellikler üzerindeki etkisi irdelenecektir. Yapılan dokuz kaplama için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğrilere ait grafikler Şekil 4.5 ile Şekil 4.13 arasında verilmiştir. Bu grafiklerde aynı bağ yapısına karşılık gelen $Ti2p_{3/2}$ ve $Ti2p_{1/2}$ pikleri için 'Ti2p çifti'; $Ta4f_{7/2}$ ve $Ta4f_{5/2}$ pikleri için ise 'Ta4f çifti' adlandırılması kullanılmıştır. Ayrıca grafiklerde örneğin N1s grafiğinde $Ta4p_{3/2}$ pikinin olması veya Ta4f grafiğinde Na2p pikinin olması mevcut orbitallerdeki (N1s ve $Ta4p_{3/2}$ gibi) elektronların bağ enerjilerinin birbirine çok yakın olması nedeniyledir.



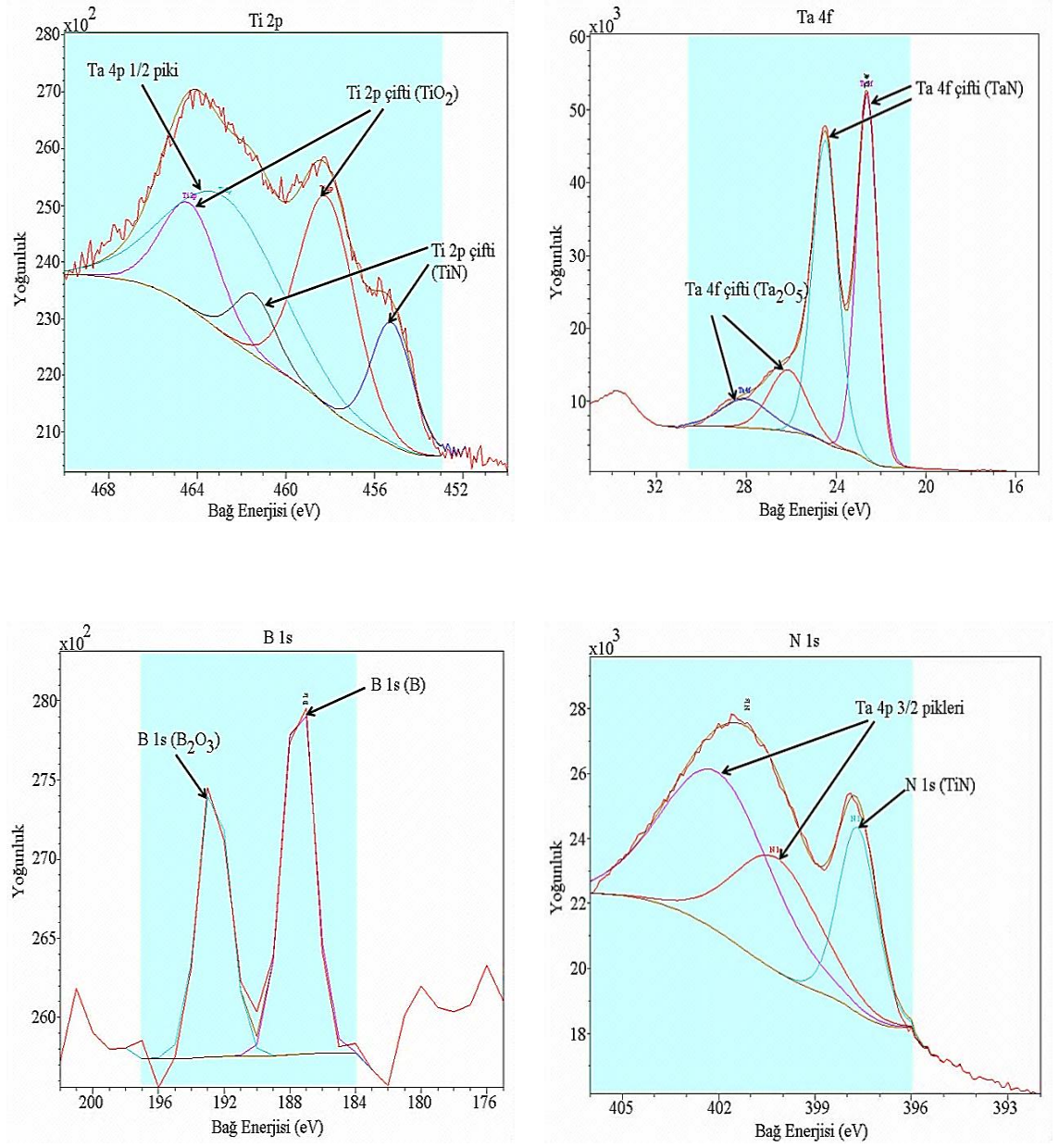
Şekil 4.5. R1 için XPS analiz sonuçları



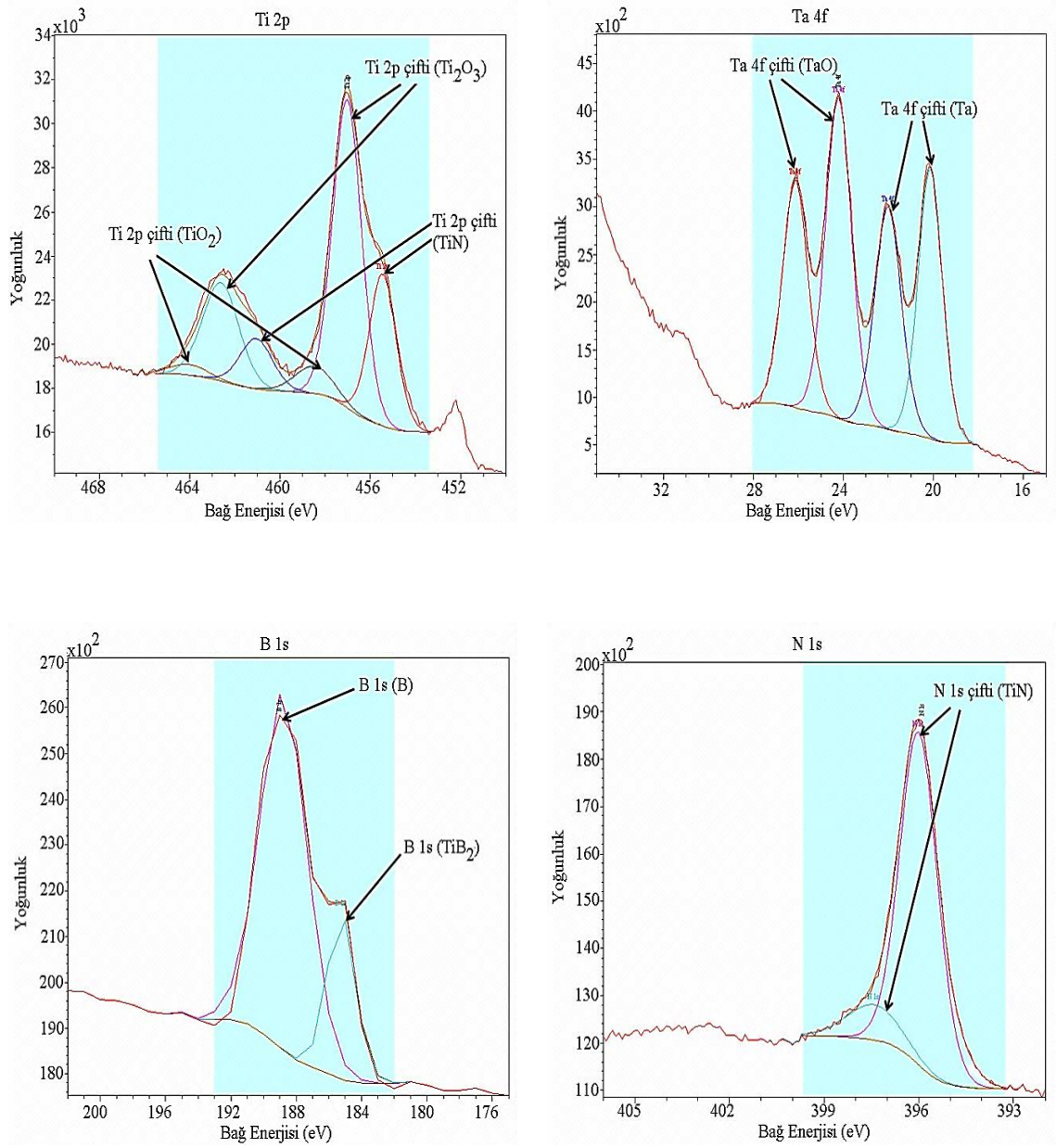
Şekil 4.6. R2 için XPS analiz sonuçları



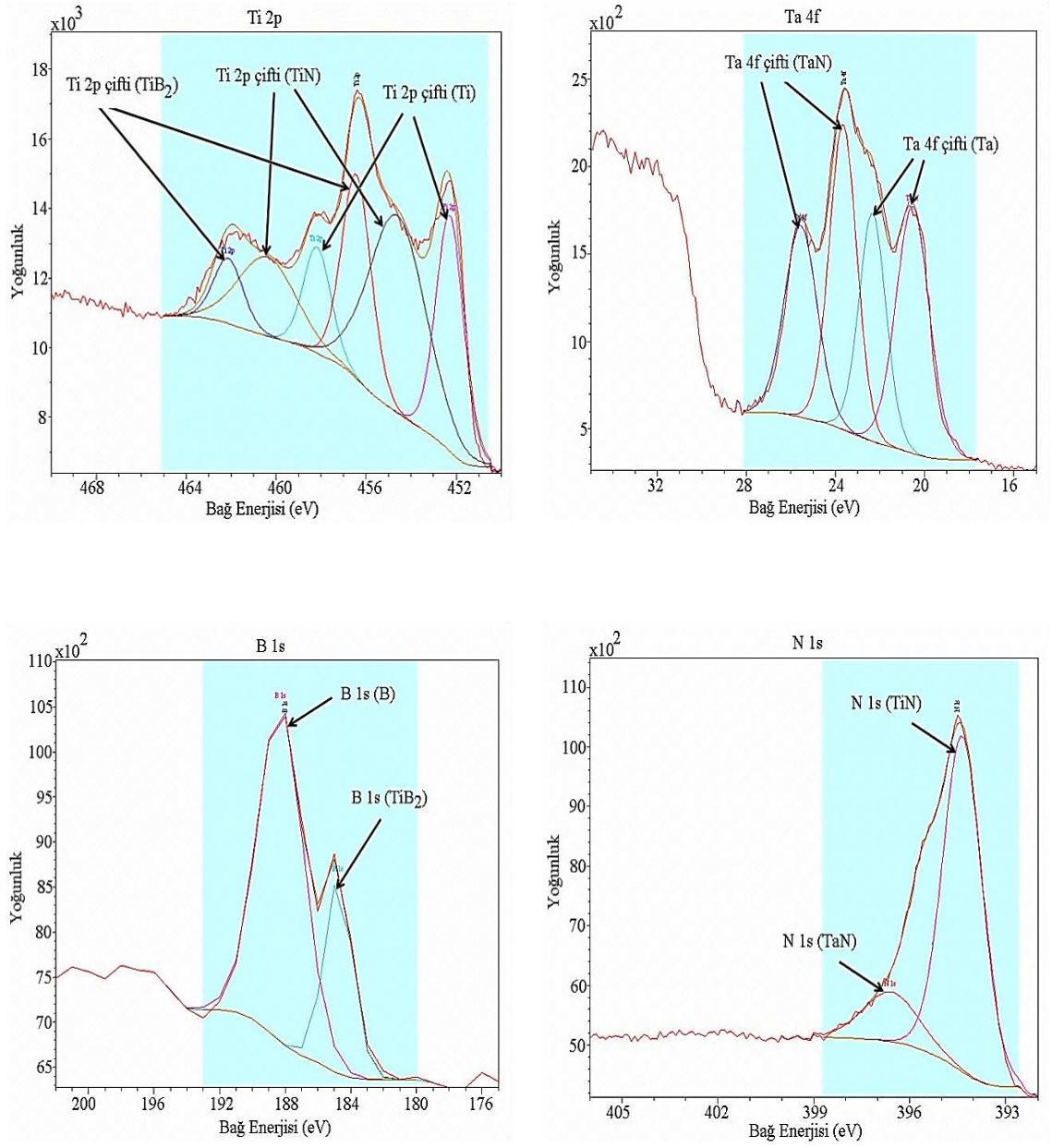
Şekil 4.7. R3 için XPS analiz sonuçları



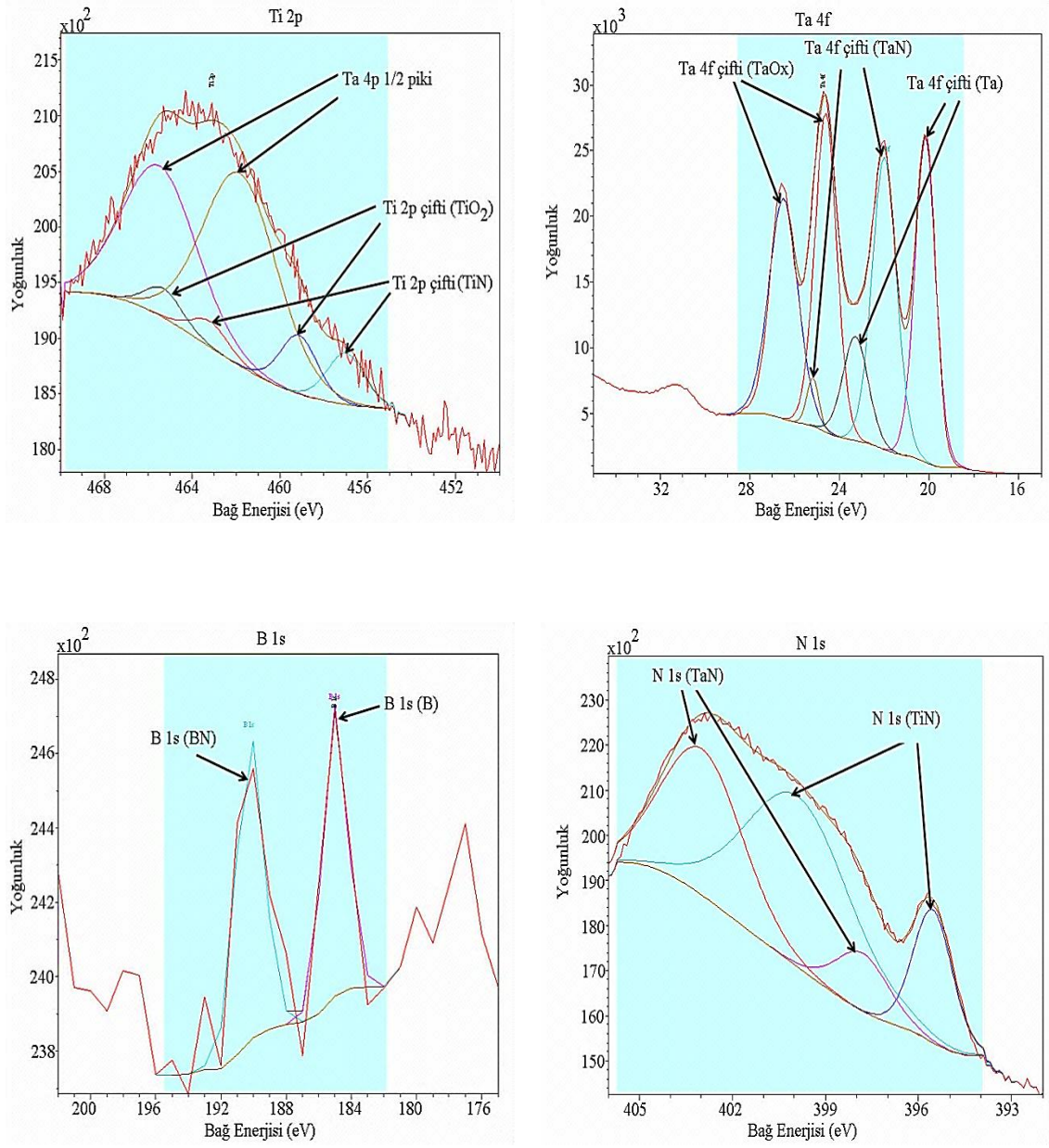
Şekil 4.8. R4 için XPS analiz sonuçları



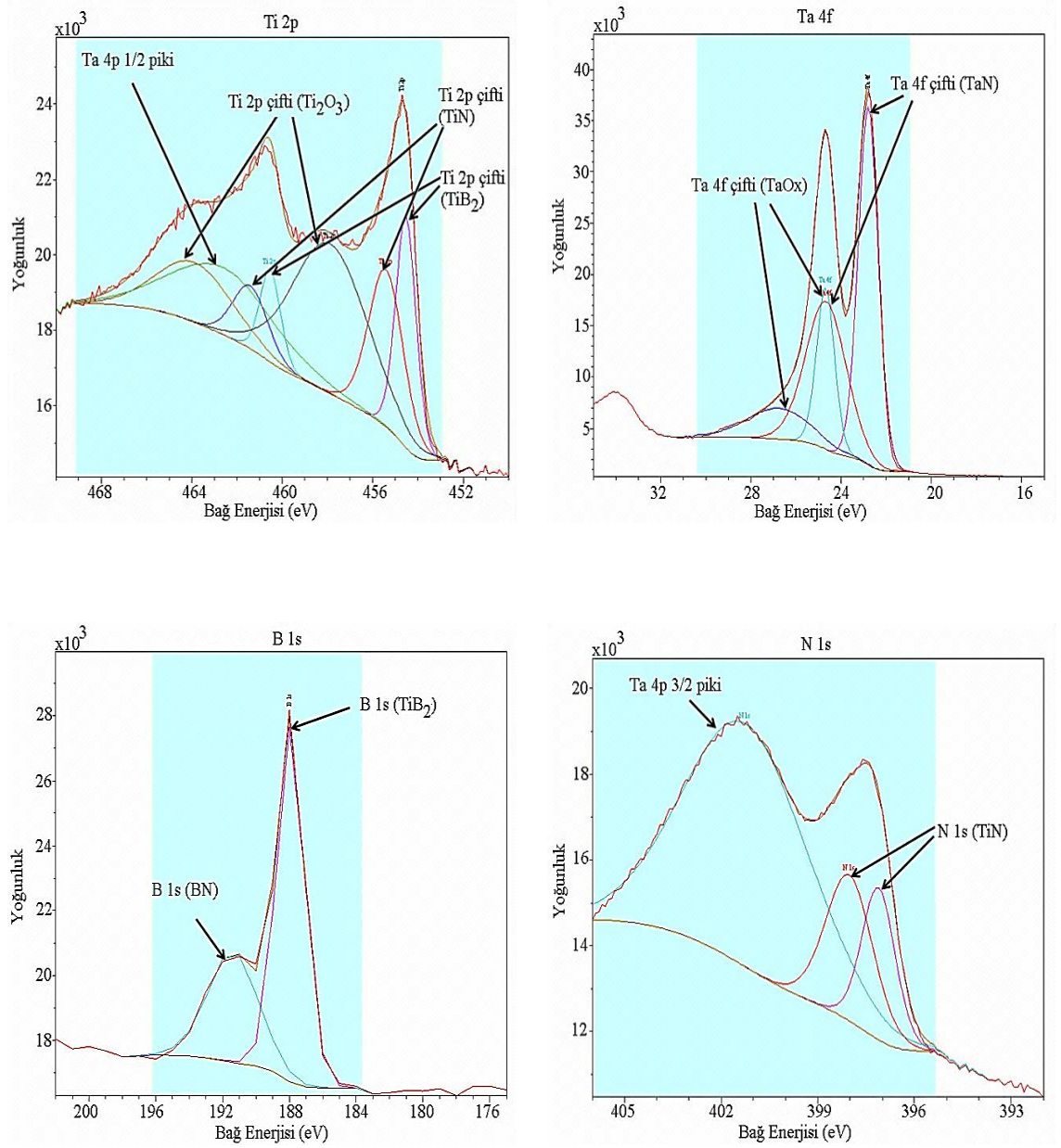
Şekil 4.9. R5 için XPS analiz sonuçları



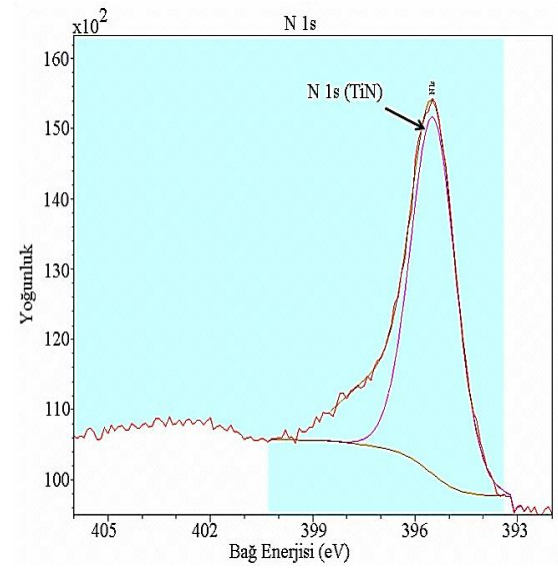
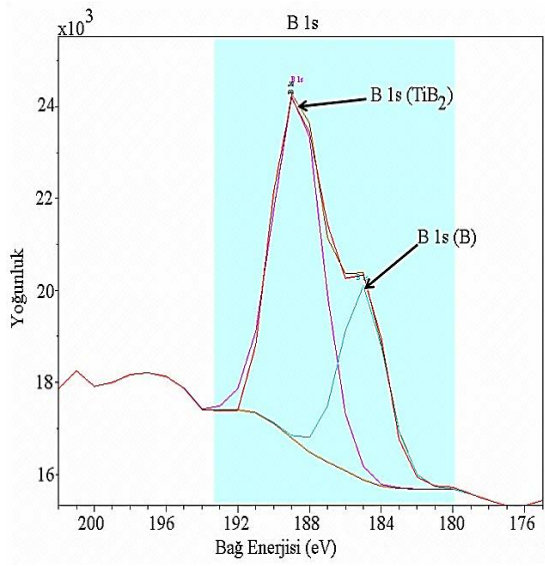
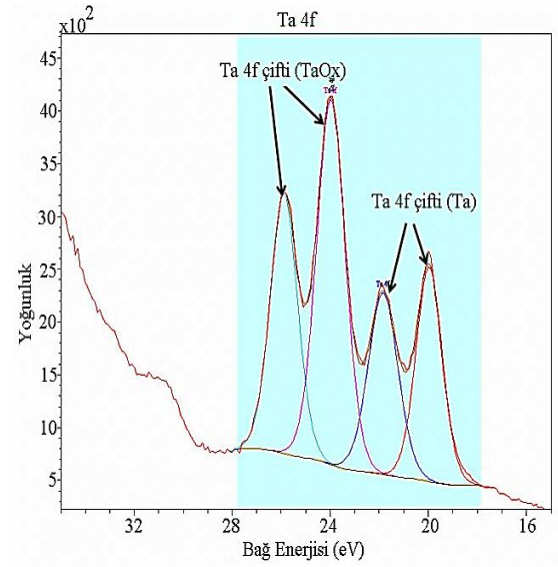
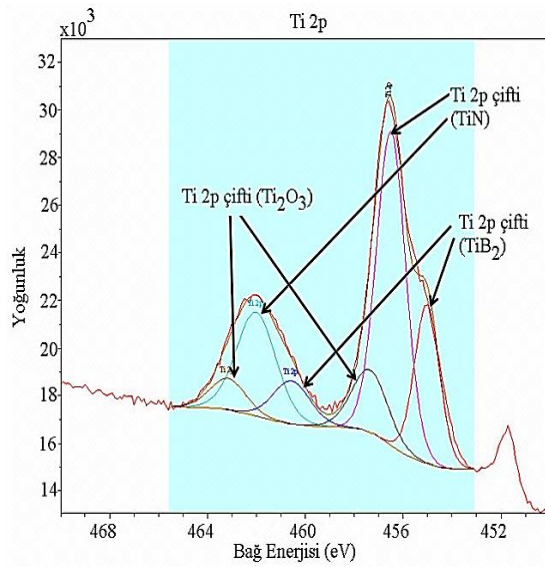
Şekil 4.10. R6 için XPS analiz sonuçları



Şekil 4.11. R7 için XPS analiz sonuçları



Şekil 4.12. R8 için XPS analiz sonuçları



Şekil 4.13. R9 için XPS analiz sonuçları

Çizelge 4.3. R1 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri

Element	Bağ Durumu (Faz Yapısı)	Bağ Enerjisi (+/- 0.1 eV)
Ti	TiN	456.4148
Ta	TaN	22.8384
	Ta ₂ O ₅	26.1762
	Ta	21.0000
B	BN	190.8481
N	TiN	397.1832
	NO _x	402.2680
	BN	399.3096

Çizelge 4.4. R2 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri

Element	Bağ Durumu (Faz Yapısı)	Bağ Enerjisi (+/- 0.1 eV)
Ti	TiN	456.4590
	TiO ₂	458.0000
	TiB ₂	454.9231
Ta	Ta	22.0185
	Ta ₂ O ₅	26.1791
B	B ₂ O ₃	191.8372
	TiB ₂	188.3298
N	TiN	396.4013

Çizelge 4.5. R3 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri

Element	Bağ Durumu (Faz Yapısı)	Bağ Enerjisi (+/- 0.1 eV)
Ti	TiB ₂	454.3301
	TiO ₂	459.0317
	TiN	456.5000
Ta	Ta	22.4558
	Ta ₂ O ₅	26.0000
B	TiB ₂	187.2263
	B ₂ O ₃	192.7994
N	TiN	397.2339

Çizelge 4.6. R4 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri

Element	Bağ Durumu (Faz Yapısı)	Bağ Enerjisi (+/- 0.1 eV)
Ti	TiO ₂	458.1317
	TiN	455.2081
Ta	TaN	22.6362
	Ta ₂ O ₅	26.1531
B	B	187.4570
	B ₂ O ₃	192.6177
N	TiN ve TaN	397.6777

Çizelge 4.7. R5 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri

Element	Bağ Durumu (Faz Yapısı)	Bağ Enerjisi (+/- 0.1 eV)
Ti	Ti ₂ O ₃	457.0158
	TiN	455.4461
	TiO ₂	458.4732
Ta	TaO	24.2170
	Ta	20.1344
B	B	188.7648
	TiB ₂	185.2430
N	TiN	396.0046

Çizelge 4.8. R6 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri

Element	Bağ Durumu (Faz Yapısı)	Bağ Enerjisi (+/- 0.1 eV)
Ti	Ti	452.2741
	TiB ₂	456.4300
	TiN	454.6000
Ta	Ta	20.5358
	TaN	23.6550
B	B	188.2613
	TiB ₂	184.7359
N	TiN	395.5837
	TaN	396.5855

Çizelge 4.9. R7 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler sonucu belirlenen bağ enerjileri

Element	Bağ Durumu (Faz Yapısı)	Bağ Enerjisi (+/- 0.1 eV)
Ti	TiN	457.0000
	TiO ₂	459.1367
Ta	Ta	20.1689
	TaOx	24.6085
	TaN	23.2869
B	B	184.9891
	BN	190.2354
N	TaN	397.8046
	TiN	395.5427

Çizelge 4.10. R8 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler belirlenen bağ enerjileri

Element	Bağ Durumu (Faz Yapısı)	Bağ Enerjisi (+/- 0.1 eV)
Ti	TiB ₂	454.5277
	TiN	455.4080
	Ti ₂ O ₃	457.8852
Ta	TaN	22.7929
	TaOx	24.6625
B	TiB ₂	187.9150
	BN	191.3729
N	TiN ve TaN	397.1140
	BN	398.0209

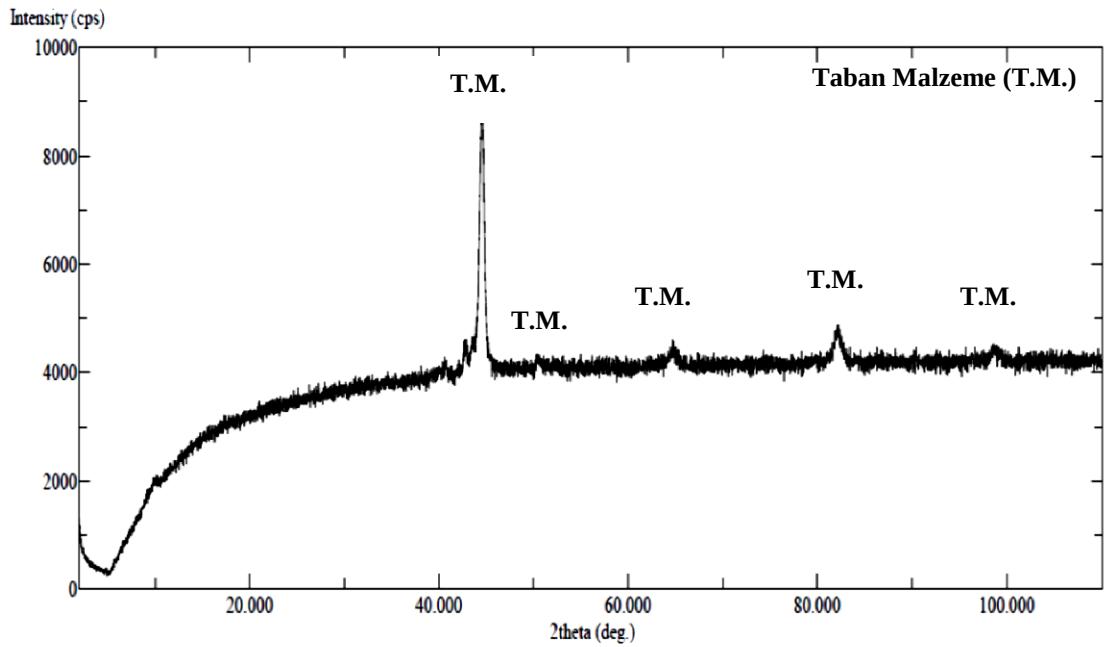
Çizelge 4.11. R9 için XPS ile çekirdek-seviyesinde elde edilen çizgilerden uydurulan eğriler belirlenen bağ enerjileri

Element	Bağ Durumu (Faz Yapısı)	Bağ Enerjisi (+/- 0.1 eV)
Ti	TiN	456.4899
	TiB ₂	455.0192
	Ti ₂ O ₃	457.3641
Ta	TaOx	23.9675
	Ta	19.9619
B	B	188.6456
	TiB ₂	185.0000
N	TiN	395.4699

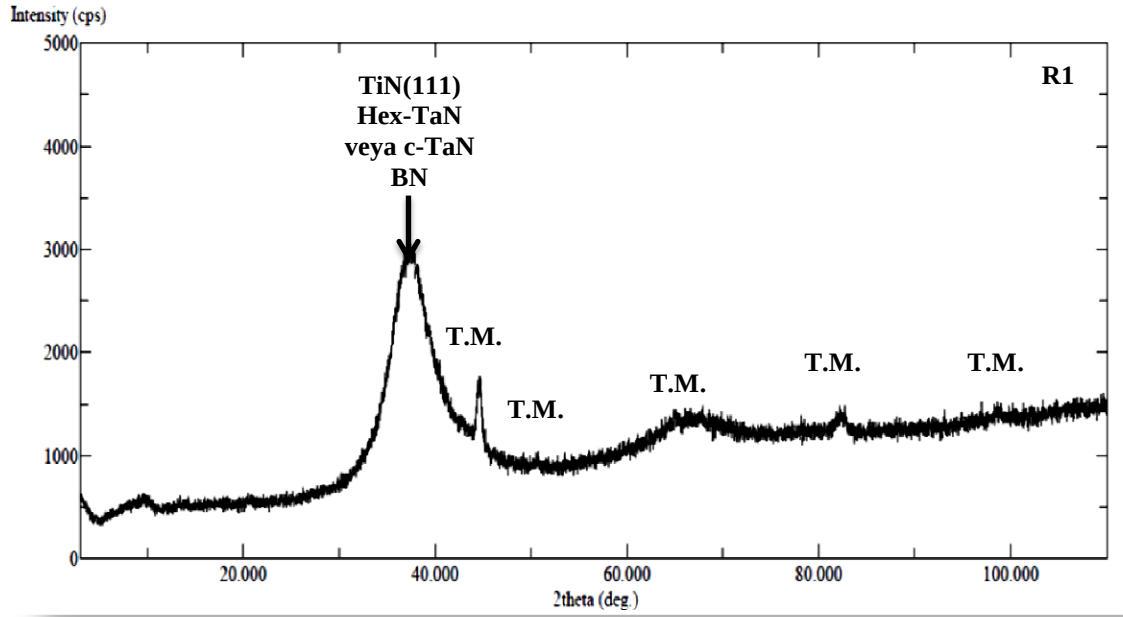
4.4. XRD Analiz Sonuçları

Darbeli-doğru akım manyetik alanda sıçratma ile kaplanmış TiTaBN filmlerden XRD analizi sonucu elde edilen XRD örnekleri Şekil 4.14 ile Şekil 4.23 arasında verilmiştir. Elde edilen XRD sonuçlarına göre farklı deney parametrelerinde kaplanan bütün TiTaBN filmler amorf bir yapı sergilemiştir. Bu sebeple oluşan TiTaBN filmlerdeki fazları tesbit etmek amacıyla XPS analizi yapılmıştır. XPS analizi sonucu elde edilen fazlardan faydalanılarak XRD örnekleri üzerinde fazlar belirlenmiştir.

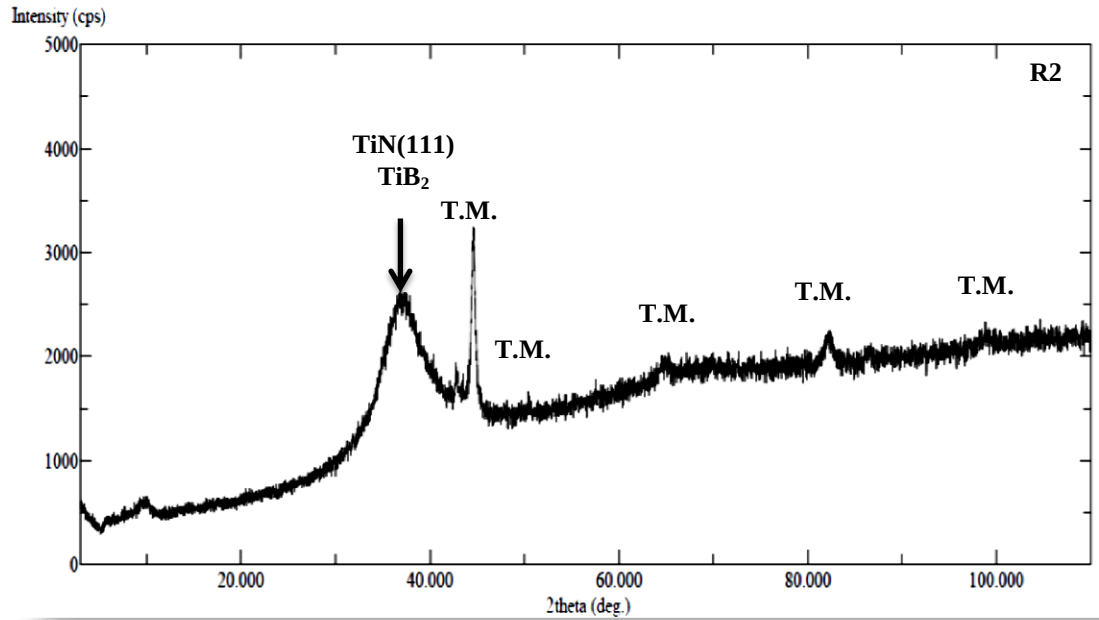
Azot gaz akışı miktarının artışı ile kırınım pikleri genişler, kristal boyutu azalır ve bunun paralelinde kaplamalar amorflaşır (Lopez-Cartes *et al.* 2007). Yapılan bu çalışmada da aynı negatif gerilimlerde (-50V→ R1, R2, R3, -75V→ R4, R5, R6, -100V→ R7, R8, R9) azot akış oranının artması (at.%5, at.%10 ve at.%15) filmlerdeki kırınım piklerinin genişlemesine (R3, R5 ve R9) neden olmuştur.



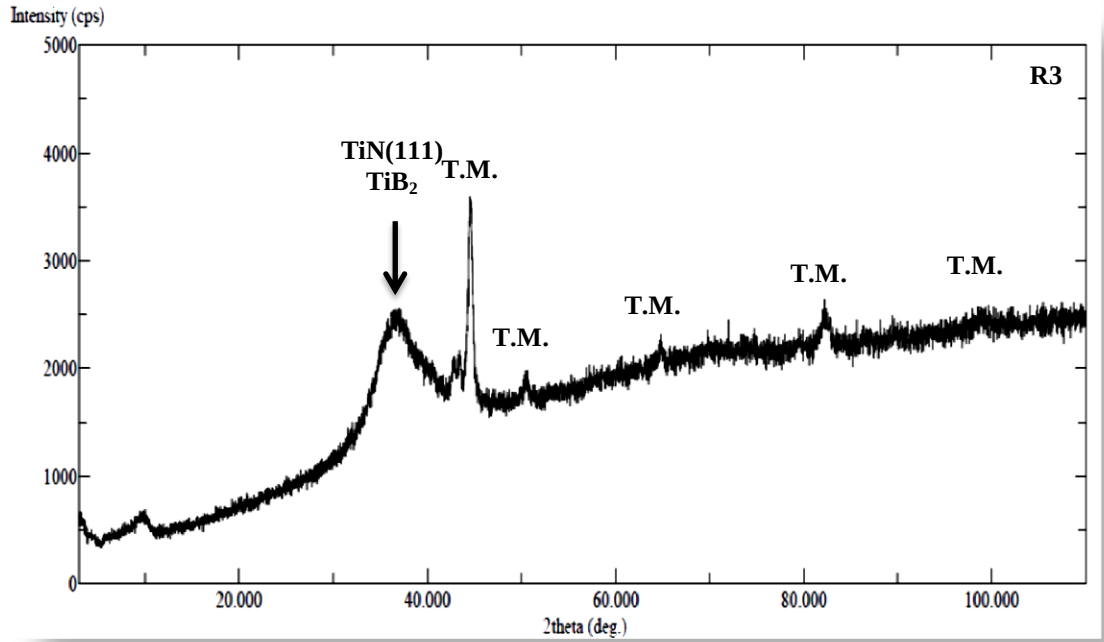
Şekil 4.14. Taban malzeme(D2) için XRD spektrumu



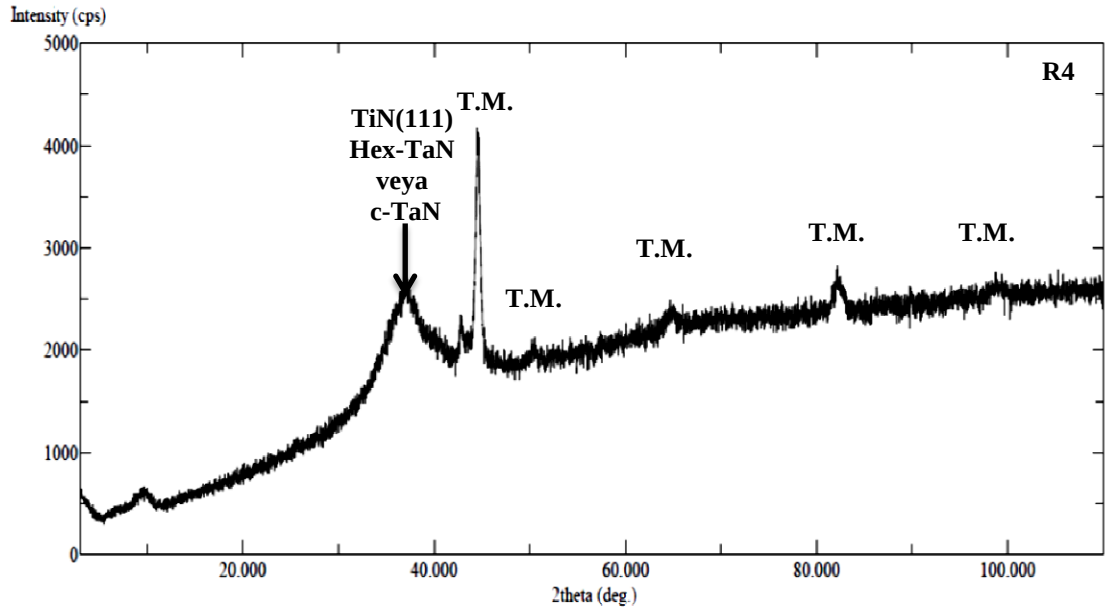
Şekil 4.15. R1 için XRD spektrumu



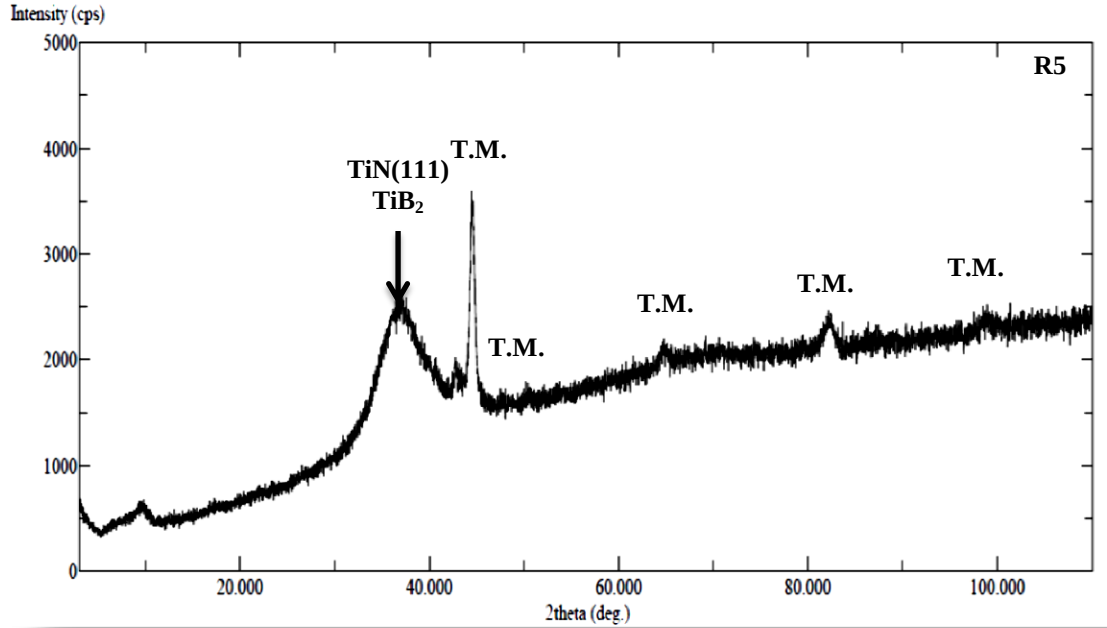
Şekil 4.16. R2 için XRD spektrumu



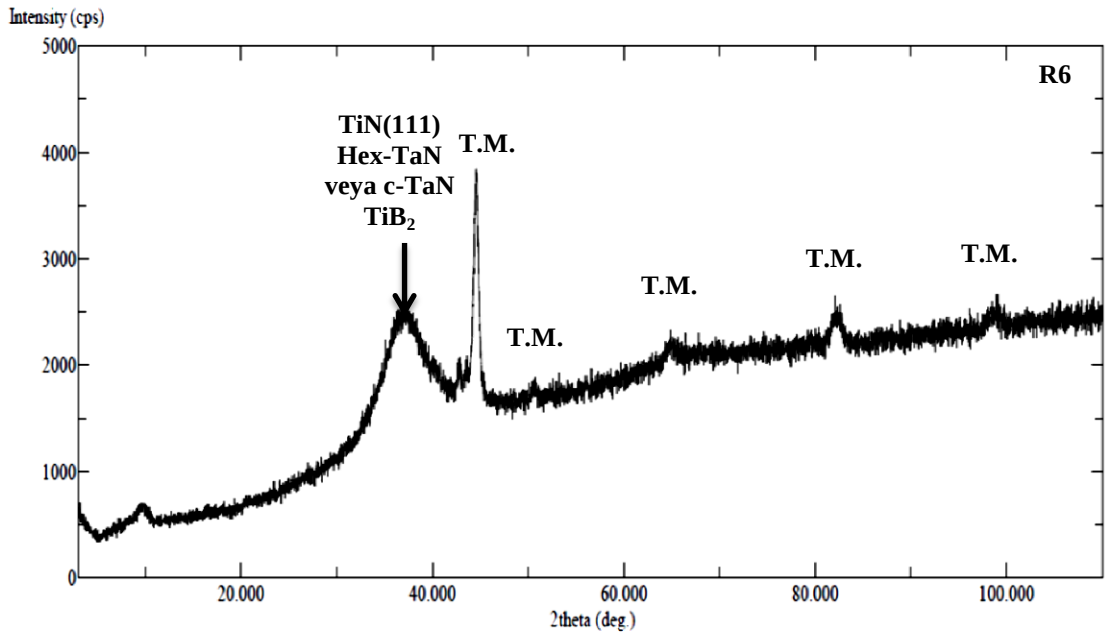
Şekil 4.17. R3 için XRD spektrumu



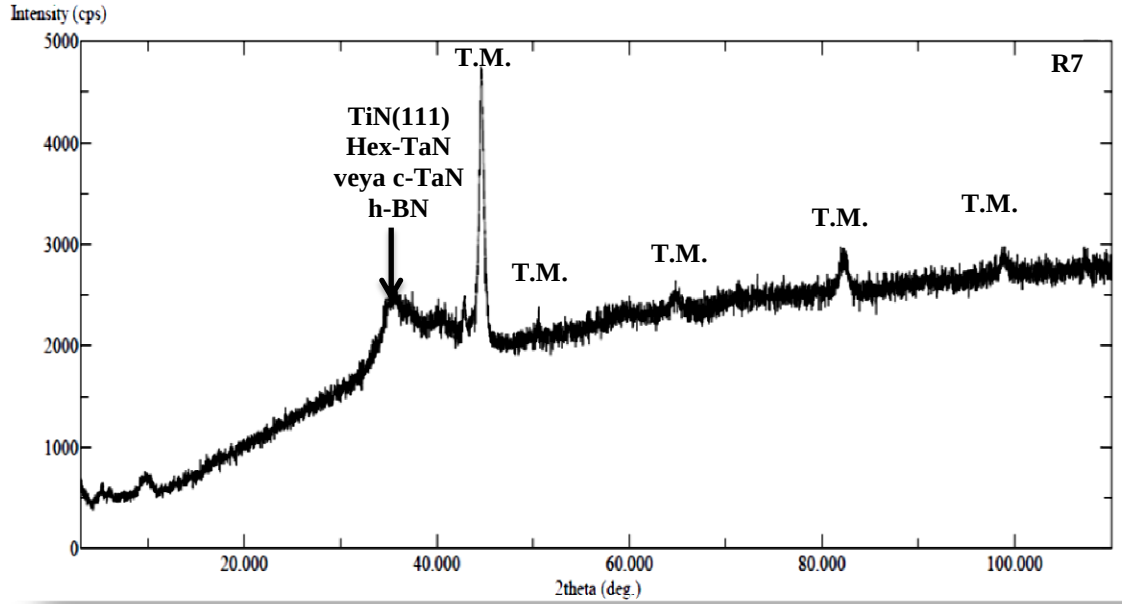
Şekil 4.18. R4 için XRD spektrumu



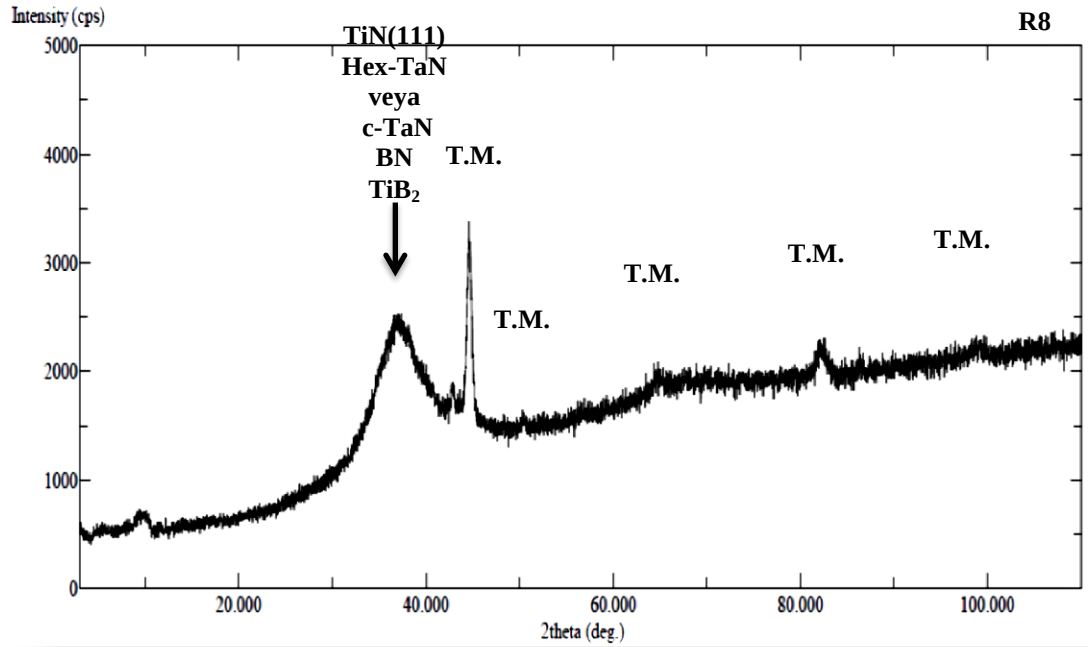
Şekil 4.19. R5 için XRD spektrumu



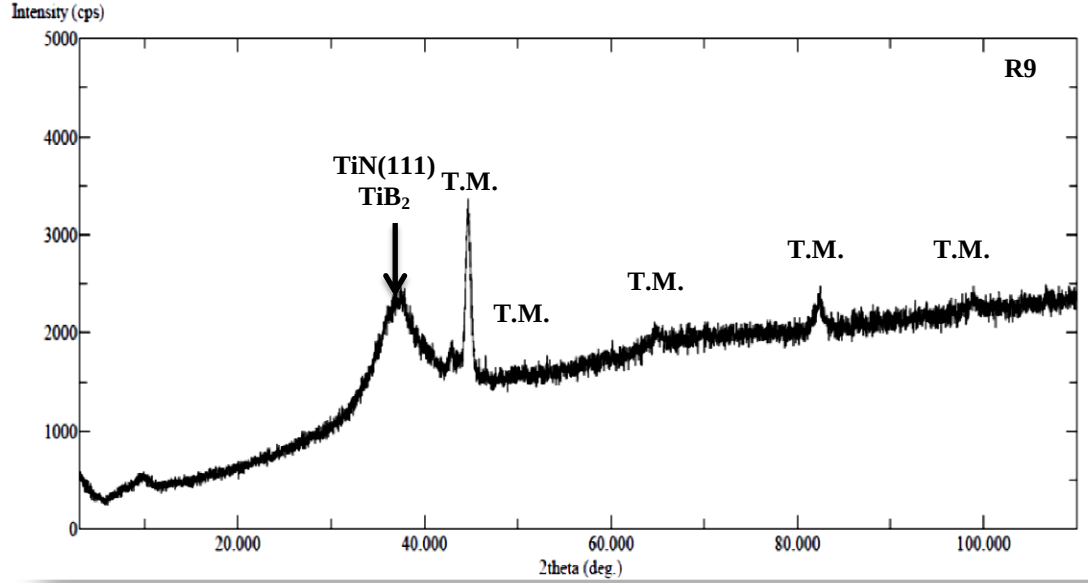
Şekil 4.20. R6 için XRD spektrumu



Şekil 4.21. R7 için XRD spektrumu



Şekil 4.22. R8 için XRD spektrumu



Şekil 4.23. R9 için XRD spektrumu

4.5. Mikrosertlik Test Sonuçları

TiTaBN filmler üzerinde yapılan mikrosertlik deneyleri sonucunda en yüksek sertlik değeri en yüksek kalınlığına (3.6μ) sahip R8 kaplama parametrelerinde 52.55GPa, en düşük sertlik değeri ise R7 kaplama parametrelerinde 12.25GPa olarak elde edilmiştir. Farklı proses parametreleri ile kaplanmış TiTaBN filmlerden elde edilen sertlik değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir. Filmlerin sertliği malzemeleri oluşturan fazlara bağlıdır. Mekanik özelliklerle ilgili olarak, sertlik iyi aşınma davranışı için en önemli gerekliliklerden biridir (Chaleix and Machet 1997). Azot akışı oranının %7.5’den az olduğu durumda kaplamaların sertliği artmaktadır. Azot akışının artması kristal-amorf geçişi sırasında bağlanma mukavemetini azaltmakta ve böylece sertlik azalırken, tokluk artmaktadır (Wiedemann *et al.* 1999). TiBN filmlerde, reaktif gaz akış oranının değişmesi ile %5 civarında akış oranı için maksimum sertlik değeri ile sonuçlanır. Benzer bir etki bu çalışmada sentezlenen TiTaBN kaplamalarda da gözlemlenmiştir. at.%5 azot akış oranında Run 8’de en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir.

Çizelge 4.12. TiTaBN filmlerin sertlik değerleri

Kaplama No	Sertlik (GPa)
R1	24.38
R2	16.48
R3	15.64
R4	18.92
R5	14.85
R6	27.24
R7	12.25
R8	52.55
R9	15.94

TiBN kaplamaların sertliği azot akış oranına bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Yapı içerisine azotun eklenmesi nanokompozit yapının şekillenmesini hızlandırır, plastik deformasyonun oluşumu nanokristaller tarafından engellendiğinden zorlaşır ve sonuç olarak mikrosertlik artar (Lu *et al.* 2006). Küçük miktarda azotun eklenmesi sertliği artırıp yapının düzensiz hale gelmesine sebep olur (Ott *et al.* 2000).

Azot oranının artmasının, yumuşak h-BN fazının oluşumuna neden olduğu gözlemlenmiştir ve oluşan h-BN fazı kaplamaların sertliğinin ciddi oranda azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca sertliğin yüksek değerleri kaplamalardaki büyük bası gerilmelerinde bağlıdır. Buna göre TiBN filmlerin sertliği az miktarda azotun eklenmesiyle artmaktadır. Azot içeriğindeki artış sertliğin azalmasına neden olur (Holmberg and Matthews 1994; Chaleix and Machet 1997; Wiedemann *et al.* 1999; Ott *et al.* 2000; Pierson *et al.* 2001; Pierson *et al.* 2002; Lu *et al.* 2004; Shtansky *et al.* 2005; Garcia-Luis *et al.* 2005; Lu *et al.* 2006; Karvankova *et al.* 2006; Lopez-Cartes *et al.* 2007; Garcia-Gonzalez *et al.* 2007). Sertlik üzerindeki bu negatif etki, kaplamanın içerisine azotun ilavesiyle kaplamaların amorfleşmesi ile ilişkilendirilebilir (amorf BN fazı da oluşabilir) (Garcia-Luis *et al.* 2005; Lopez-Cartes *et al.* 2007). Azotun ilave edilmesiyle amorf bir matris oluşur ve TiB₂ fazının yüzdesi azalırken yapı içinde h-BN (veya a-BN) ve TiN fazlarının yüzdesi artar. Bu durumda amorf faz içinde etkisi azalmış çok küçük kristaller oluşur, oluşan bu sert faz tanelerin engellenmesi için

elverişli olmaz ve böylece kaplamanının yumuşamasına neden olur (Lopez-Cartes *et al.* 2007).

Yapılan alışmalarda TiBN filmlerin sertliği 18-55GPa değerleri arasında bulunmuştur (Mitterer *et al.* 1998; Pfohl and Rie 1999; Rebholtz *et al.* 1999; Mitterer *et al.* 1999; Wong and Lee 1999; Ott *et al.* 2000; Pierson *et al.* 2001; Aouadi *et al.* 2002; Pierson *et al.* 2002; Son *et al.* 2002; Jung *et al.* 2003; Kullmer *et al.* 2003; Auodi *et al.* 2004; Neidhardt *et al.* 2006a; Wagner *et al.* 2006; Neidhardt *et al.* 2006b; Lu *et al.* 2007; Mayrhofer and Stobier 2007; Neidhardt *et al.* 2010).

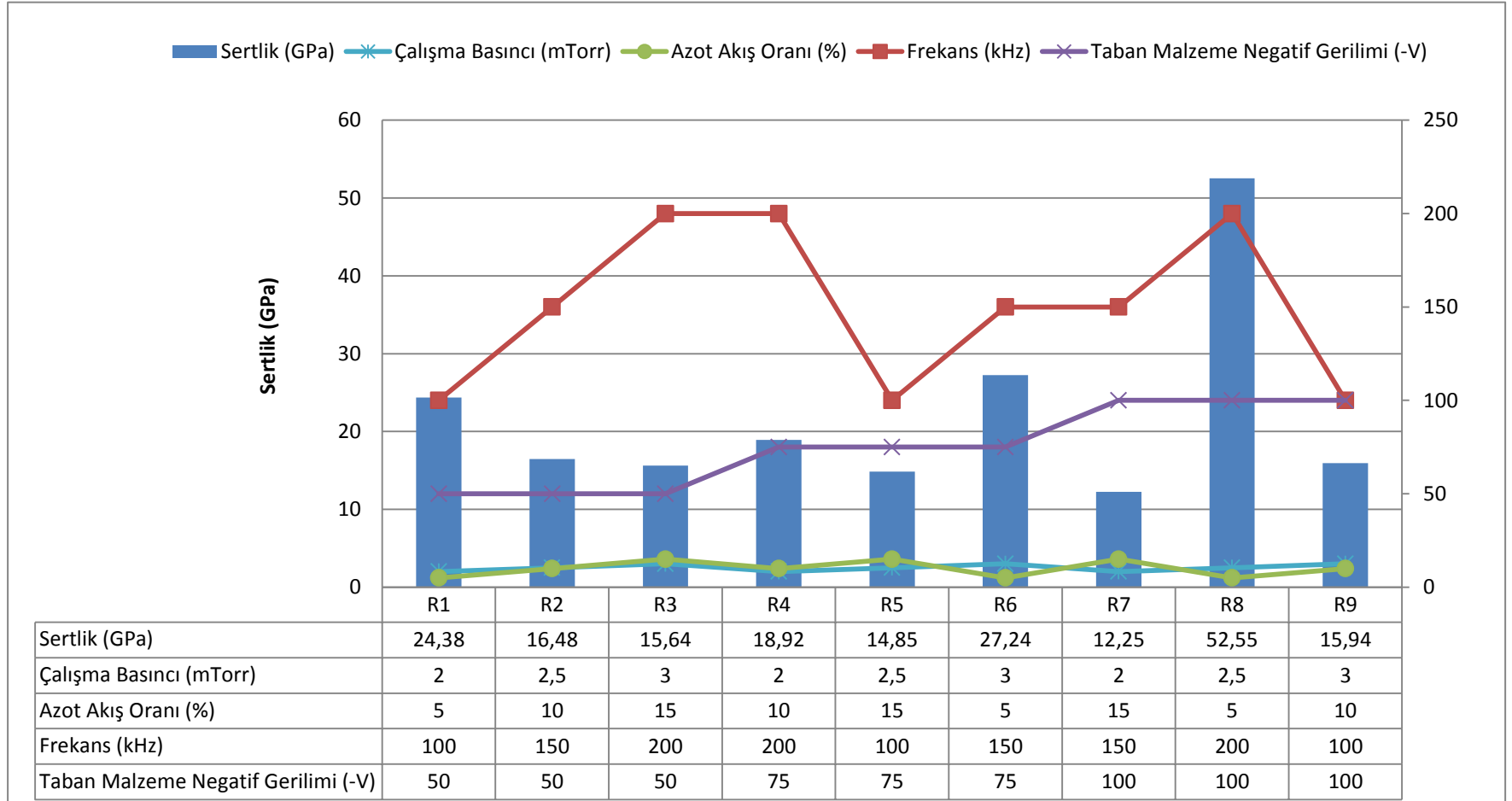
Ott *et al.* (2000) yaptıkları çalışma sonucu azot akışının artmasıyla sertlik ve elastise modüllerinin dıřtđęđnđ rapor etmişlerdir. Pierson *et al.* (2001, 2002) azot akışının artması ile TiBN filmlerin yapısı içindeki B atomlarının amorf BN halinde tane sınırlarında yer aldđđđđđ ve böylece tane sınırlarında kristal oranının daha az olmasına yol atıđđđđđ belirtmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada, dıřđđk oranda azot akışlarında (1sccm) yapı içinde 30-35GPa arasında sertlik değerine sahip TiB₂ benzeri bir yapı, 2-4 sccm azot akış oranlarında yapı içinde TiN ve TiB₂ fazlarının birleşiminden YMK TiBN fazı ve 6 sccm veya üzeri olunca yalnızca TiN nanokristalleri elde ettiklerini ve kaplamaların sertliğinin 10-15GPa değerlerine dıřtđęđđđđ rapor etmişlerdir. Keuncke *et al.* (2006) yaptıkları çalışma sonucu 22-31GPa sertliğe sahip TiBN filmler elde ettiklerini, TiBN filmlere azot eklenmesi (TiBN+N) durumunda ise sertlik değerinin 18-26GPa'a dıřtđęđđđđ belirtmişlerdir. Shtansky *et al.* (2005) ise yaptıkları çalışma sonucu 19-34GPa sertliğe sahip TiBN elde etmişlerdir (34GPa sertlik değeri %0 azot akış oranında elde edilmiştir). %14 azot akış oranında 250°C sıcaklıkta, -250 bias geriliminde ve 0.2Pa alışma basıncında 31 GPa sertlik değeri elde ettiklerini ve %14 azot akış oranında, sıcaklığın 200°C, negatif gerilimin -200V ve çalışma basıncının 0.07'ye dıřtđęđđđđ durumda 19-23GPa arasında sertlik değeri bulduklarını rapor etmişlerdir. Lu *et al.* (2006) %10N₂ akış oranında yaklaşık 26GPa, %27 N₂ akış oranında 52GPa sertlik değeri ve azot oranı %43'e ıkarıldıđđında 23GPa sertlik değeri elde etmişlerdir.

Birkaç çalışmada ise azot oranının artmasının TiBN kaplamaların sertliğinin artmasına yol açtığı rapor edilmiştir. Garcia-Gonzalez *et al.* (2007) yaptıkları çalışma sonucu TiBN filmlerin sertliğini maksimum 23.52GPa olarak elde etmişlerdir (15 sccm azot akış oranında). Bunun sebebi olarak, amorf TiB₂ fazının baskın olmasını ve nanokristal TiN (111) fazının tercihli büyümesini göstermişlerdir. 5 sccm azot akışında ise sertliğin 6.61 GPa'a düştüğünü belirtmişlerdir. Heau and Terrat (1998) yaptıkları çalışma sonucunda Ti-B hedeften magnetron sıçratma ile elde ettikleri TiBN filmlerinin sertliğinin N içeriğinin 0 sccm'den 5 sccm'ye artması ile sertliğin 8GPa'dan 44GPa'a kadar arttığını rapor etmişlerdir. 6sccm'nin üzerine kadar sertlik 44GPa iken azot akışı 8 sccm'ye yükseldiğinde kaplamaların sertliğinin 80GPa kadar yüksek bir değere ulaştığını rapor etmişlerdir.

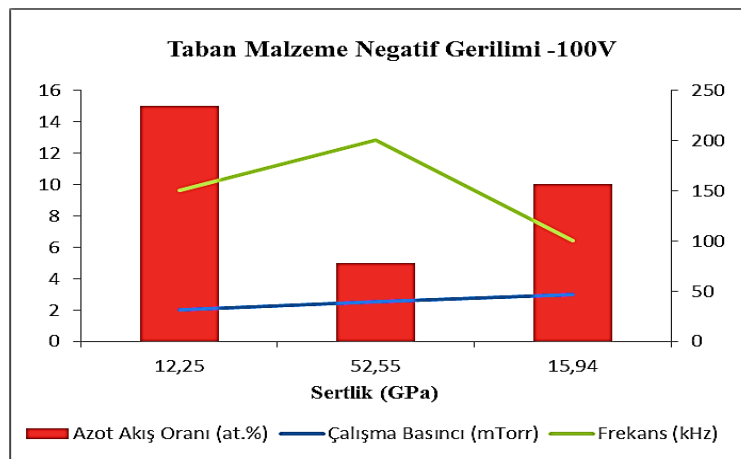
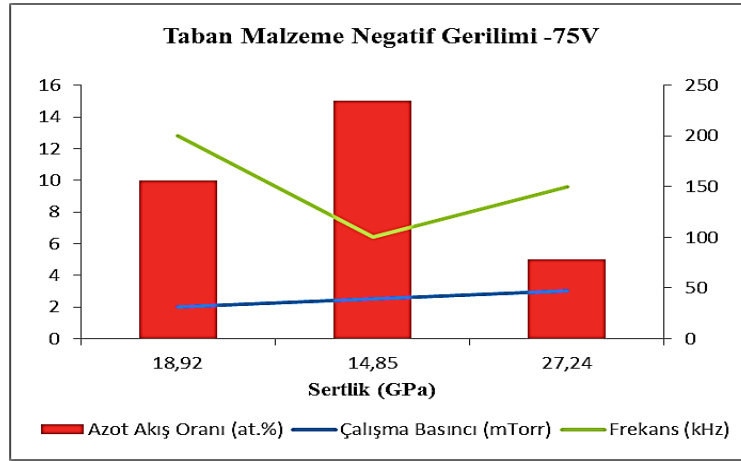
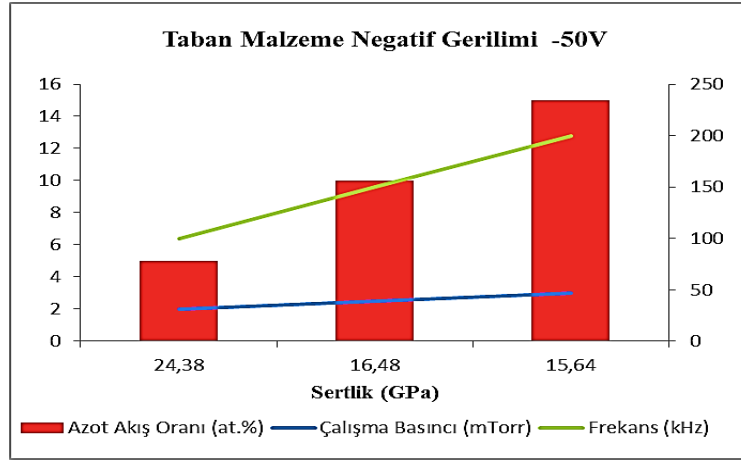
TiBN filmlere farklı alaşım elementleri ilave edilerek alaşım elementlerinin TiBN filmler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. TiBN filmlere Cr dope edilmesi sonucu filmlerin sertliği 30-33GPa olarak elde edilmiştir. 200C sıcaklıkta manyetik alanda sıçratma ile kaplanan bu filmlerin %14 azot akış oranında ve 0.2Pa çalışma basıncında -125V bias geriliminde 30 GPa sertlik değeri, -250V bias geriliminde 33GPa sertlik değeri, Si'un ilave edilmesi ile elde edilen TiSiBN filmlerin sertliğinin 17-25GPa değerlerine düştüğünü, Al ve Si birlikte TiBN filmlere dope edilince sertlik değerinin 19-23 GPa arasında değiştiğini rapor etmişlerdir (Shtansky *et al.* 2005). TiBN filmlerin nanosertliğinin Al dope edildiği durumda 12-25 GPa arasında değiştiği ve bu kaplamaların Ti_{1-x}Al_xN, BN ve TiB₂ fazlarının karışımına sahip olduğu not edilmiştir (Morales-Hernandez *et al.* 2004). Lin *et al.* (2008) P-CFUBMS yöntemini kullanarak TiBCN filmler üretmişler. TiBC filmlerin sertliği 43.78 GPa iken, %3N₂ akış oranında elde edilen TiBCN filmlerin sertliğini 48.58GPa olarak elde etmişlerdir. Küçük miktarda azotun birleşimi ile sertlikteki artma Ti (B, C) kristal sınırları boyunca küçük hacimli amorf BN'ün oluşmasına, böylece nanokristaller arasındaki sınırların kohezif enerjileri artmasına ve bu yüzden tane sınırlarındaki kaymanın etkin bir şekilde engellenmesine sebep olduğu not edilmektedir. Daha yüksek azot konsantrasyonlarında (10 ile 36 at.%), amorf BN'ün parça hacmi nanokristallerin parça hacminin azalmasıyla birlikte artarken, nanokristaller arasındaki sınırların koheziv enerjilerinin azalmasına ve bu yüzden kaplamaların sertliği

azalmasına yol açtığı rapor edilmiştir. Kiryukhantsev-Korneev *et al.* (2007) ise TiBN ve TiCrBN filmlerin sertliğini yaklaşık 30GPa olarak rapor etmişlerdir.

Şekil 4.24’de tüm parametrelerin TiTaBN filmlerin mikrosertlik değeri üzerindeki etkileri görülmektedir. Buna göre at.%5 azot akış oranında R1, R6 ve R8 kaplama parametrelerinde elde edilen yüksek sertlik değerleri literatürle örtüşmektedir. Benzer şekilde at.%15 azot akış oranında R3, R5 ve R7 kaplama parametrelerinde elde edilen düşük sertliklerde literatürle paralellik göstermektedir. Azot akış oranı TiTaBN filmlerde de TiBN filmler ile benzerlik göstermiş ve bu sebeple bu filmlerin sertlikleri üzerinde en etkin parametrenin azot akış oranı olduğu 9 kaplama şartında da görülmüştür. Azot akış oranının yanısıra taban malzeme gerilimi, frekans ve çalışma basıncıda filmlerin sertlikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Yüksek taban malzeme gerilimleri yüksek bası gerilmelerine sebep olarak filmlerin yoğun yapıda büyümesine ve sertliğinin artmasına sebep olurlar (Chu *et al.* 2006; Lin *et al.* 2008) ve ayrıca darbeli kaplama yönteminde iyonize edilmiş parçacıkların akışı frekansın etkisiyle artmaktadır (özellikle yüksek frekanslarda). İyonizasyonun artması ayrıca düşük kaplama basınçlarına izin verir (Barshilia and Rajam 2006). R8 kaplama parametrelerinden yüksek taban malzeme negatif gerilimi (-100V) yüksek bası gerilmelerine ve uygulanan yüksek frekans (200kHz) iyonize edilmiş parçacıkların akışını hızlandırmasına sebep olmuştur ve böylece bu iki parametrenin sıçratma basıncı üzerinde etkili olduğu düşünülerek ultrasertlikte TiTaBN filmlerin (52.55GPa) büyümesine olanak sağlamıştır. Sabit taban malzeme negatif gerilimlerinde (-50V,- 75V ve -100V) sertliğin diğer parametrelerle değişimi Şekil 4.25’de görülmektedir. Hem en yüksek sertliğin hem de en düşük sertliğin en yüksek taban malzeme negatif geriliminde elde edildiği görülmektedir.



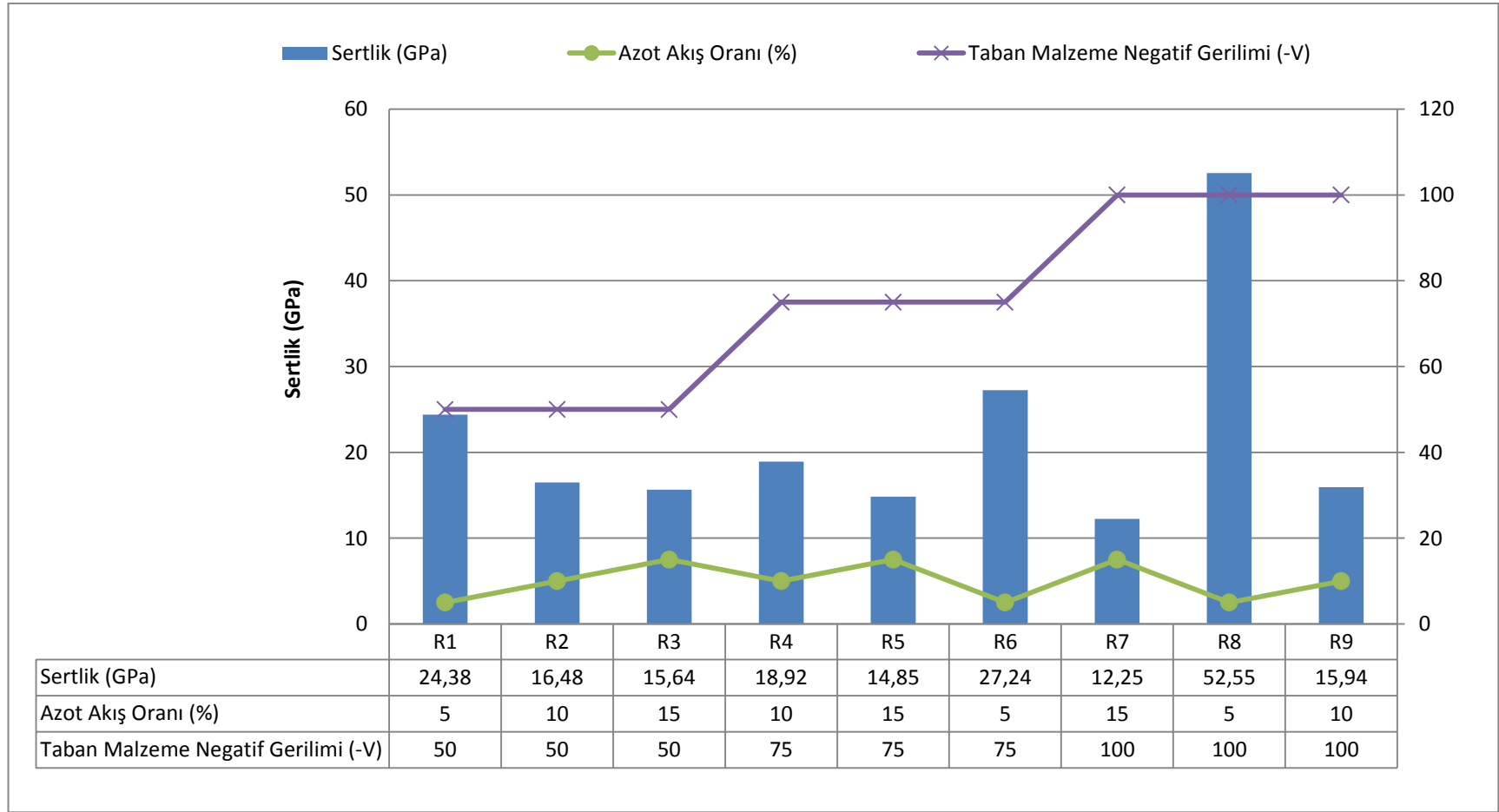
Şekil 4.24. Farklı proses parametreleri ile kaplanmış TiTaBN filmlerin mikrosertlikleri üzerinde proses parametrelerinin etkisi



Şekil 4.25. Aynı taban malzeme negatif gerilimlerinde sertlik üzerinde parametrelerin etkisi

Aynı taban malzeme gerilimlerinde azot akış oranı arttıkça sertlik değerinin azaldığı görülmüştür (Şekil 4.26). at.%15 azot akış oranında taban malzeme negatif gerilimi arttıkça sertlik değeri azalmıştır. Bu sonuç TiBN kaplamalar ile örtüşmektedir. TiN kaplamaların aksine, taban malzeme negatif gerilimi arttıkça TiBN kaplamaların sertliğinin azalmasına yol açar. Yüksek azot akış oranında sertlikteki azalmanın negatif gerilimin artması sonucu aşınma direncinin azalmasına yol açtığı rapor edilmiştir (Chaleix and Machet 1997). Benzer etki bu çalışmada R3, R5 ve R7 kaplama parametrelerinde sentezlenmiş TiTaBN filmlerde de görülmüştür. Sıçratma prosesi sırasında taban malzeme negatif gerilimin artmasının sertliğin artmasına yol açtığı rapor edilmektedir (García-Luis *et al.* 2005). Taban malzemeye uygulanan negatif gerilimin artması filmlerdeki bası gerilmelerinin artmasına yol açar ve bu olay kaplamaların gevrekleşmesine sebep olmaktadır (Chaleix and Machet 1997). R8 kaplama parametrelerinde elde edilen sertlik değeri bu sonuçla örtüşmektedir.

Chaleix and Machet (1997), XPS çalışmalarında TiN, TiB ve BN bağlarının karışımı ile oluşan TiBN filmlerin maksimum sertlikte olduğunu rapor etmişlerdir. Genellikle farklı fazların karışımının filmde yer alan her bir bireysel fazdan daha yüksek sertlik gösterebildiği görülmüştür. Ancak daha yüksek azot akış değerlerinde yalnız küçük miktarda TiB bağları ile TiN ve BN bağlarının karışımı yüksek sertlik için elverişli değildir. TiTaBN filmler içinde benzer bir etki R8’de gözlemlenmiştir. XPS analizi sonucu sadece R8 kaplama parametrelerinde büyütülen TiTaBN filmler TiN, TaN, TiB₂ ve BN bağlarının tamamını içermektedir. TiBN filmlerin sertliği yapı içerisinde oluşan hex-BN veya c-BN bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Hegzagonal BN TiBN filmlerin yumuşamasına sebep olurken, kübik BN süper sertlikte TiBN filmlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Aouadi *et al.* 2002; García-Gonzalez *et al.* 2007). Buna bağlı olarak kaplanan TiTaBN filmlerde en yüksek sertliğe sahip R8’de oluşan BN fazının kübik olduğu düşünülürken, en düşük sertliğe sahip R7’ de oluşan BN fazının ise hegzagonal veya amorf olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.26. Aynı taban malzeme negatif gerilimlerinde TiTaBN filmlerin mikrosertlikleri üzerinde azot akış oranının etkisi

4.6. Çizik Test Sonuçları

Kaplamaların taban malzemeye adezyonu kaplamaların performansı için kritik bir öneme sahiptir. Bu sebeple, adezyon özelliklerini iyileştirmek amacıyla bir çok araştırma yapılmıştır (He *et al.* 2006).

Adezyon iki yüzeyin Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik kuvvetler veya kimyasal bağ gibi arayüzey kuvvetleri tarafından bir arada tutulma durumudur (Bull and Rickbery 2005, Arslan *et al.* 2008). Adezyonu belirlemek için lazerle fotoakustik shockware, indentation ve çizik (adezyon) testi gibi yöntemler kullanılmaktadır (Gonczy and Randall 2005). Çizik testi tek ve/veya çoktabakalı kaplamaların taban malzeme ve arayüzeyleri arasındaki adezyon gerilmelerini belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Adezyon testinde artan bir yük altında elmas uç kullanılarak meydana gelen çizikler üzerinden elde edilen hasara neden olan yük belirlenir. Bu yük kritik yük (L_c) olarak tanımlanır ve genellikle L_c değeri ışık mikroskobu/SEM altında belirlenir (Bull 1997; Efeoglu and Arnell 2000).

Bu çalışmada, darbeli-doğru akım (pulsed-dc) manyetik alanda sıçratma yöntemi ile Taguchi $L_9(3^4)$ deney tasarımı kullanılarak kaplanan TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı–normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri Şekil 4.27 ile Şekil 4.35 arasında verilmiştir. Elde edilen kritik yük değerleri ise Çizelge 4.13’de görülmektedir.

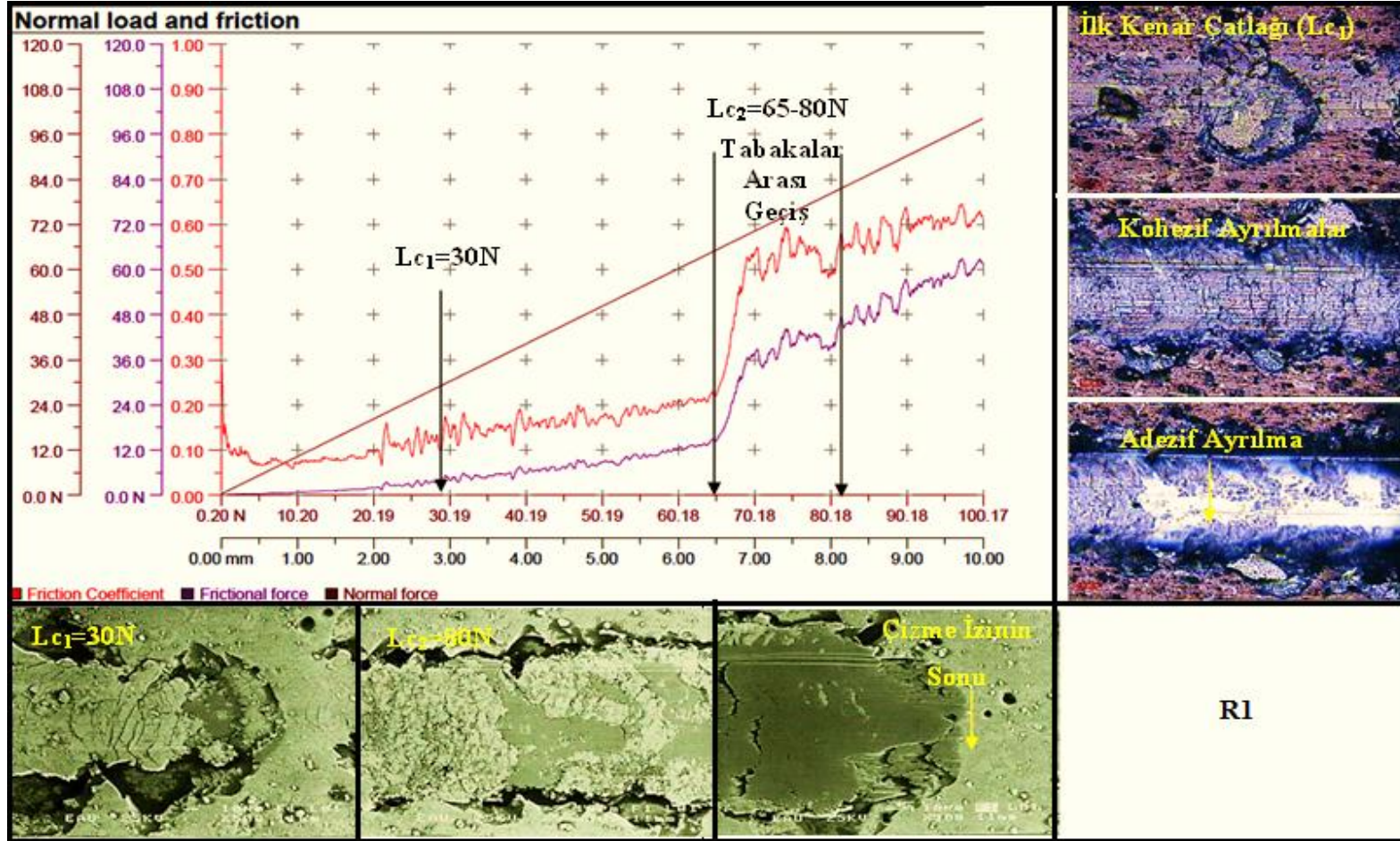
Çizelge 4.13. TiTaBN filmler için elde edilen kritik yük değerleri

Deney	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Kritik Yük(L_{c1})	30	36	38	32	34	26	40	20	28
Kritik Yük (L_{c3})	65-80	66-84	76-95	78-94	75-92	55-68	91-98	43-58	64-82

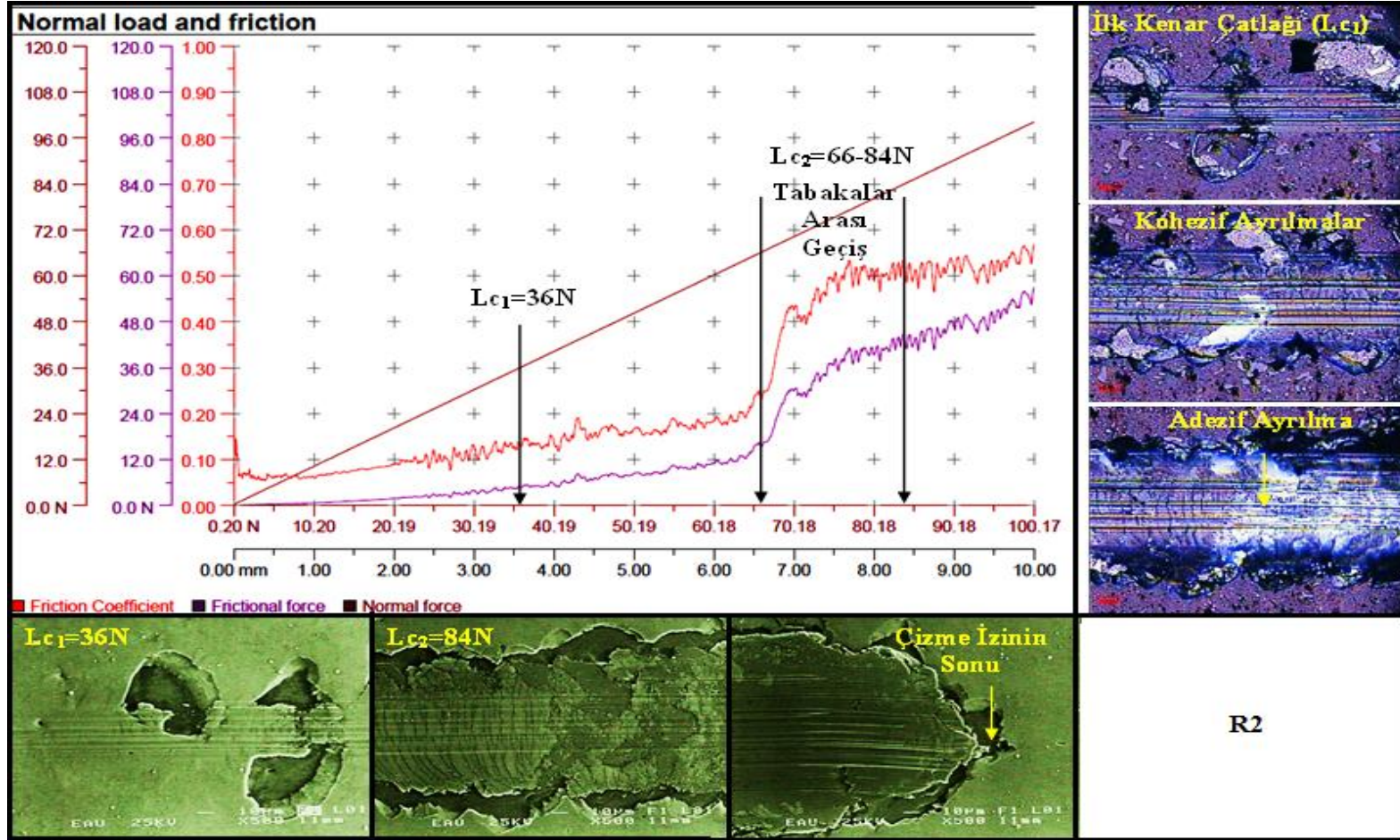
En yüksek kritik yük (L_c) değeri (40N) en düşük çalışma basıncı (2 mTorr), en yüksek taban malzeme gerilimi (-100 V) ve en yüksek azot akış oranında (at.%15) R7’de, en düşük kritik yük değeri (20N) ise en yüksek taban malzeme gerilimi (-100V) ve en düşük azot akış oranına (at.%5) sahip R8’de elde edilmiştir. Bu sonuca bağlı olarak taban malzeme geriliminin yüksek olması durumunda azot akış oranının değişmesi TiTaBN kaplamaların adezyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Benzer bir etki literatürde TiBN filmler içinde rapor edilmektedir. TiBN filmlerde azot akış oranının artmasıyla kaplamaların kritik yükünün arttığı belirtilmiştir (Chaleix and Machet 1997). Jung *et al.* (2003) azot konsantrasyonunun artması ile sertliğin azaldığını ve TiB_2 ’e azotun eklenmesi ile sertlikteki azalmanın bası gerilmelerinin azalmasından kaynaklandığını ve bası gerilmesinin azalması ile adezyonun arttığını rapor etmişlerdir. TiBN filmlerde, 0.6 sccm azot akış oranında kritik yük 15-20N iken kritik yükün 1.0 sccm’de 30N değerine çıktığı not edilmiştir. Keunecke *et al.* (2006) yaptıkları çalışma sonucu TiBN filmlerin kritik yük değerlerini 15-20 N arasında ve TiBN+N filmlerin kritik yük değerlerini 12-19 N arasında rapor etmişlerdir. %0 azot akış oranında TiBN filmlerin kritik yük değeri 30N iken %14 azot akış oranında kritik yük değeri 50N dur. TiBN filmlerin adezyonları azot oranının artmasıyla artmıştır. TiBN filmlerin kritik yük değerleri 30-46 N arasında iken, TiCrBN filmlerin kritik yük değeri ise 22N, TiSiBN filmlerin kritik yük değerleri 90N’un üzerindeyken, TiAlSiBN filmlerin kritik yük değerleri 37-54N arasında rapor edilmiştir (Shtansky *et al.* 2005). Son *et al.* (2002) yaptıkları çalışmalarında TiBN filmler için yaklaşık 25-26N kritik yük değeri elde etmişlerdir.

Bu çalışmada araştırma konusu olan TiTaBN kaplamalardan elde edilen kritik yük değerlerini karşılaştırmak için literatürde veri olmadığından yalnızca proses parametreleri referans alınarak değerlendirme yapılmıştır.

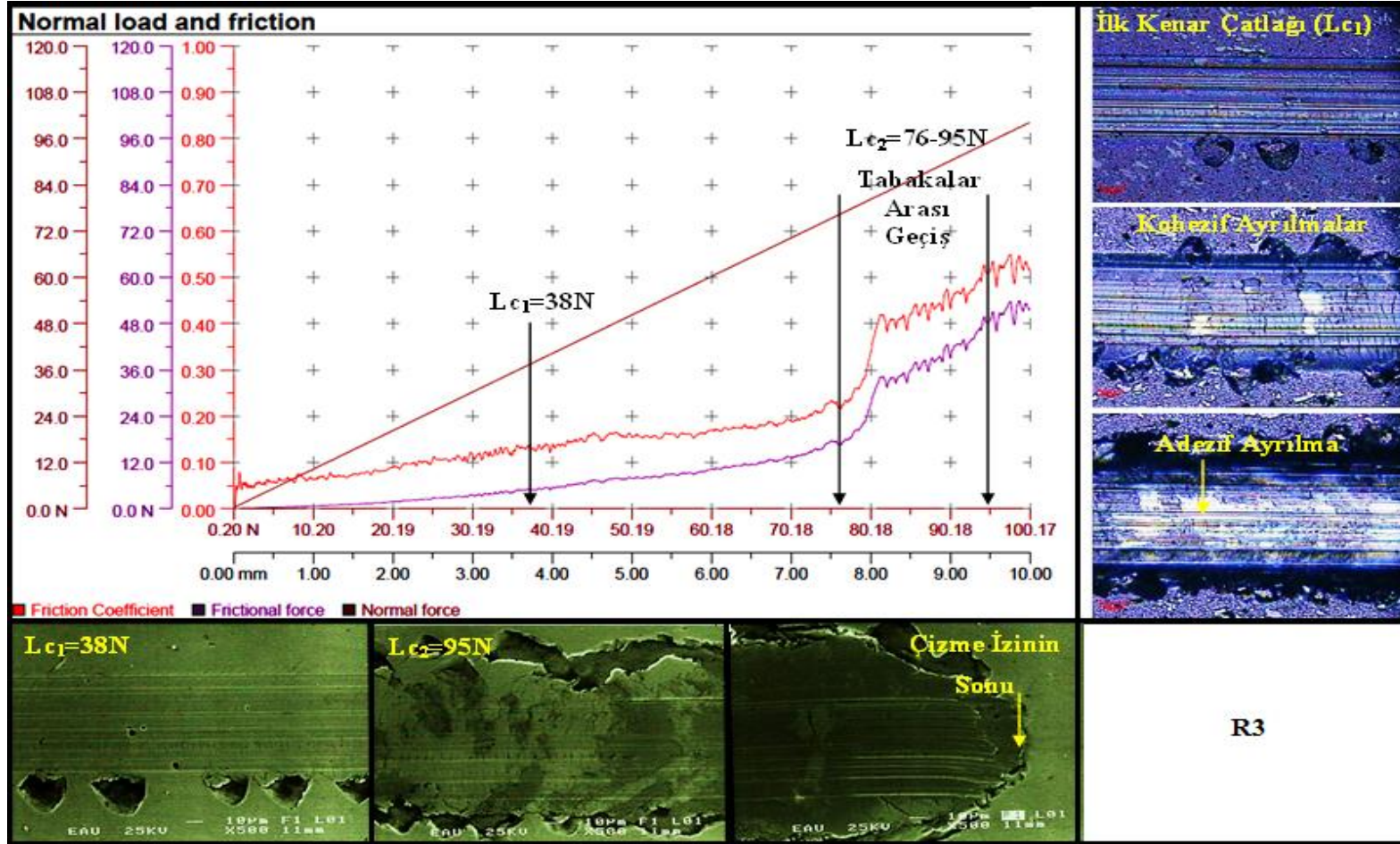
Yapılan bu çalışmada da TiTaBN filmler için kritik yük (L_{c1}) değerleri 20-40N arasındadır. TiTaBN filmlerden R7 kaplama parametrelerinde elde edilen kaplamalar en yüksek adezyon değerine sahiptir (40N). Proses parametrelerine göre R7 kaplama parametrelerinde büyütülen TiTaBN filmler en yüksek negatif gerilim (-100V) ve en yüksek azot akış oranına (at.%15) sahiptir.



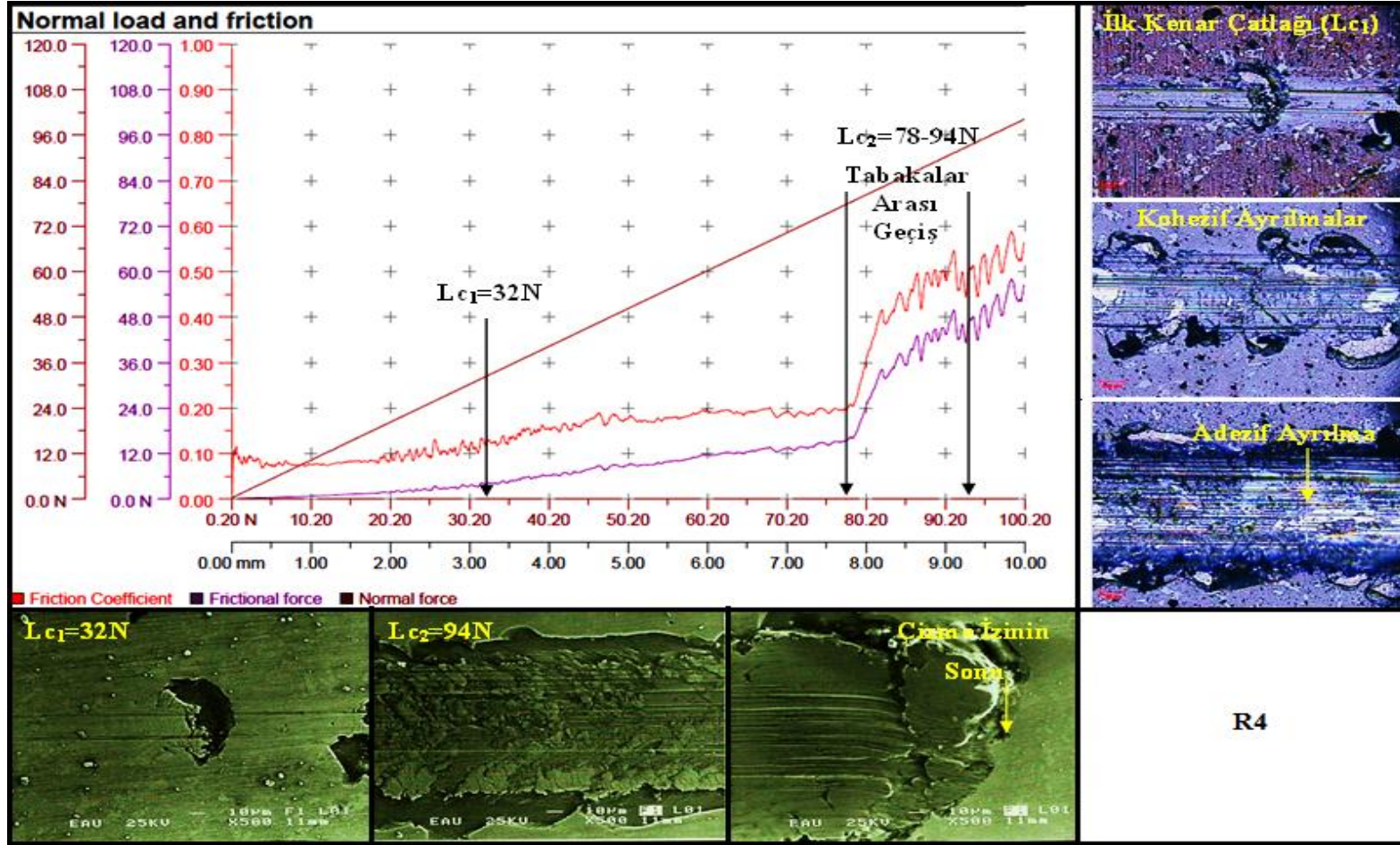
Şekil 4.27. R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri



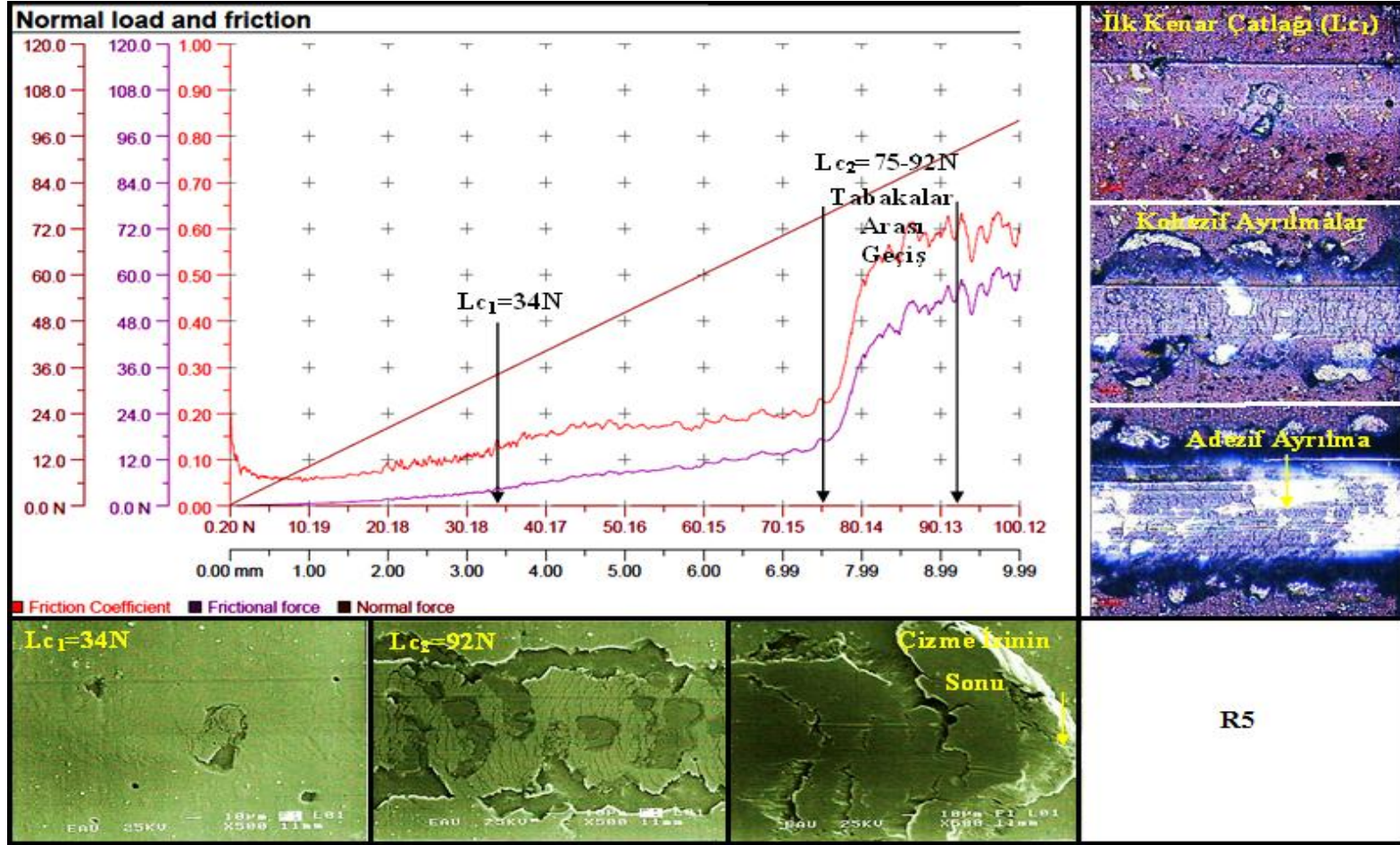
Şekil 4.28. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri



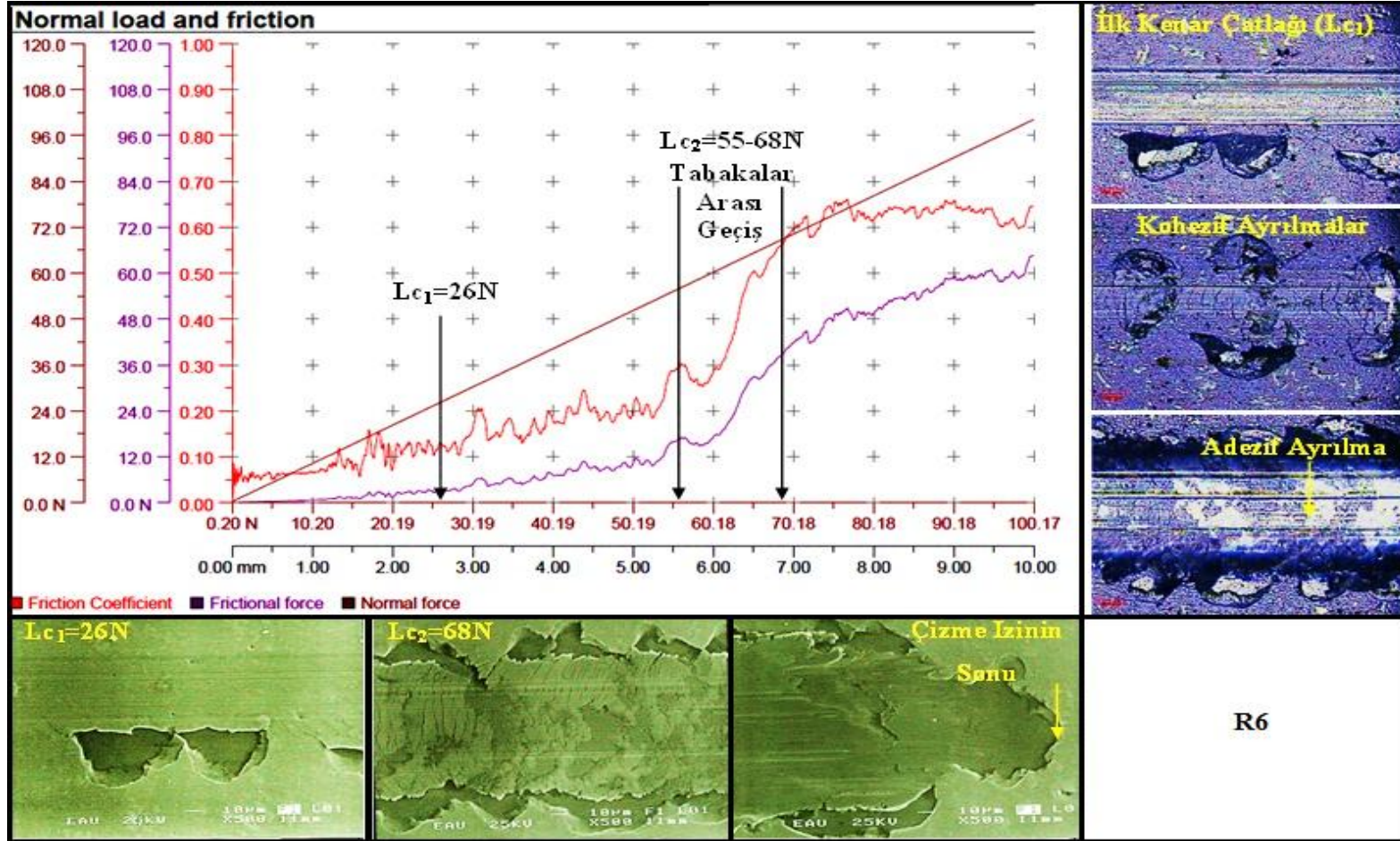
Şekil 4.29. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri



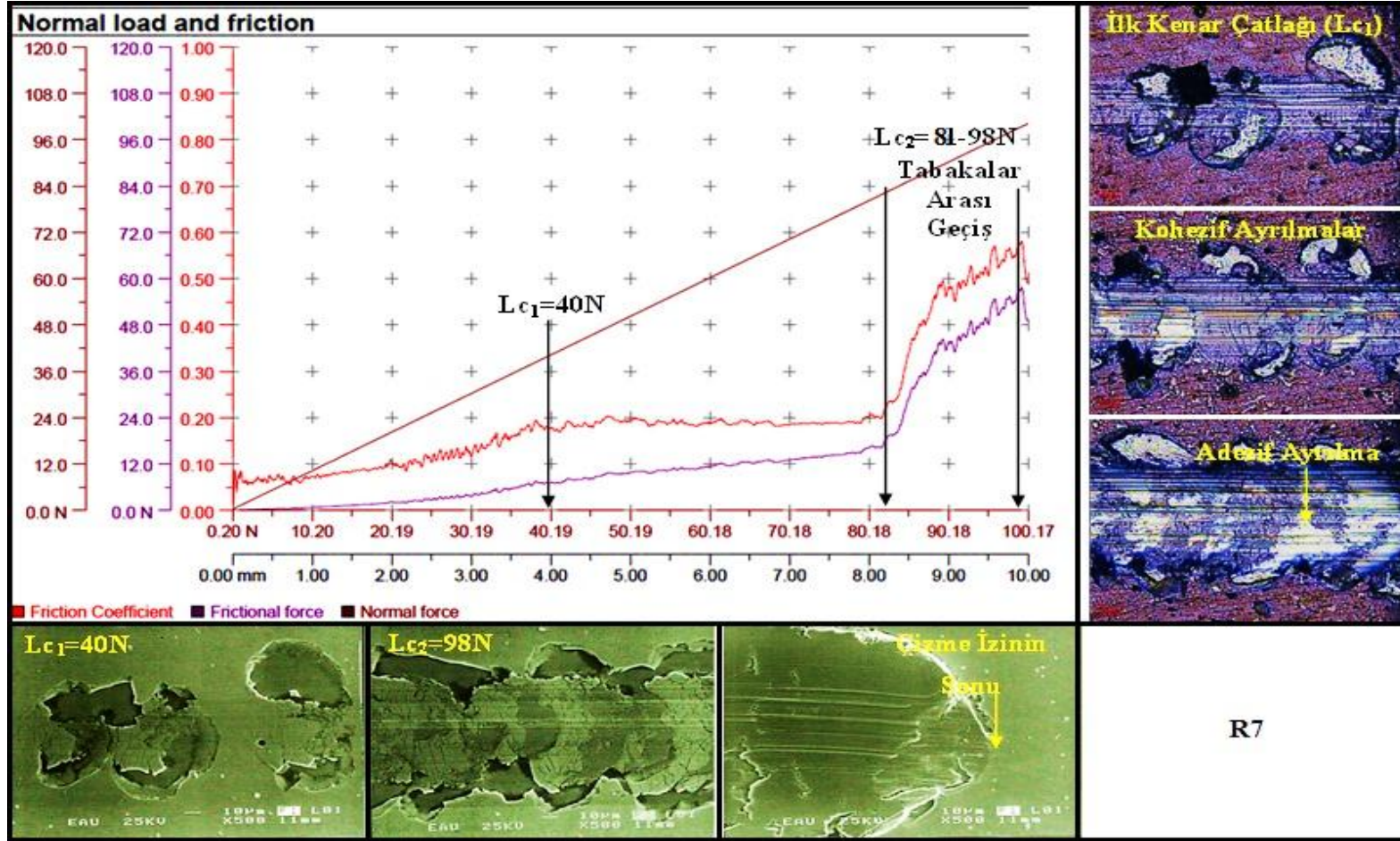
Şekil 4.30. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri



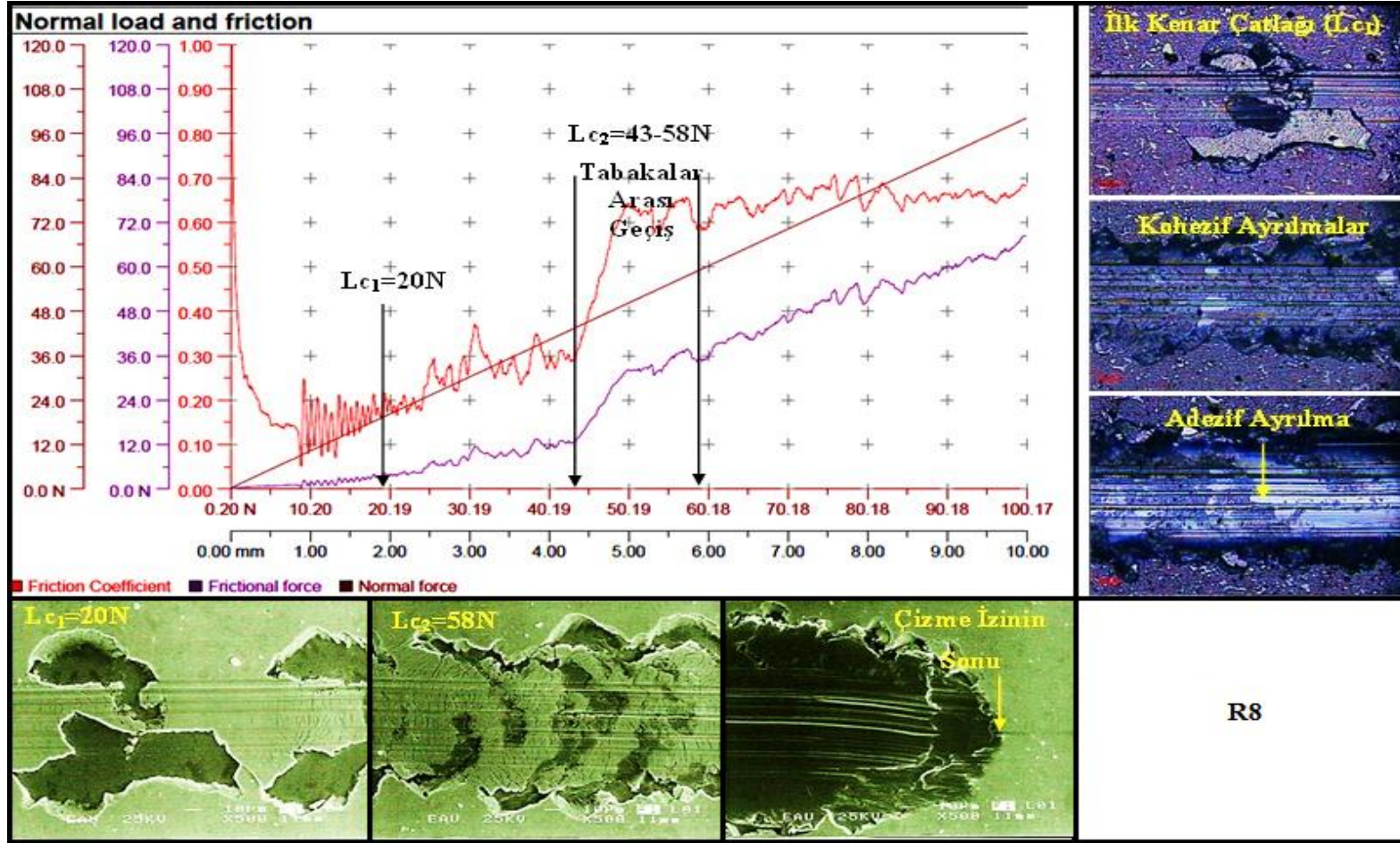
Şekil 4.31. R5 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri



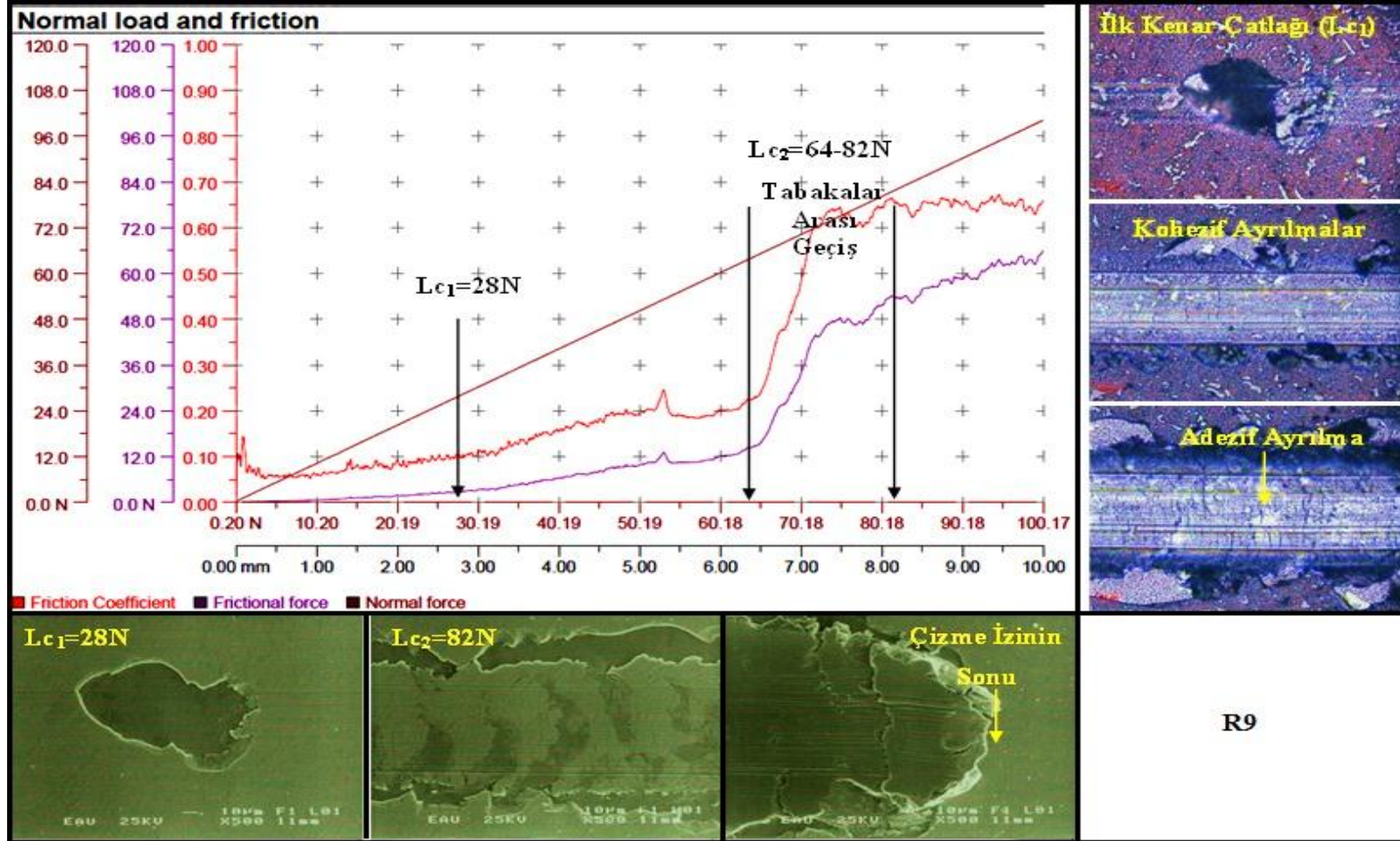
Şekil 4.32. R6 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri



Şekil 4.33. R7 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri



Şekil 4.34. R8 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri

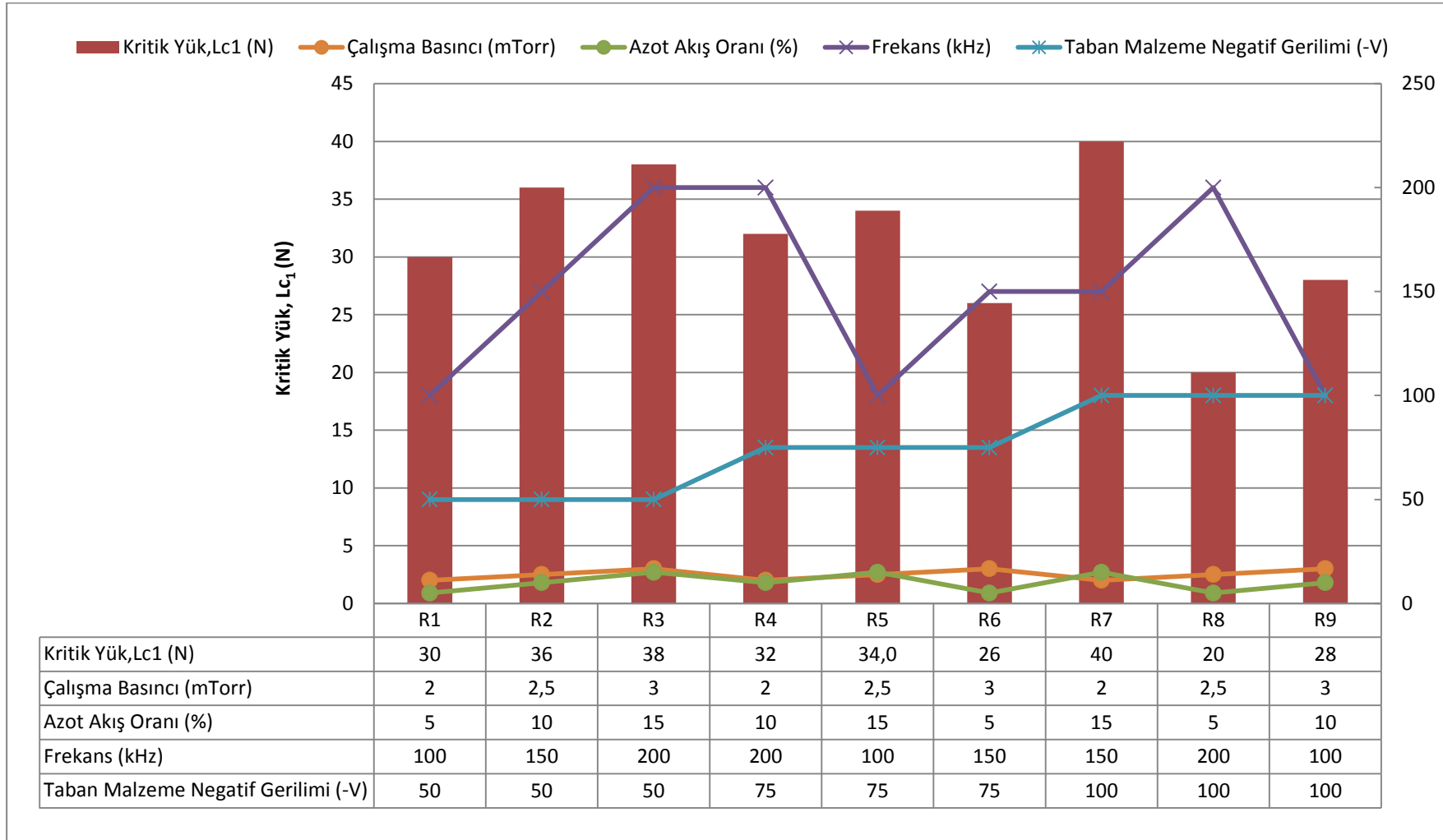


Şekil 4.35. R9 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı –normal yük grafikleri ve ışık mikroskobu-SEM görüntüleri

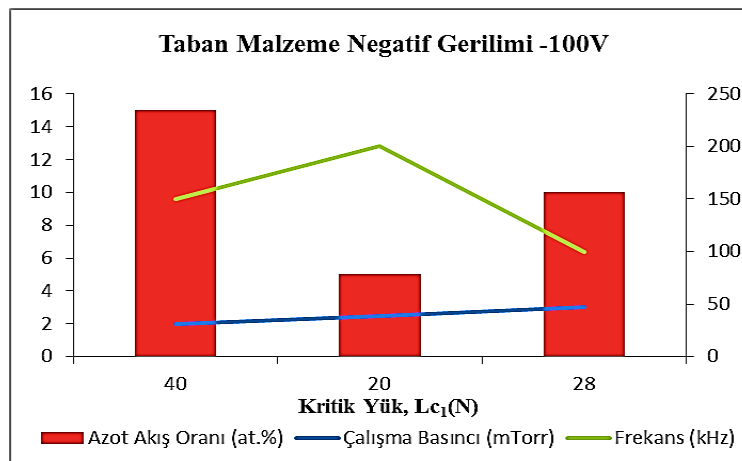
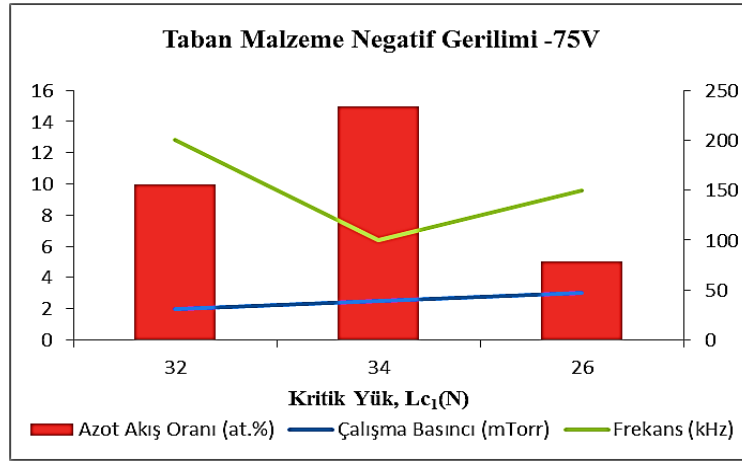
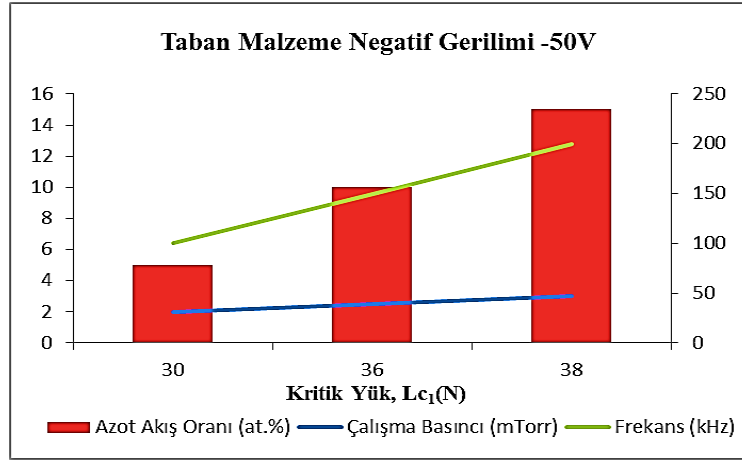
Düşük negatif gerilimlerde filmlerin zayıf performansının zayıf adezyon gerilmelerine sebep olduğu, bununla birlikte, negatif bias geriliminin artmasının filmlerin daha iyi adezyon gerilmelerine sebep olarak meydana gelecek hasara direnci artırdığı rapor edilmiştir (Chu *et al.* 2006). Ayrıca ince filmlerin adezyon özellikleri üzerinde darbeli negatif gerilimlerin faydası Sellers *et al.* (1998) tarafından da çalışılmıştır. Sellers *et al.* (1998), kuvvetli bir şekilde iyonize edilmiş film atomlarının enerjisine bias enerjisinin eklenmesi ile taban malzemenin içine implantasyonunun olabileceğini rapor etmişlerdir. Arnell *et al.* (2004) sıçratma esnasında darbeli-bias ve darbeli hedef avantajlarını göstermek için benzer mekanizmaları rapor etmişlerdir. Buna göre R7 kaplama parametrelerinde elde edilen yüksek adezyon sonucu (40N) negatif gerilme açısından da literatürle paralellik göstermektedir.

Şekil 4.36'da tüm parametrelerin kritik yük değeri üzerindeki etkileri görülmektedir. Buna göre, farklı proses parametrelerinde kaplanmış TiTaBN kaplamalar da aynı taban malzeme negatif gerilmelerde azot akışının artması ve çalışma basıncının azalması sonucu adezyonun arttığı gözlemlenmiştir. Bu etki Şekil 4.37'de daha açık bir şekilde görülmektedir. Kritik yükün en düşük taban malzeme negatif geriliminde (-50V) R1, R2 ve R3 kaplama parametrelerinde, frekansın, çalışma basıncının ve azot akış oranının artmasıyla arttığı görülmektedir. -75V taban malzeme geriliminde ise en yüksek azot akış oranında (at.%15) ve en düşük frekansta (100kHz) en yüksek adezyon değeri (34N) elde edilmiştir. En yüksek taban malzeme negatif gerilim değerinde (-100V) ise en yüksek azot akış oranında (at.%15) ve en düşük çalışma basıncında (2mTorr) maksimum kritik yük değerine (R7'de 40N) ulaşılmıştır.

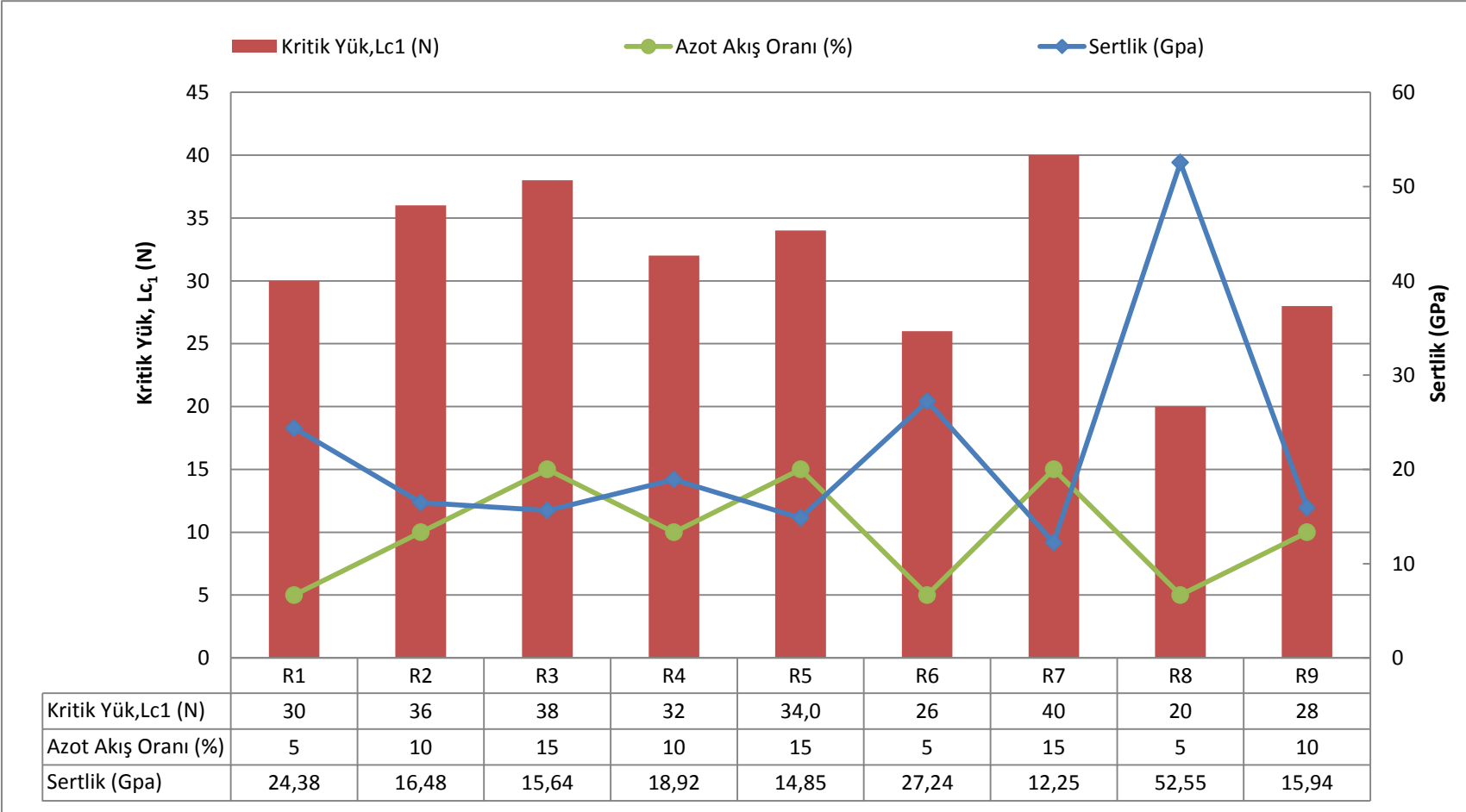
Aynı taban malzeme gerilimlerinde azot akış oranı arttıkça TiTaBN filmlerin sertliğinin de azaldığı mikrosertlik deney sonuçlarında verilmiştir. Böylece sertlik ve adezyon sonuçlarına bakılacak olursa azot akış oranı arttıkça kaplamaların sertlikleri azalmış ve kritik yük değerleri ise artmıştır (Şekil 4.38).



Şekil 4.36. Proses parametrelerinin TiTaBN kaplamaların adezyonuna etkisi



Şekil 4.37. Aynı taban malzeme gerilimlerinde kritik yük üzerinde diğer parametrelerin etkisi



Şekil 4.38. Kritik yükün sertlik ve azot akış oranı ile değişimi

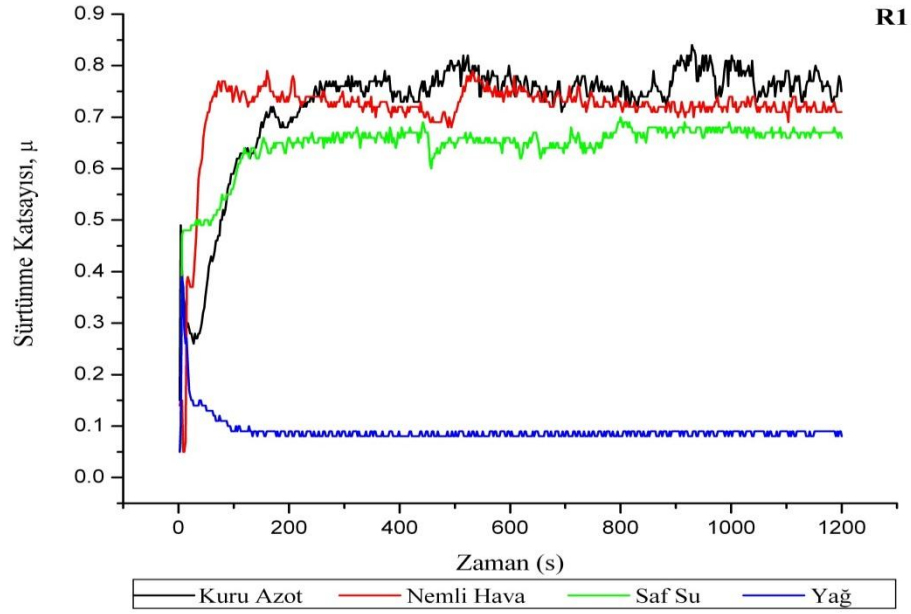
4.7. Tribo-Test Sonuçları

Sert filmlerin sürtünme ve aşınmaları kontak geometrisi, yüzey pürüzlülüğü, uygulanan yük, adezyon, taban malzemenin yük taşıma kapasitesi gibi bir çok parametre ile belirlenen kompleks bir olaydır. Bu parametrelerin aşınma prosesinde belirli bir derecede aşınma olayına katkı sağladığı belirtilmiştir (Shum *et al.* 2004).

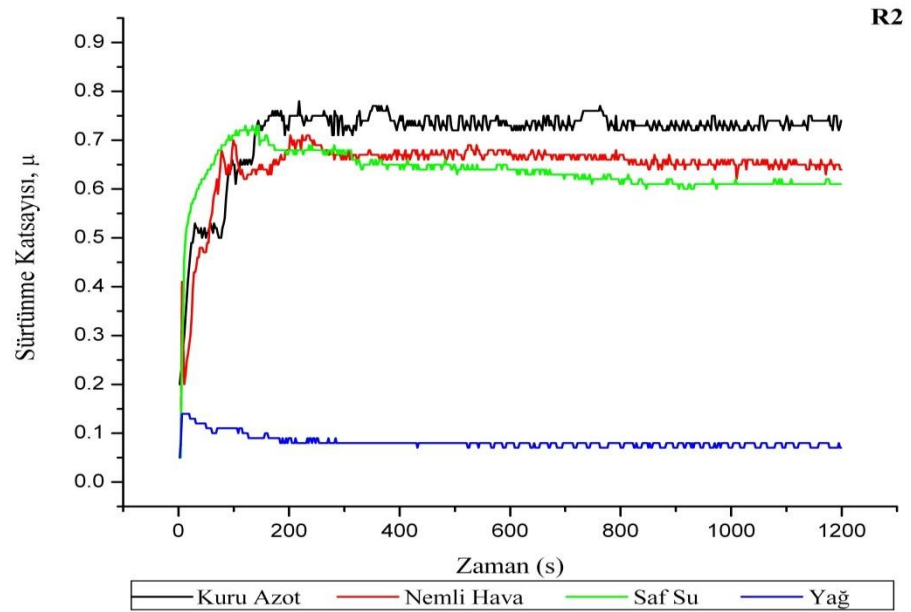
Çalışmanın bu bölümünde, darbeli-doğru akım (pulsed-dc) manyetik alanda sıçratma yöntemi ile kaplanmış TiTaBN filmlerin sürtünme ve aşınma özellikleri pin-on-disk aşınma cihazı kullanılarak farklı atmosfer şartları altında (kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ) araştırılmıştır. Kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ atmosferlerinde TiTaBN filmlerden elde edilen ortalama sürtünme katsayıları ve aşınma oranları Çizelge 4.14’de görülmektedir.

TiTaBN filmler için en yüksek sürtünme katsayısı (0.763) ve aşınma oranı ($1.81E-04 \text{ mm}^3/\text{Nm}$) kuru azot ortamında elde edilirken, en düşük sürtünme katsayısı (0.0651) ve aşınma oranı değerleri yağ ortamında ($2.98E-06$) elde edilmiştir. Farklı atmosfer şartları altında yapılan aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri hava ortamında 0.653- 0.725 arasında değişirken, kuru azot ortamında 0.695- 0.763, su ortamında 0.435- 0.659 ve yağ ortamında ise 0.0651- 0.0921 arasında değişmektedir. Hava ortamındaki aşınma oranları $1.43E-04 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve $1.30E-05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ arasında değişirken, kuru azot ortamında $1.81E-04 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve $1.60E-05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ arasında, su ortamında $3.32E-05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve $9.68E-06 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve yağ ortamında ise $1.32E-05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ve $2.98E-06 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ arasında değişmektedir. Her bir deneyde aşınma oranları kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ atmosferlerinde sırasıyla azalırken, sürtünme katsayıları da aynı sırayla azalma göstermiştir (Şekil 4.48).

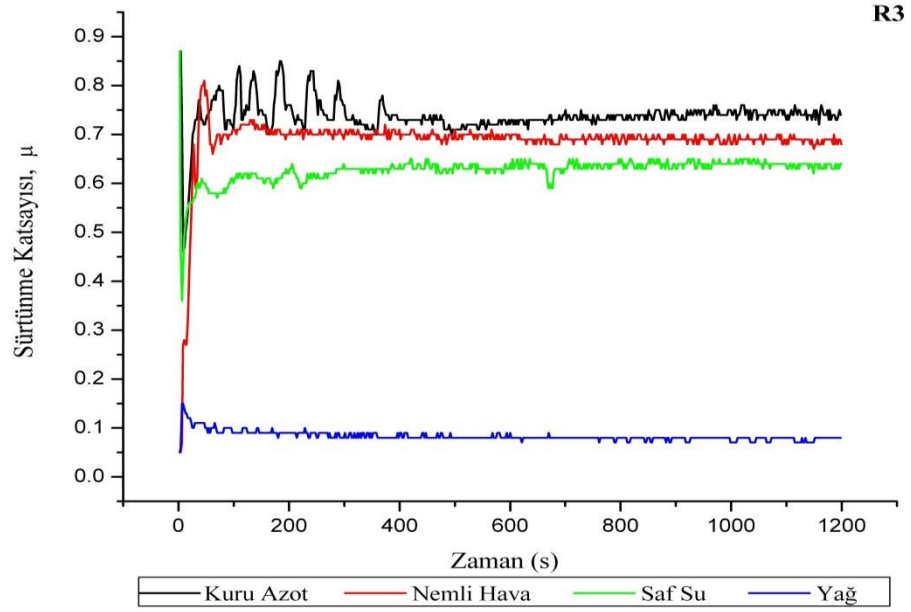
Farklı test atmosferlerinde TiTaBN filmlerin sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki Şekil 4.39 ile Şekil 4.47 arasında verilmiştir.



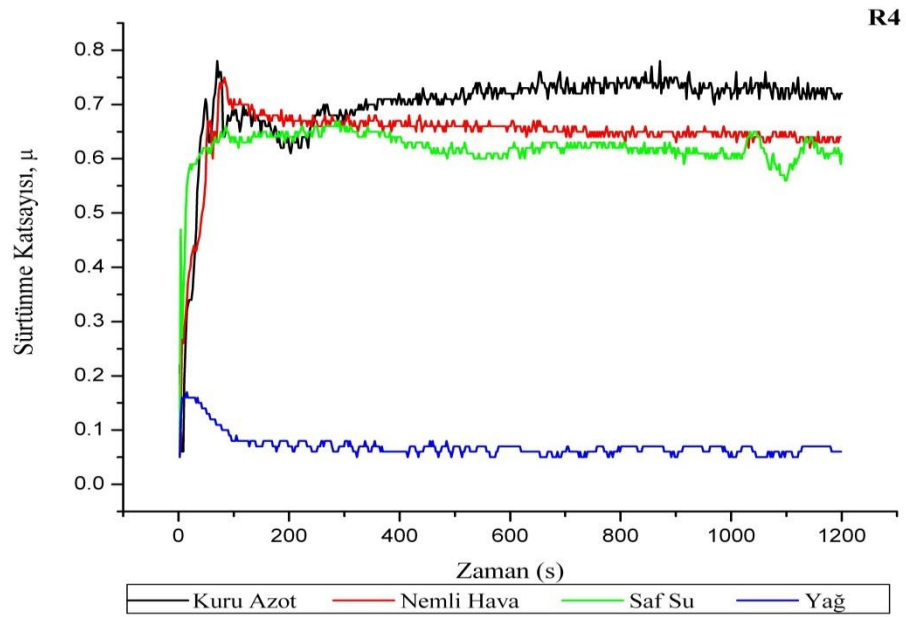
Şekil 4.39. R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



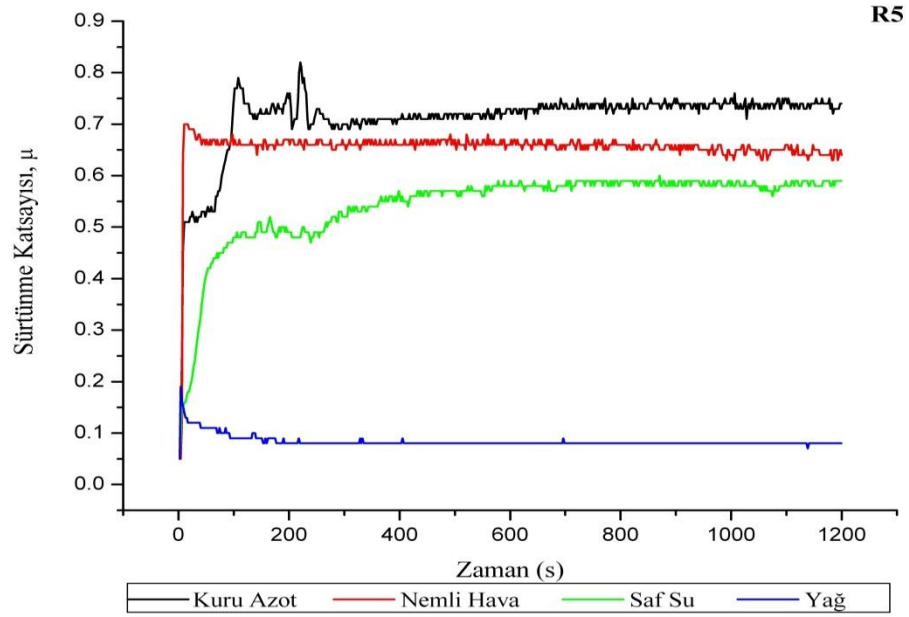
Şekil 4.40. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



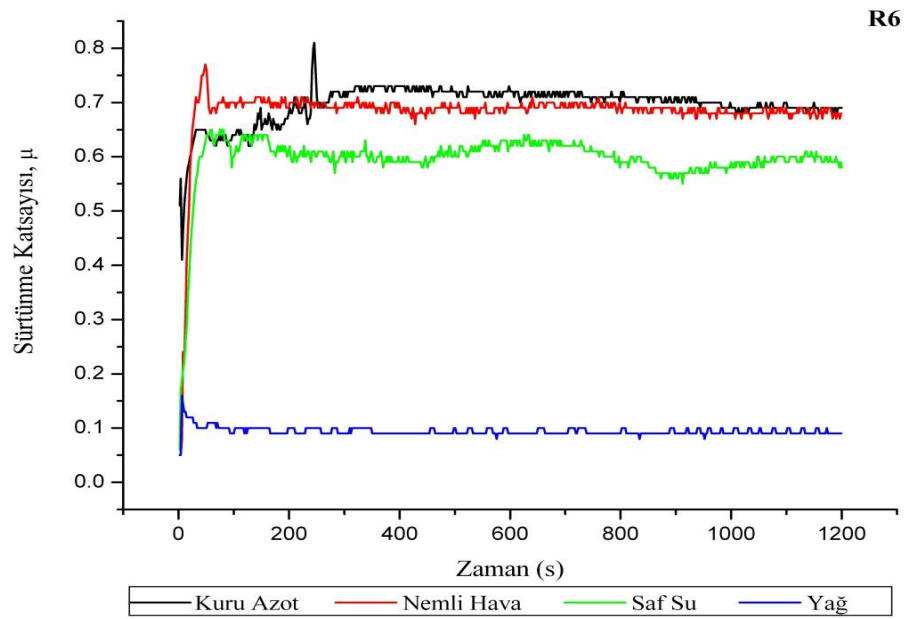
Şekil 4.41. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



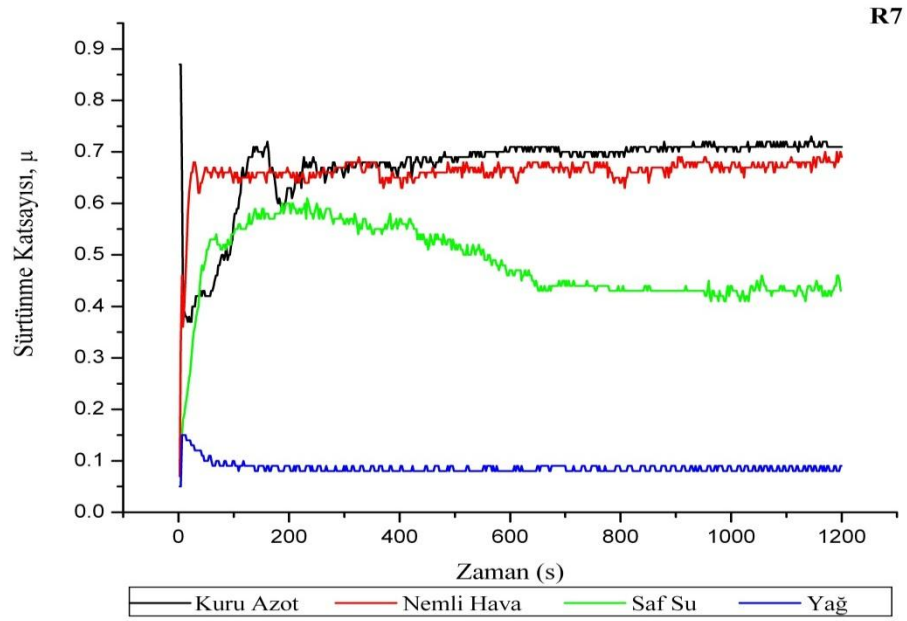
Şekil 4.42. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



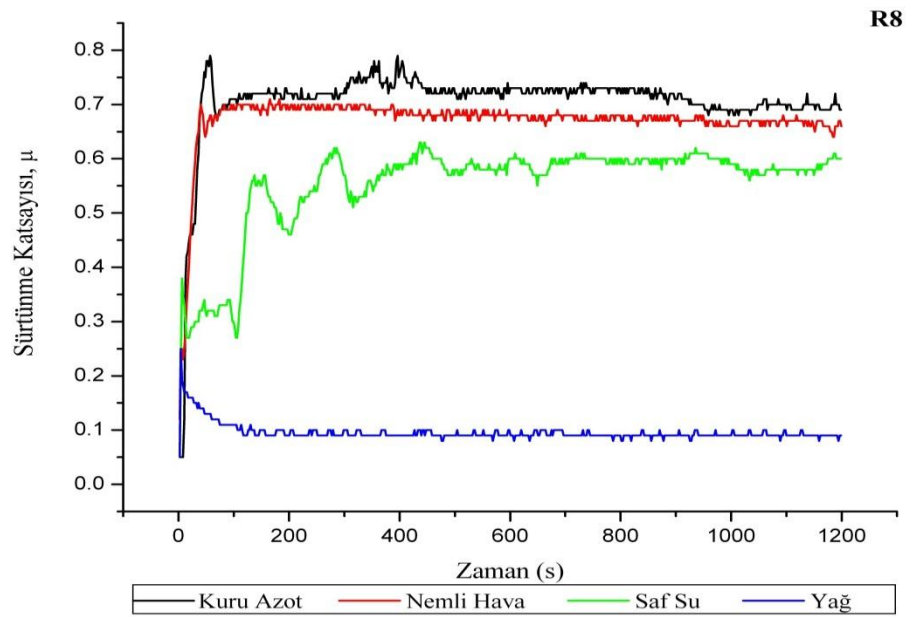
Şekil 4.43. R5 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



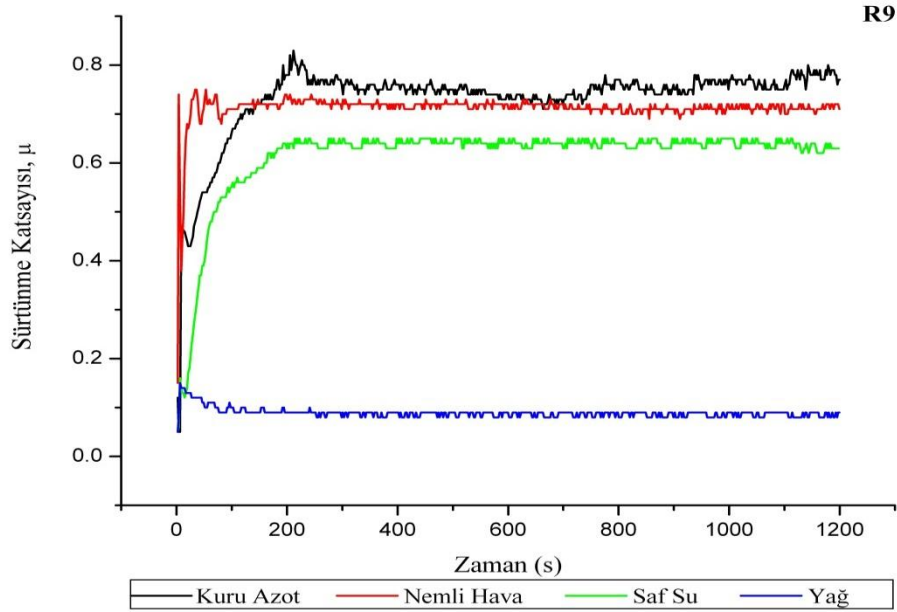
Şekil 4.44. R6 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



Şekil 4.45. R7 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



Şekil 4.46. R8 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki

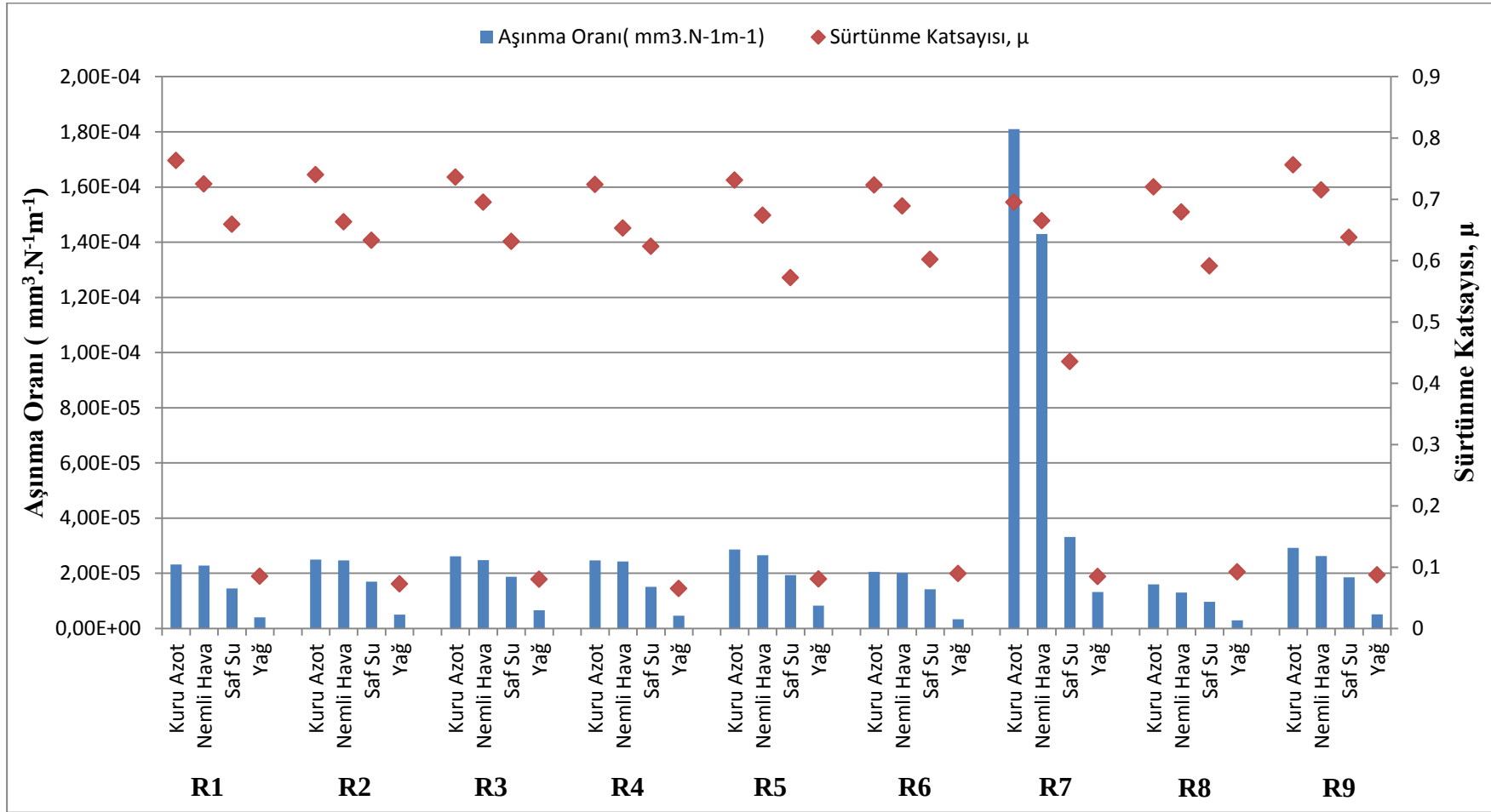


Şekil 4.47. R9 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartlarında sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki

Farklı ortamlarda yapılan tribo-testler sonucunda en düşük aşınma oranları bütün atmosferlerde en yüksek sertliğe sahip R8 kaplama parametrelerine elde edilirken, en yüksek aşınma oranları ise en düşük sertliğe sahip R7 kaplama parametrelerinde elde edilmiştir (Şekil 4.49). Aşınma hacminin sertliğin tersiyle lineer bir ilişki sergileyerek, sertliğin azalması ile arttığı rapor edilmiştir. Bu durumun pek çok birbiri üzerinde kayan malzeme çiftinin aşınma davranışının karakteristiği olduğu not edilmiştir. Achard Eşitliğine uygun olarak aşınma hacmindeki kayıpların aşınmış yüzeyin sertliği ile ters orantılı olduğu ve aşınma direncinin daha yüksek sertliklerde daha iyi olduğu rapor edilmiştir (Chaleix and Machet 1997). Chu *et al.* (2006) negatif gerilimin artmasıyla filmlerin aşınma oranının azalmasını, artan negatif gerilimlerde filmlerin sertliğinin artması ile açıklamışlardır. Aşınma prosesindeki asıl aşınma mekanizmasının abrasif aşınma olduğunu ve daha yüksek sertliğin kayma esnasında abrasif aşınmaya direnç gösterdiğini belirtmişlerdir.

Çizelge 4.14. Farklı atmosfer şartlarında TiTaBN filmlerin sürtünme katsayısı ve aşınma oranı değerleri

Kaplama No	Sürtünme Katsayısı, μ				Aşınma Oranı (mm^3/Nm)			
	Nemli Hava	Kuru Azot	Saf Su	Yağ	Nemli Hava	Kuru Azot	Saf Su	Yağ
R1	0.725	0.763	0.659	0.085	2.28E-05	2.32E-05	1.45E-05	4.05E-06
R2	0.663	0.74	0.633	0.0727	2.47E-05	2.50E-05	1.70E-05	5.03E-06
R3	0.695	0.736	0.631	0.0801	2.48E-05	2.61E-05	1.87E-05	6.58E-06
R4	0.653	0.724	0.623	0.0651	2.43E-05	2.47E-05	1.51E-05	4.58E-06
R5	0.674	0.731	0.572	0.0804	2.65E-05	2.86E-05	1.93E-05	8.26E-06
R6	0.689	0.723	0.602	0.0893	2.01E-05	2.05E-05	1.42E-05	3.33E-06
R7	0.665	0.695	0.435	0.0846	1.43E-04	1.81E-04	3.32E-05	1.32E-05
R8	0.679	0.72	0.591	0.0921	1.30E-05	1.60E-05	9.68E-06	2.98E-06
R9	0.715	0.756	0.638	0.0871	2.62E-05	2.92E-05	1.85E-05	5.13E-06

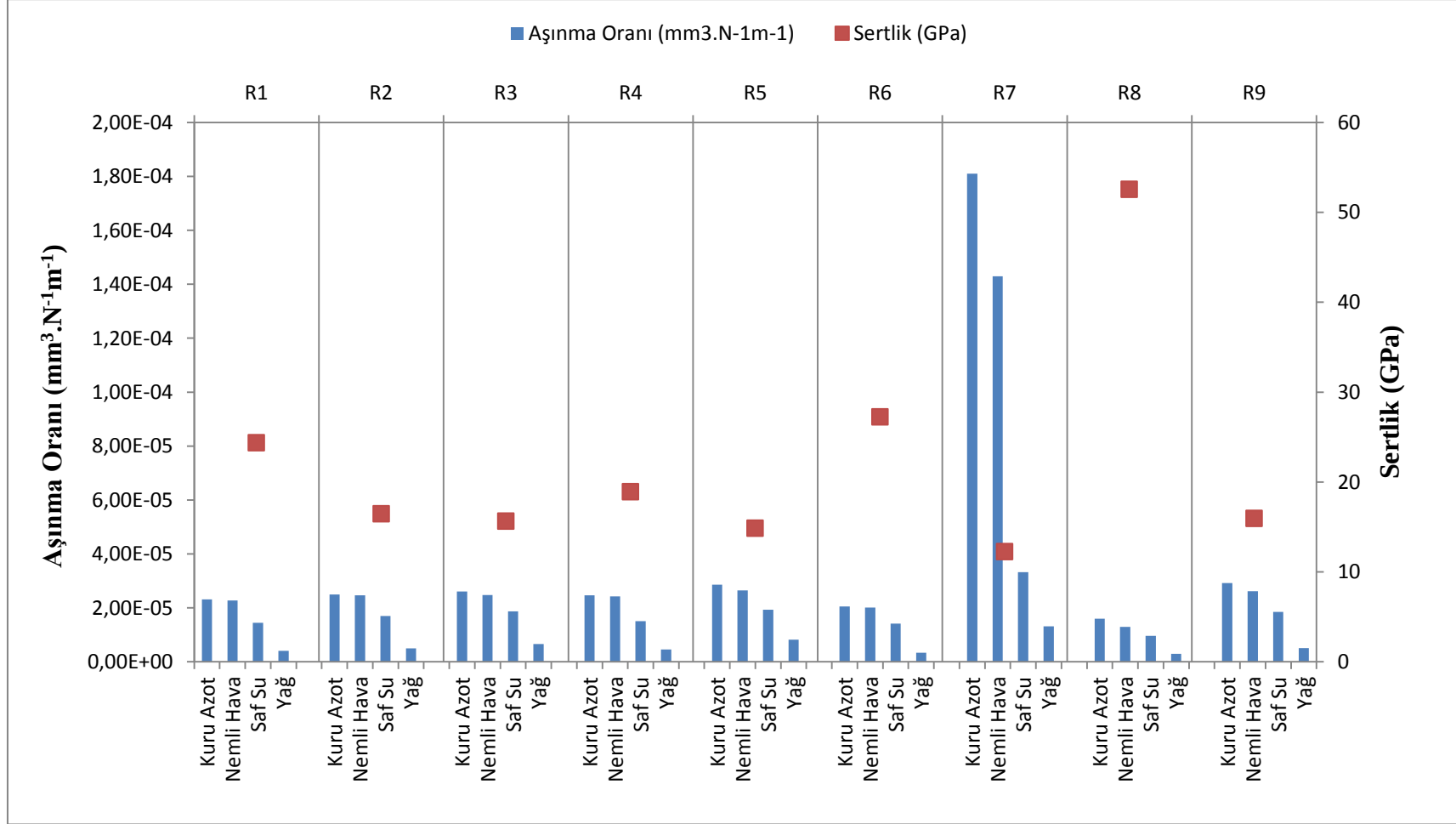


Şekil 4.48. Farklı test atmosferlerinde TiTaBN kaplamaların aşınma oranları ve sürtünme katsayıları arasındaki ilişki

R8 kaplama parametrelerinde elde edilen TiTaBN filmler yüksek sertlikleri sebebiyle düşük aşınma oranları sergilemişlerdir ve bu sonuç literatürle paralellik göstermiştir. TiTaBN filmlerde sabit taban malzeme gerilimlerinde (-50V, -75V ve -100V) azot akış oranının artmasıyla (at.%5, at.%10 ve at.%15) aşınma oranının arttığı görülmektedir (Şekil 4.54-Şekil 4.57). Ott *et al.* (2000) azot akışının TiBN filmler üzerindeki etkisini inceleyerek benzer bir etkiyi TiBN filmler için elde etmişlerdir. Azot akış oranının artmasıyla TiBN kaplamaların aşınma direncinin azaldığını, azotun ilave edilmesiyle kaplamaların amorf olarak büyüdüğünü rapor etmişlerdir. TiBN kaplamalardaki B-N bağlarının artmasının aşınmaya duyarlılığı artırdığı ve azot akış oranının artmasıyla TiBN kaplamaların sürtünme katsayılarının artarken aşınma direncinin azaldığı not edilmiştir. Benzer bir etki ayrıca Bhushan (1999) tarafından da rapor edilmiştir.

Keunecke *et al.* (2006) yaptıkları çalışma sonucu TiBN filmlerin sürtünme katsayısını 0.5, azotun eklenmesi sonucu elde edilen TiBN+N filmlerin sürtünme katsayısını 0.7 olarak rapor etmişlerdir. Buna göre azot akışının artması TiBN filmler için sürtünme katsayısının artmasına ve aşınma direncinin azalmasına neden olmaktadır.

Garcia-Luis *et al.* (2005) yaptıkları çalışma sonucunda 0-5 sccm arasındaki azot akışının tribolojik test sonuçlarını önemli derecede etkilemediğini, ancak azot akış oranının sürekli artışıyla aşınma oranı ve sürtünme değerlerinin arttığını belirtmişlerdir. Bu trend düşük negatif gerilimlerde elde edilen kaplamaların aşınma direnci için oldukça önemli bir durum olarak görülmüştür. Ayrıca sürtünme katsayısının filmin büyüme esnasındaki uygulanan negatif gerilimden bağımsız olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.49. Farklı test atmosferlerinde TiTaBN kaplamaların aşınma oranları ve sertlikleri arasındaki ilişki

Azotun ilave edilmesiyle yağlayıcı hegzagonal-BN fazının şekillenmesinin kaplamaların sürtünme katsayısının azalmasına yol açtığı belirtilmiştir. Azotsuz (saf TiB₂) büyütülen kaplamalar üzerinde yapılan aşınma deneyleri sonucunda ise pin'den aşınma izleri üzerine demir nodüllerinin transfer olması sonucu adezif aşınma mekanizması görülmüştür. Azotun ilave edilmesi ile film hasarına sebep olan debri partiküllerinin şekillenmesinin çok önemli olduğu not edilmiştir. Bu durumda aşınma mekanizması adezif aşınmadan abrasif aşınmaya dönüşerek sürtünme katsayısının ve aşınma oranının artmasından sorumlu olduğu görülmüştür. Azotun artması ile aşınma izi üzerindeki film debrilerinin (aşınma partiküllerinin) etkisinin baskın olduğu rapor edilmiştir.

Shtansky *et al.* (2005) yaptıkları çalışma sonucu TiBN filmlerin sertliklerinin 19-34GPa arasında, sürtünme katsayılarının 0.4-0.6 arasında olduğunu not etmişlerdir (34 GPa (%0 azot akış oranı)'da 0.6 ve 19 GPa (%14 azot akış oranı)'da 0.4-0.5 sürtünme katsayısı). Stobier *et al.* (2003) ve Rebholz *et al.* (1999) ise çalışmalarında 0.85-0.95 arasında sürtünme katsayıları elde etmişlerdir. Neidhardt *et al.* (2006b) ise TiBN nanokompozit kaplamaların sürtünme katsayılarını 0.7-0.9, TiCrBN filmlerin sertliği 30GPa iken sürtünme katsayısını 0.52 ve 33 GPa sertlikte ise sürtünme katsayısını 0.45 olarak rapor etmişlerdir. TiBN ve TiCrBN filmlerde artan azot konsantrasyonunda (%14) negatif gerilimin ve azot kısmi basıncının yükselmesi ile sürtünme katsayısının azaldığı not edilmiştir.

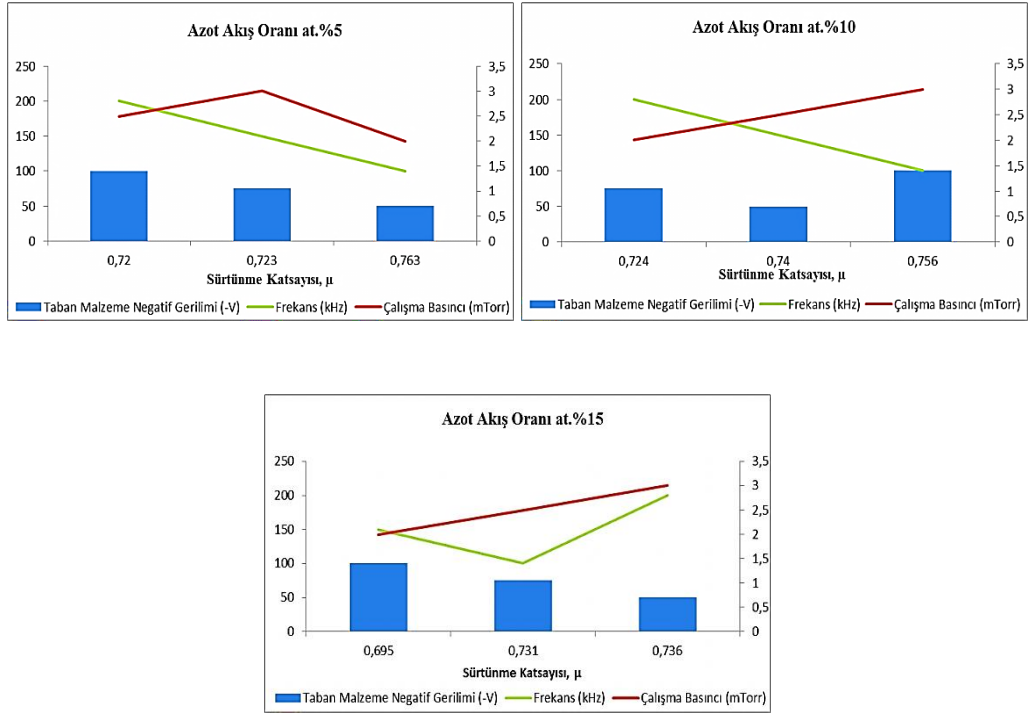
TiSiBN ve TiAlSiBN filmlerin sürtünme katsayıları ise 0.39-0.5 arasında değiştiği buna rağmen oda sıcaklığında TiSiBN ve TiAlSiBN filmlerin aşınma oranlarının TiBN ve TiCrBN filmlerden daha kötü olduğu rapor edilmiştir. Bunun sebebi olarak bu kaplamaların kararlı nanoyapılarının yüksek taban malzeme gerilimi ve nisbeten düşük sıcaklıklardaki kaplama sırasında tamamen gelişememesi olarak gösterilmiştir (Shtansky *et al.* 2005).

Lin *et al.* (2008) TiBC ve TiBCN_{0.03} üzerine yaptıkları çalışma sonucunda, TiBC filmlerin sürtünme katsayısını 0.7 ve aşınma oranını ise $4.83 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ olarak ve

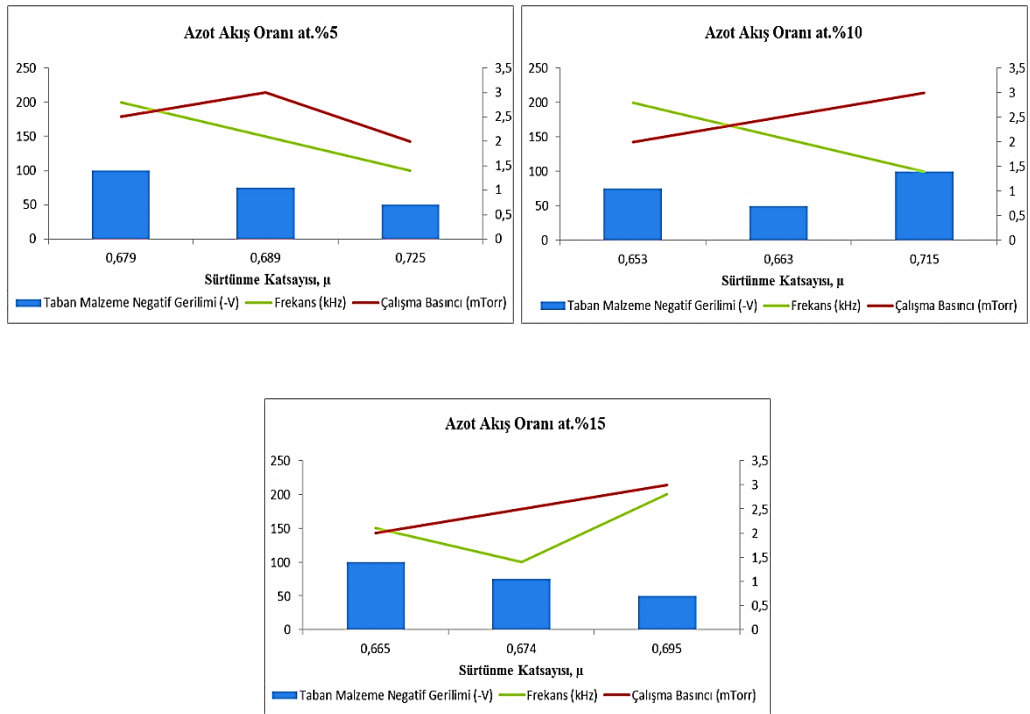
%3 N₂ akış oranında ise sürtünme katsayısının 0.65'e ve aşınma oranının ise $3.78 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ değerine düştüğünü rapor etmişlerdir. TiBC ve TiBCN_{0.03}'ün sürtünme katsayılarının ve aşınma oranlarının nisbeten yüksek olmasının TiB₂ kristal fazının yüksek hacim oranı olduğunu ve TiB₂ kristal fazlarının hem yüksek sertlik hemde yüksek sürtünme katsayısına sebep olduğunu belirtmişlerdir. Azot oranının artmasıyla TiBCN kaplamaların sürtünme katsayısı ve aşınma oranının azalması TiB₂ kristal fazının azalması ile ilişkilendirilmiş ve kaplamalarda amorf BN'ün hacimsel oranının arttığı rapor edilmiştir. Azot oranı at.%36'ya ulaştığında TiBCN kaplamaların aşınma oranında önemli bir artış gözlenmiştir. Bunun sert kristal fazının azalması ve amorf BN fazının hacimsel oranda aşırı şekillenmesinden kaynaklandığı rapor edilmiştir.

Bu çalışmada kaplanan TiTaBN'ün de TiBN ve TiBCN ile benzer olarak aşınma profili sergilediği, yani azot oranının artması sonucu aşınma oranının arttığı görülmüştür ve en yüksek azot akış oranlarına (at.%15) sahip R3, R5 ve R7 kaplama parametrelerinde elde edilen TiTaBN filmlerde aşınma oranının önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir (Çizelge 4.14.)

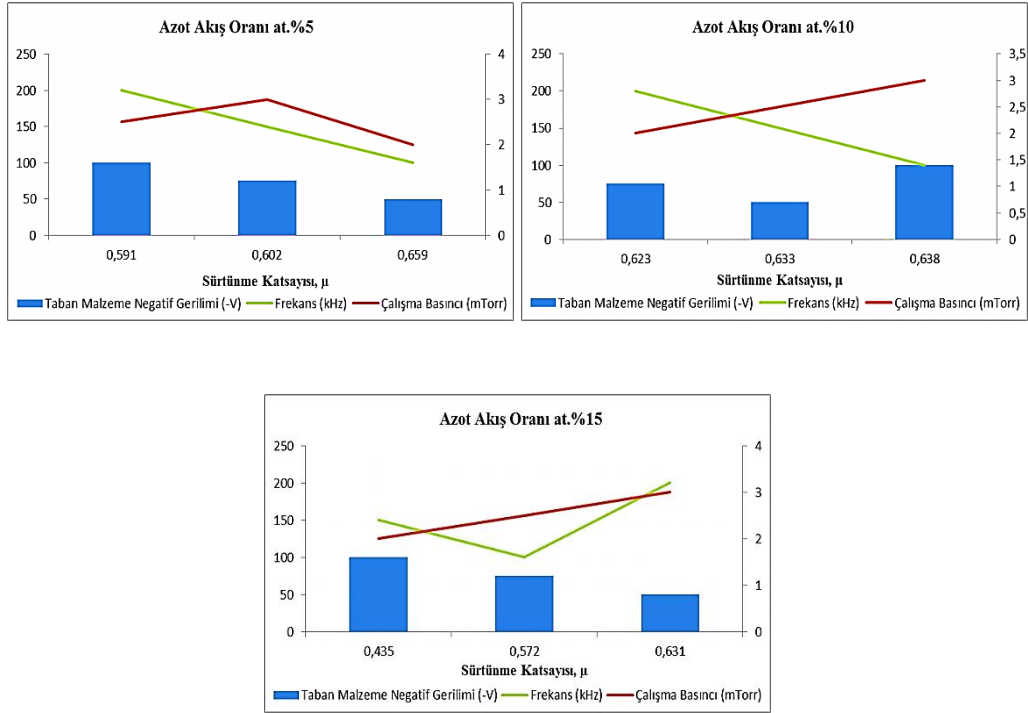
Farklı proses parametreleri kullanılarak yapılan bu çalışmada; TiTaBN filmler için en düşük azot akış oranında (at.%5) taban malzeme gerilimi (-50V, -75V, -100V) ve frekans değerleri (100kHz, 150kHz, 200kHz) arttıkça hava ve su ortamlarında sürtünme katsayılarının azalırken, yağ ortamında sürtünme katsayısının arttığı gözlemlenmiştir. at.%10 azot akış oranında frekansın artması, çalışma basıncının azalması ile hava ve yağ ortamlarında sürtünme katsayılarının azaldığı tespit edilmiştir. at.%15 azot akış oranında ise taban malzemeye uygulanan negatif gerilimin artması ve çalışma basıncının azalması ile hava, azot ve su ortamlarında sürtünme katsayıları azalmıştır (Şekil 4.50-Şekil 4.53).



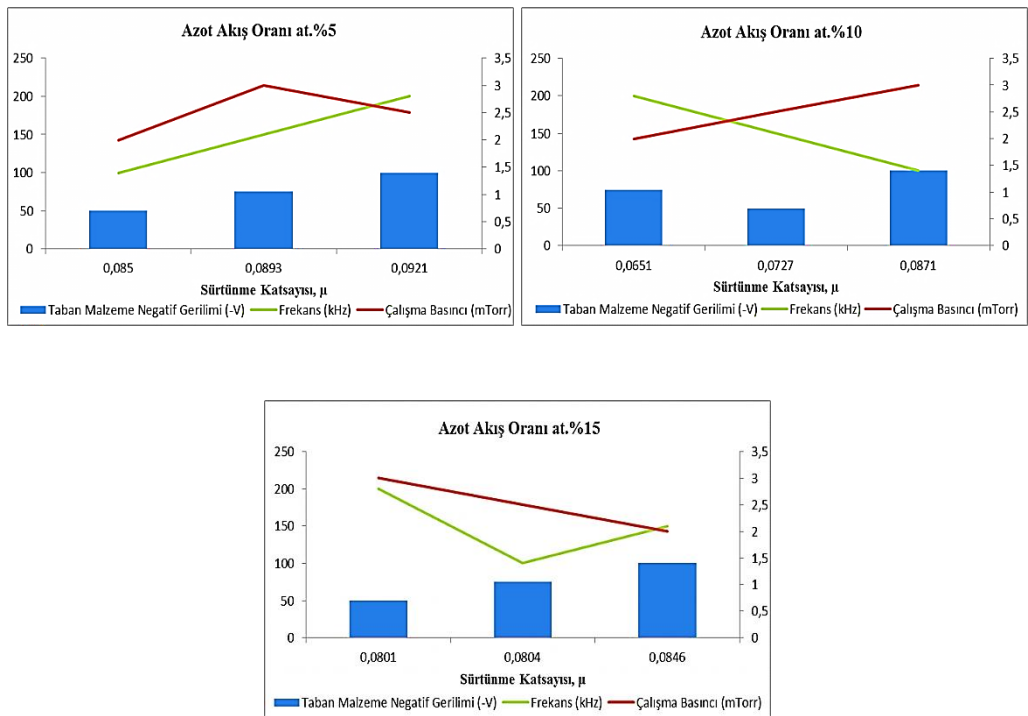
Şekil 4.50. Sabit azot akış oranlarında azot ortamında elde edilen sürtünme katsayılarının diğer parametrelerle değişimi



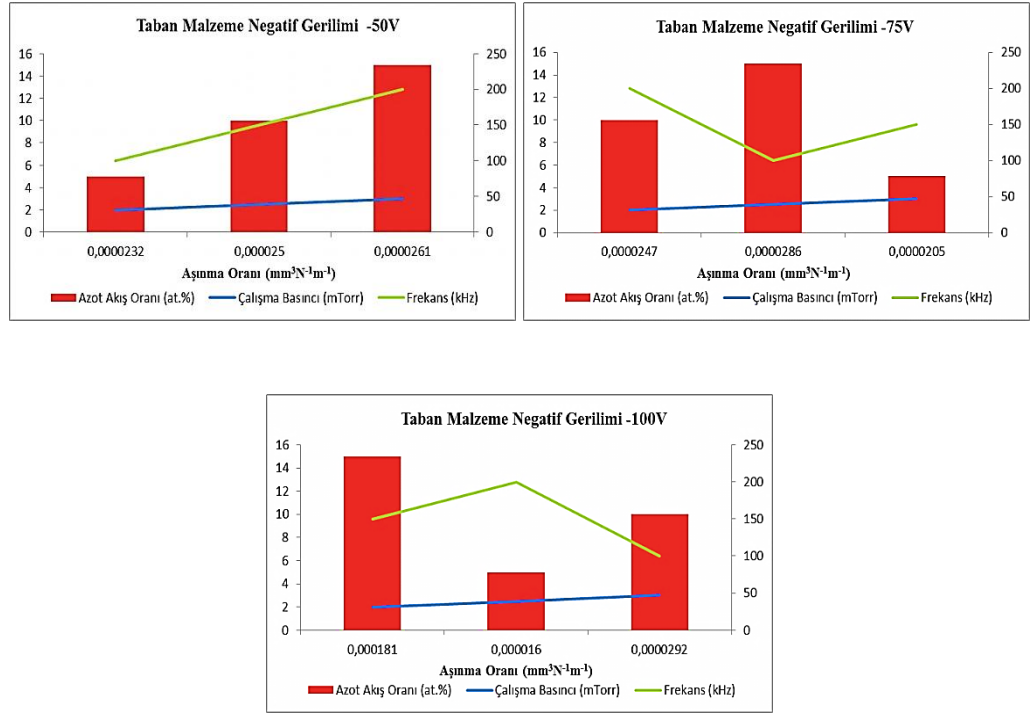
Şekil 4.51. Sabit azot akış oranlarında hava ortamında elde edilen sürtünme katsayılarının diğer parametrelerle değişimi



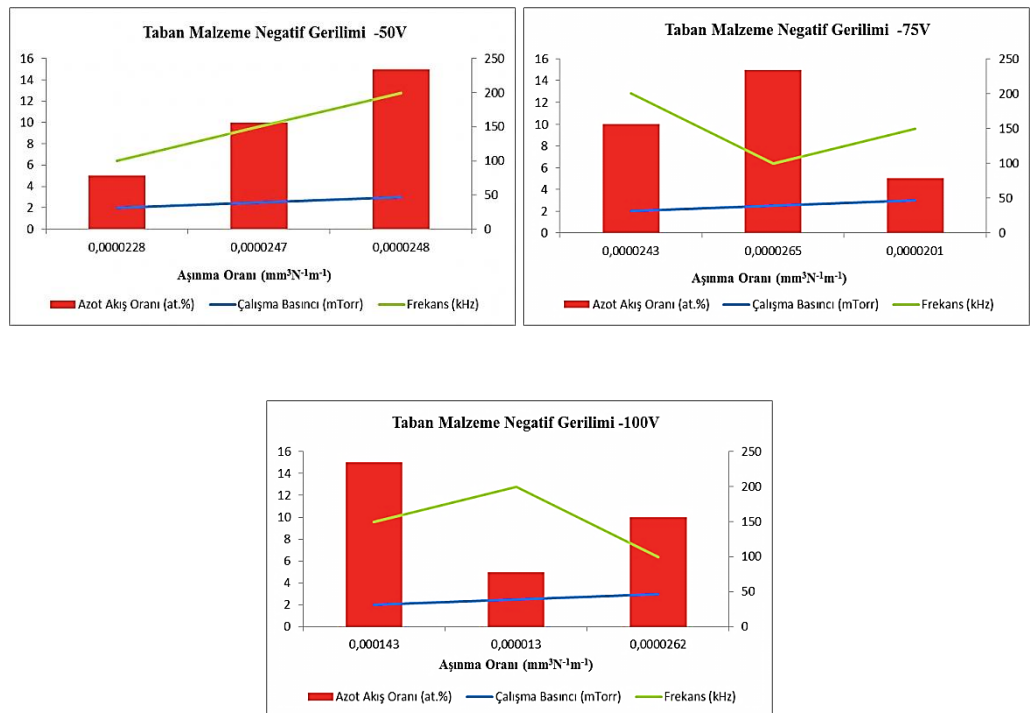
Şekil 4.52. Sabit azot akış oranlarında su ortamında elde edilen sürtünme katsayılarının diğer parametrelerle değişimi



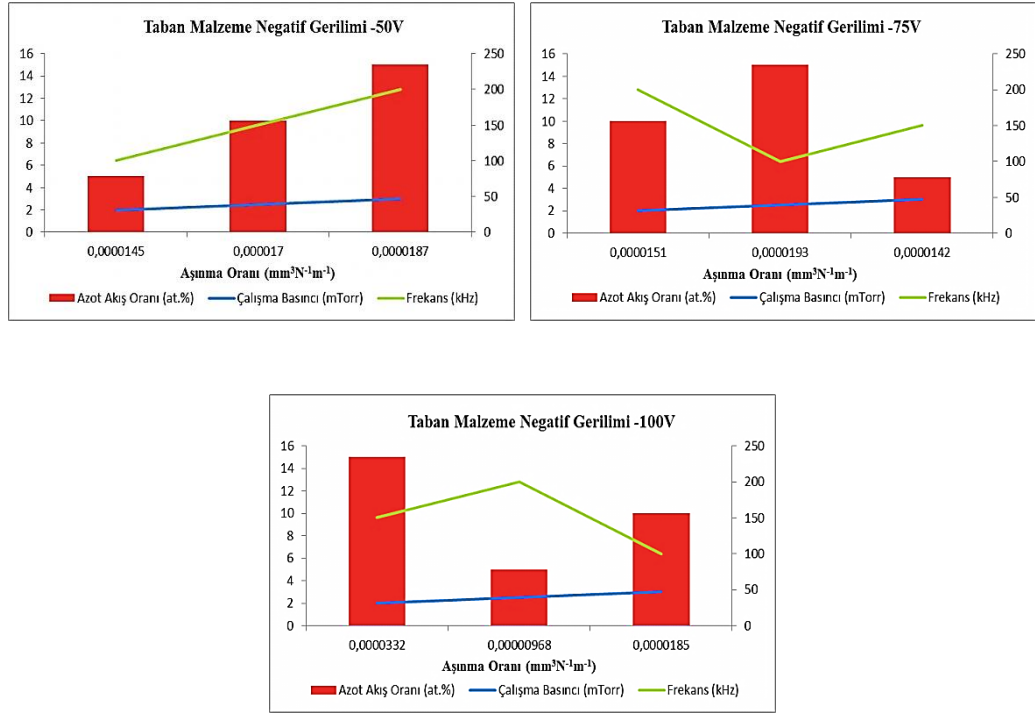
Şekil 4.53. Sabit azot akış oranlarında yağ ortamında elde edilen sürtünme katsayılarının diğer parametrelerle değişimi



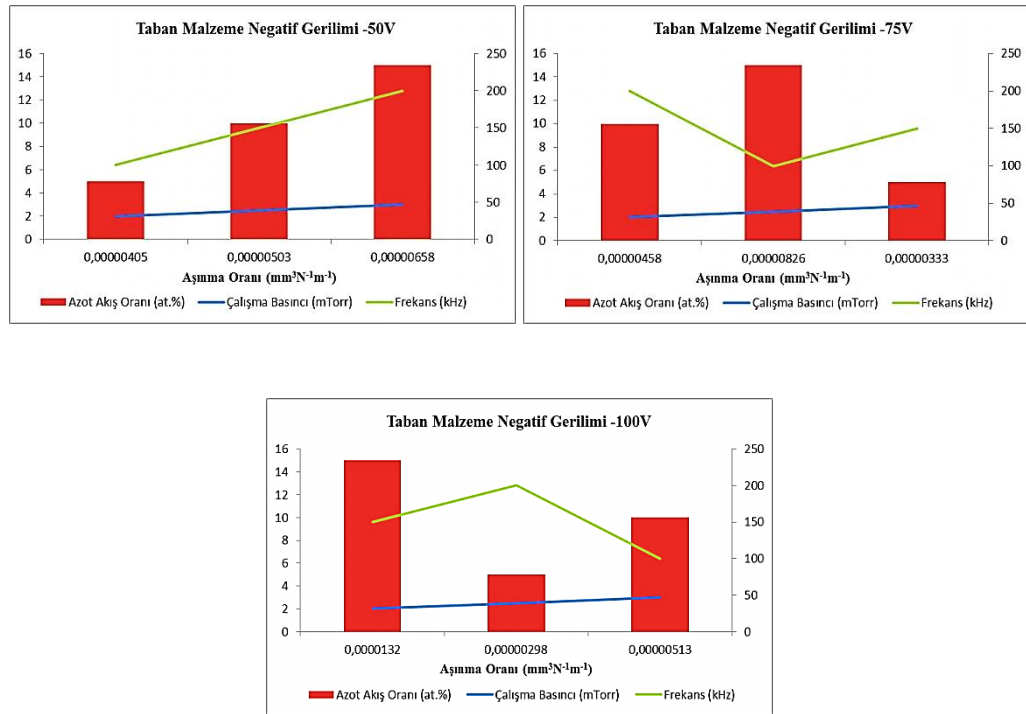
Şekil 4.54. Sabit taban malzeme negatif gerilimlerinde azot ortamında elde edilen aşınma oranlarının diğer parametrelerle değişimi



Şekil 4.55. Sabit taban malzeme negatif gerilimlerinde hava ortamında elde edilen aşınma oranlarının diğer parametrelerle değişimi

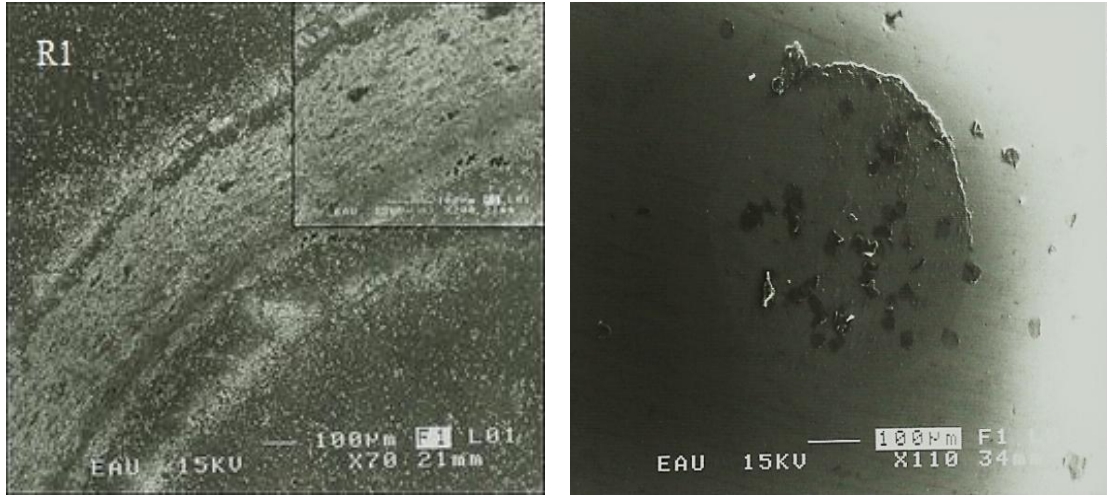


Şekil 4.56. Sabit taban malzeme negatif gerilimlerinde su ortamında elde edilen aşınma oranlarının diğer parametrelerle değişimi

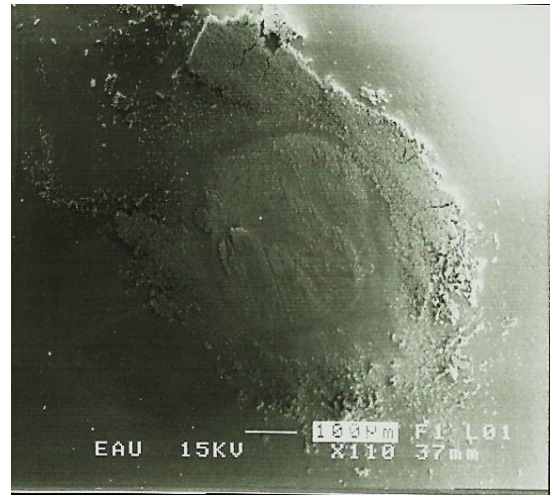
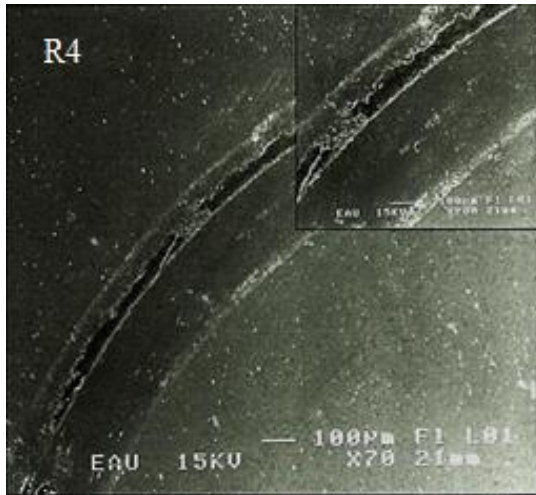
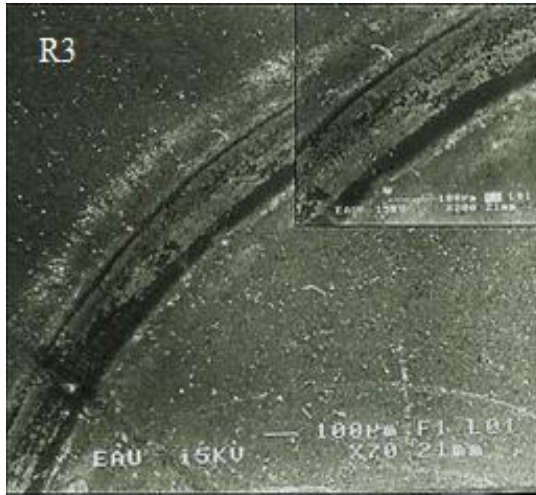
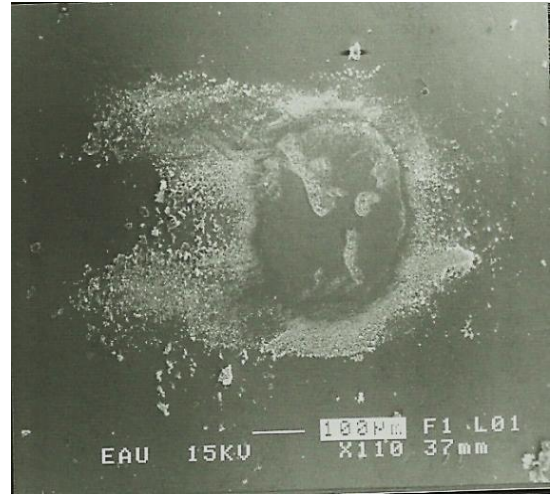
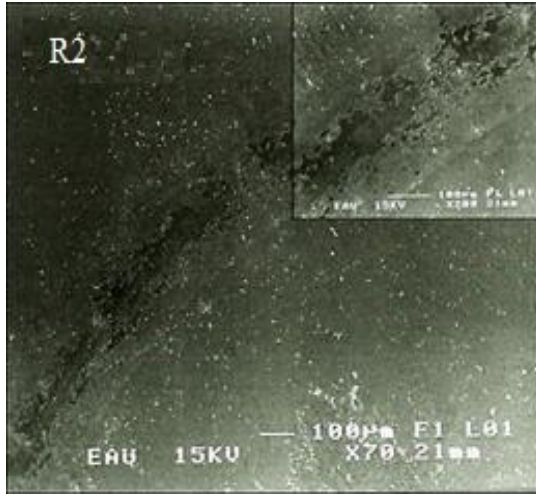


Şekil 4.57. Sabit taban malzeme negatif gerilimlerinde yağ ortamında elde edilen aşınma oranlarının diğer parametrelerle değişimi

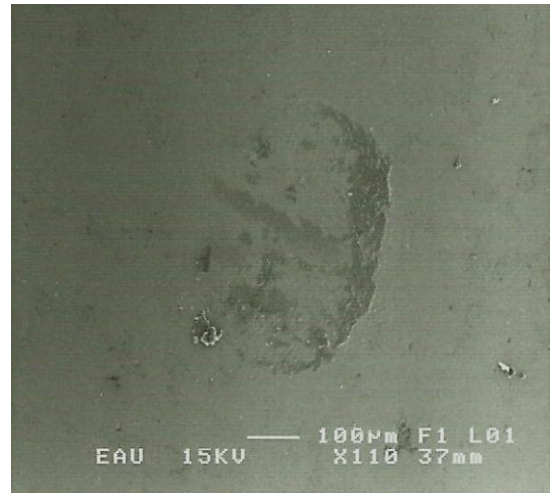
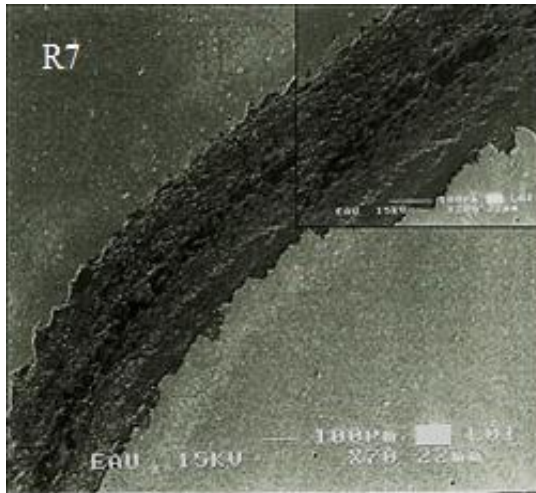
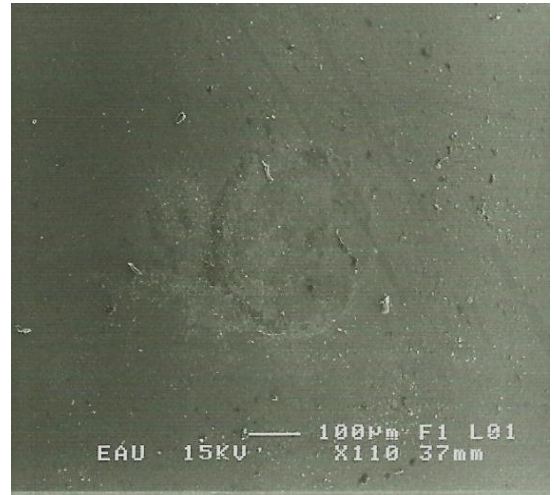
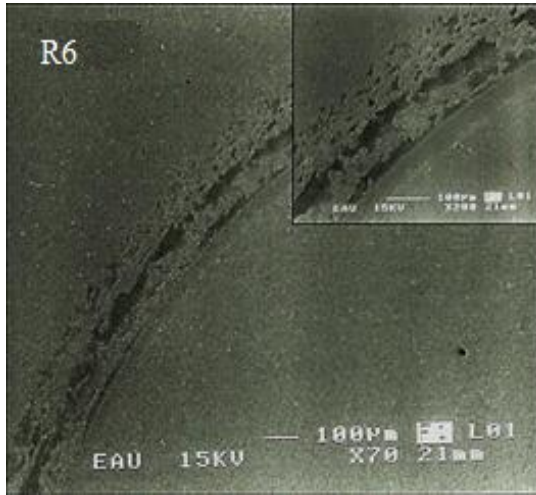
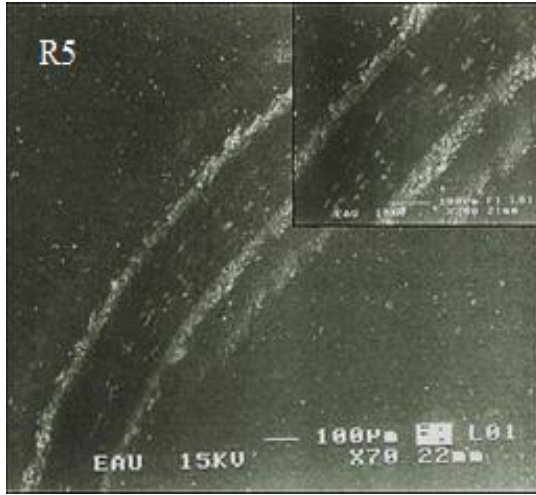
Darbeli-doğru akım manyetik alanda sıçratma ile kaplanmış TiTaBN kaplamaların farklı atmosfer şartları altında yapılan aşınma deneyleri sonucu kuru azot ortamında elde edilen aşınma izleri ve pinlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.58, nemli hava ortamında elde edilen aşınma izleri ve pinlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.59 ve saf su ortamında elde edilen aşınma izleri ve pinlere ait SEM görüntüleri ise Şekil 4.60'de görülmektedir. Aşınma test sonuçlarına göre, yağ ortamındaki aşınma deneyleri sonucu aşınma izleri boyunca hiçbir partikül gözlemlenmemiştir. TiTaBN filmlerin saf su ortamında yapılan aşınma testlerinde film ile pin arasında bir transfer filmi oluşmuş ve filmde yer yer sert oksit partikülleri kopmuştur. Bu sert oksit partikülleri yüksek gerilmeye sahiptir bu sebeple gevrek bir davranış sergilerler. Bu debriler sert abrazif partiküller gibi davranırlar. Adezif olarak başlayan aşınma mekanizması bu sert partiküller sebebiyle abrazif aşınmaya dönüşmektedir. Bu parçacıklar havada veya kuru azot ortamlarında su ortamındaki gibi yenilenmezler ve kayma yüzeyleri arasındaki yüksek seviyedeki adezif etkileşimlerin sonucu olarak bu partiküller film ile pin arasındaki sürtünme katsayısının artmasına sebep olurlar.



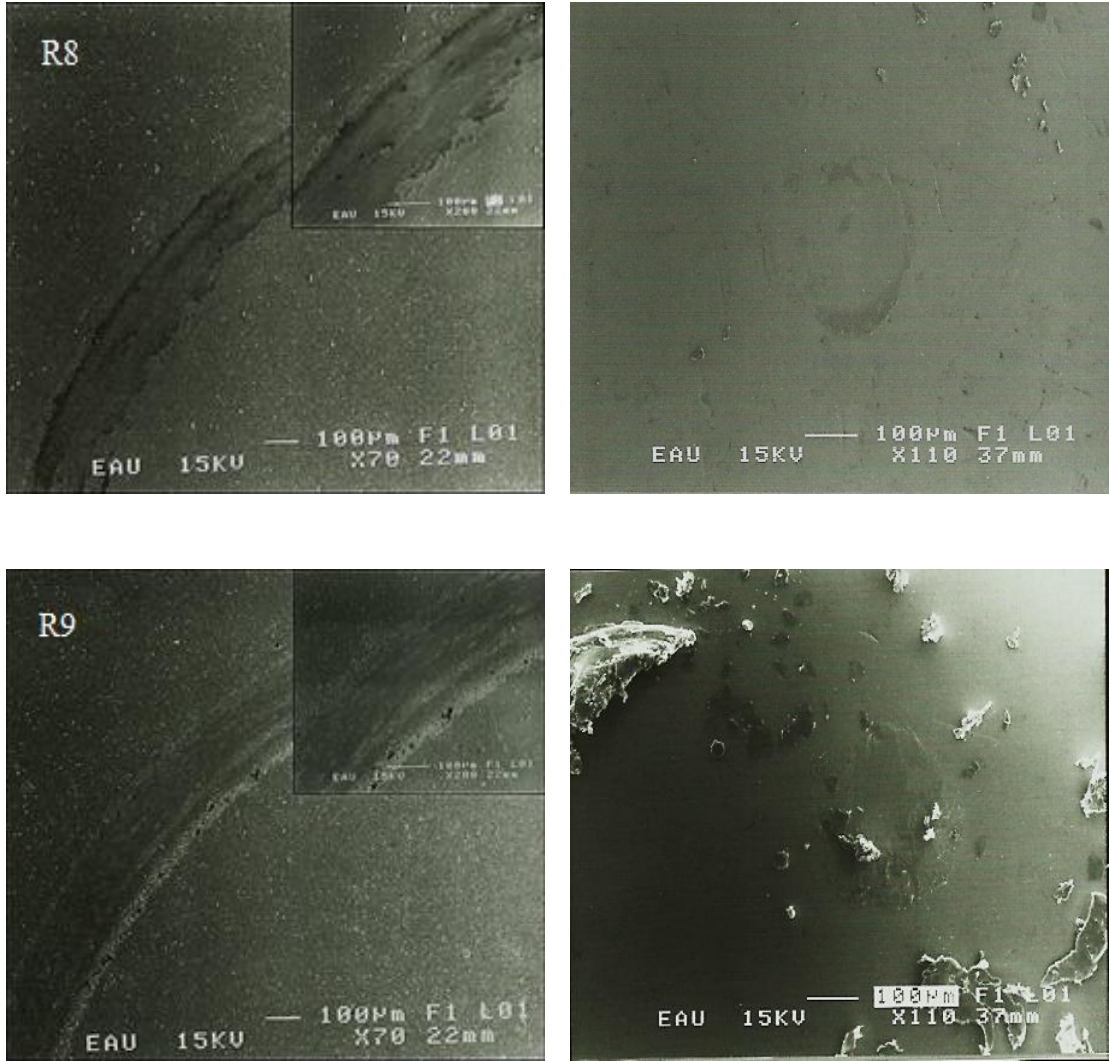
Şekil 4.58. Kuru azot ortamında yapılan aşınma testleri sonucu TiTaBN filmlerin aşınma izi ve pin görüntülerine ait SEM görüntüsü



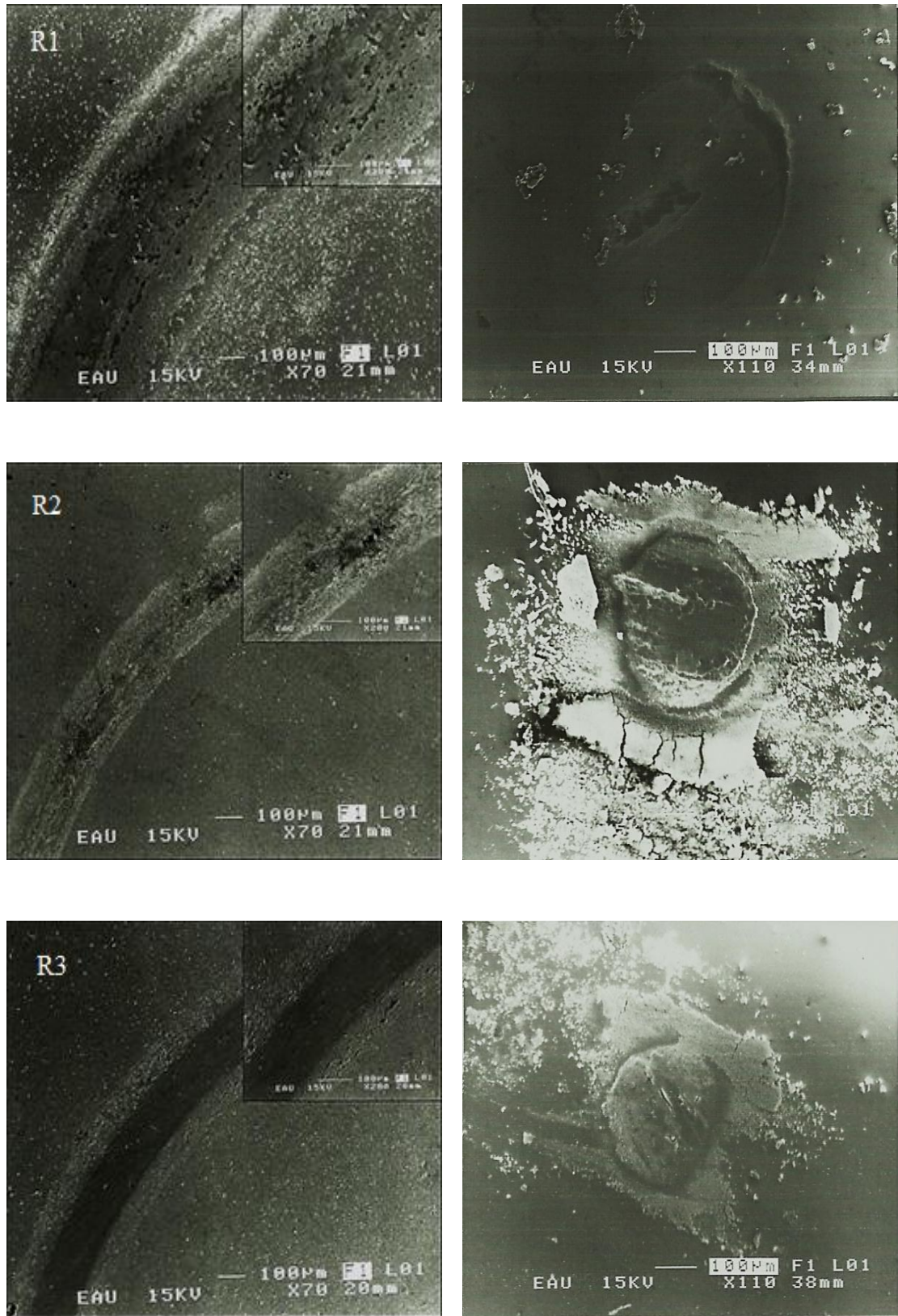
Şekil 4.58. (devam)



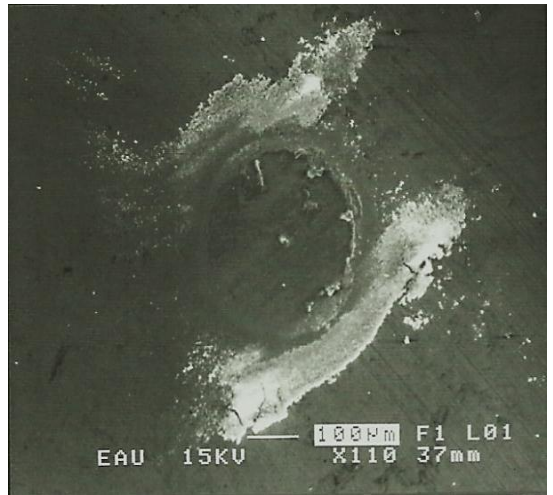
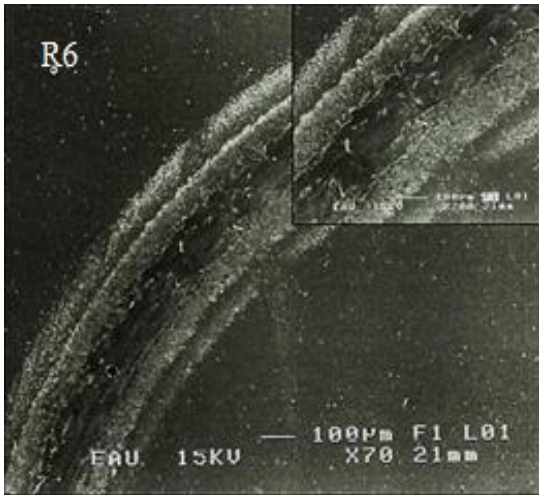
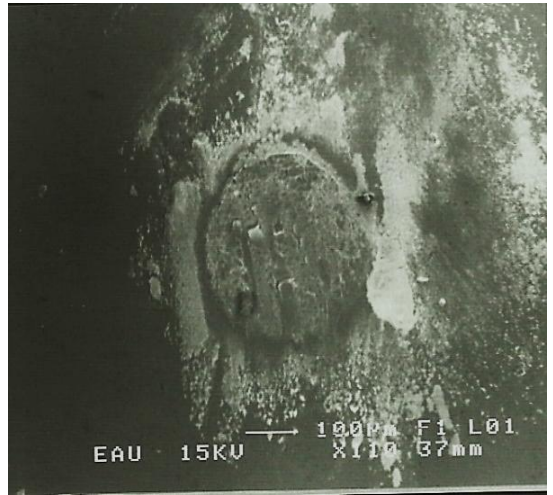
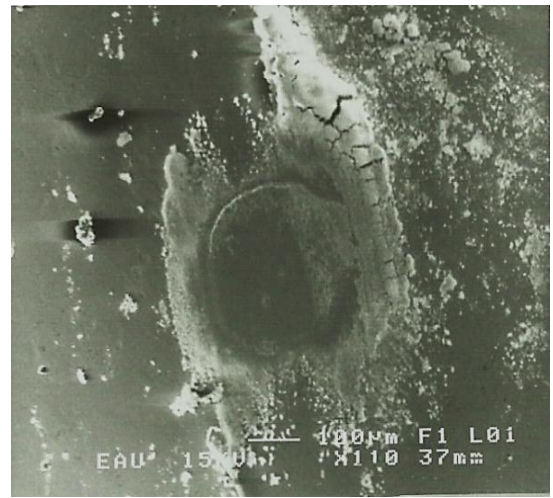
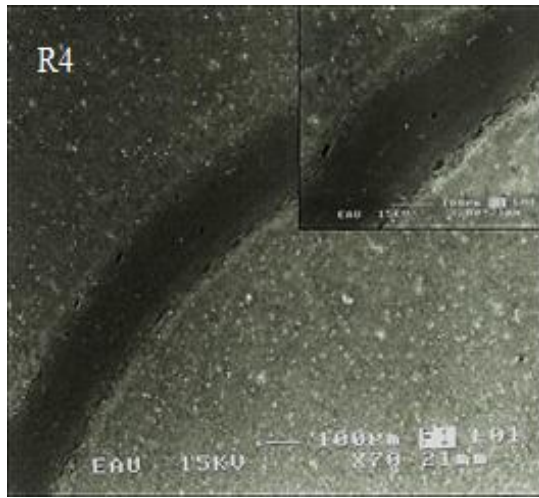
Şekil 4.58. (devam)



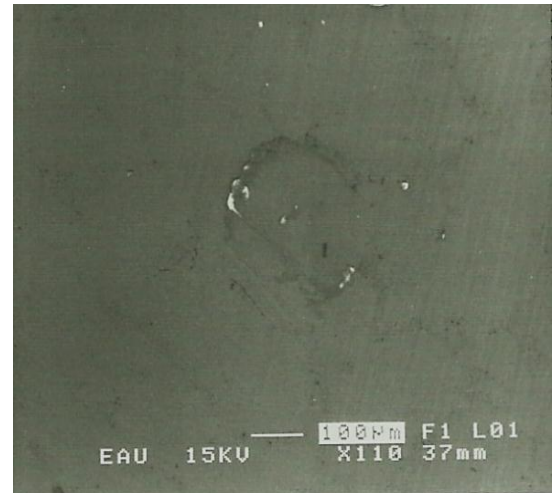
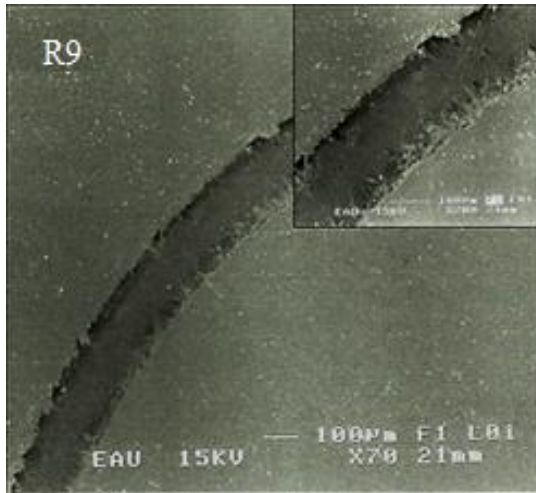
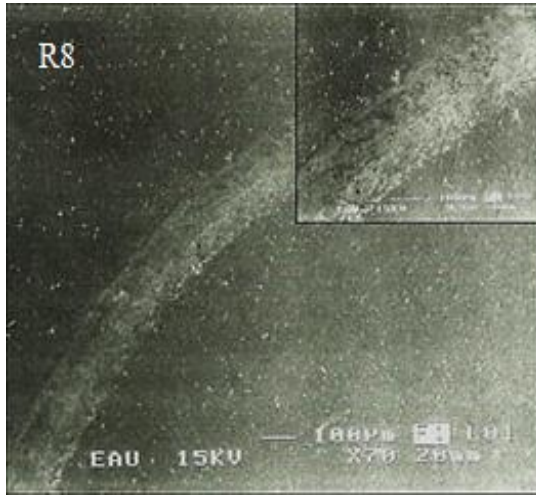
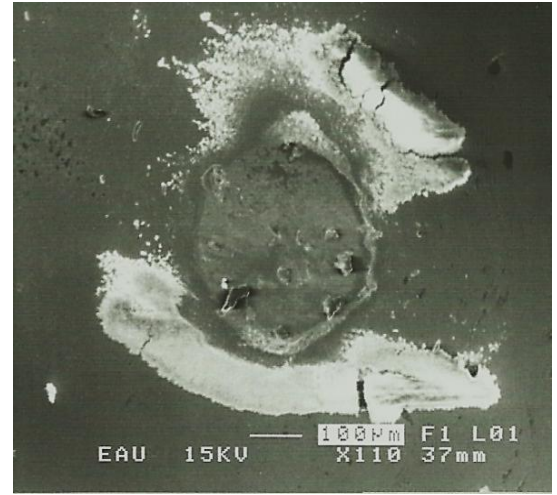
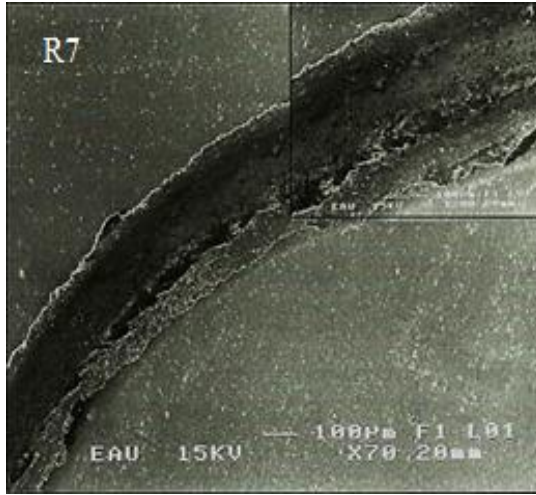
Şekil 4.58. (devam)



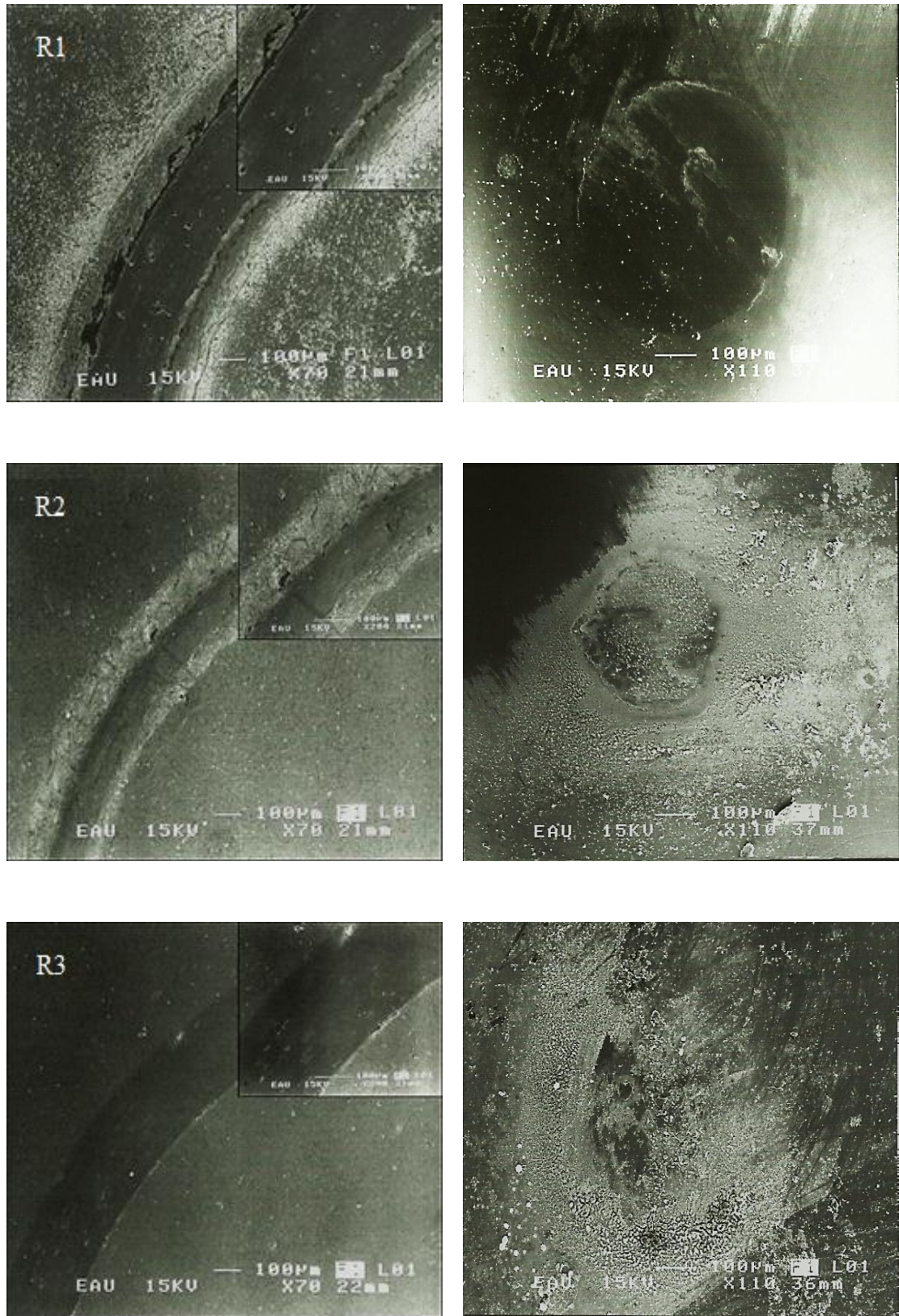
Şekil 4.59. Nemli hava ortamında yapılan aşınma testleri sonucu TiTaBN filmlerin aşınma izi ve pin görüntülerine ait SEM görüntüsü



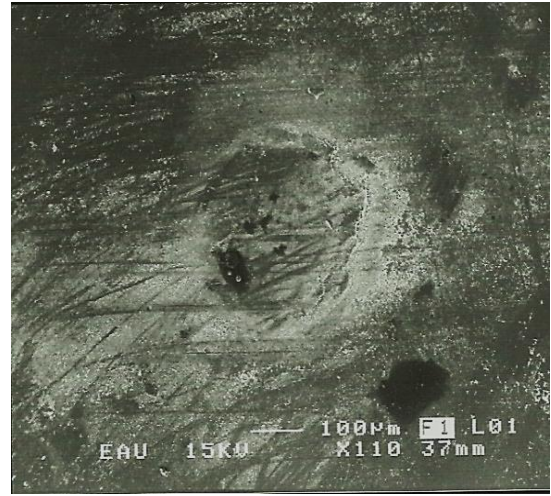
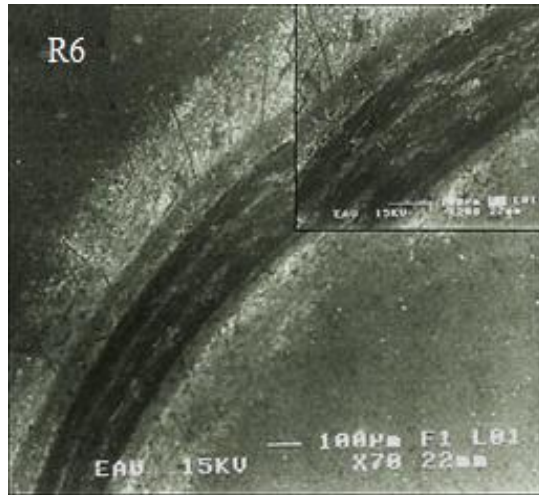
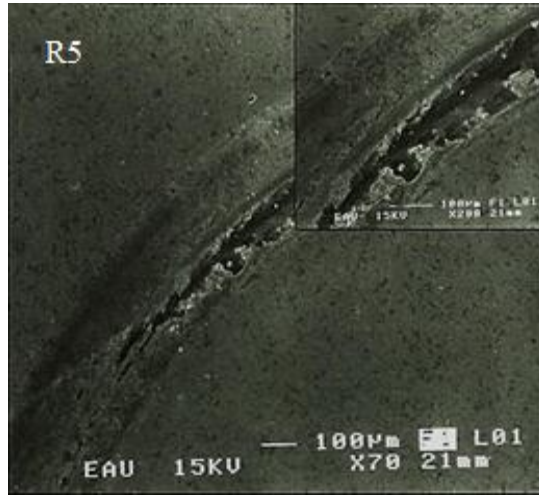
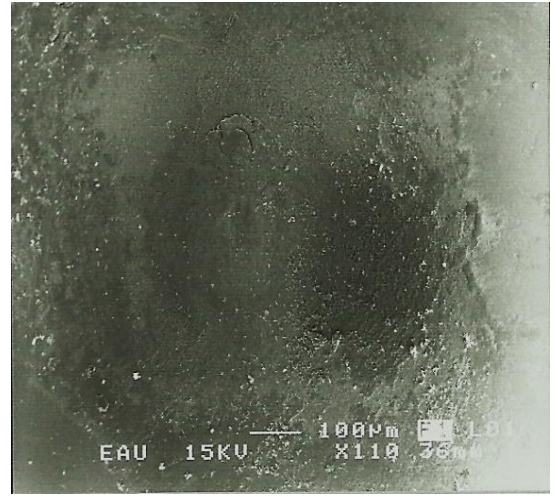
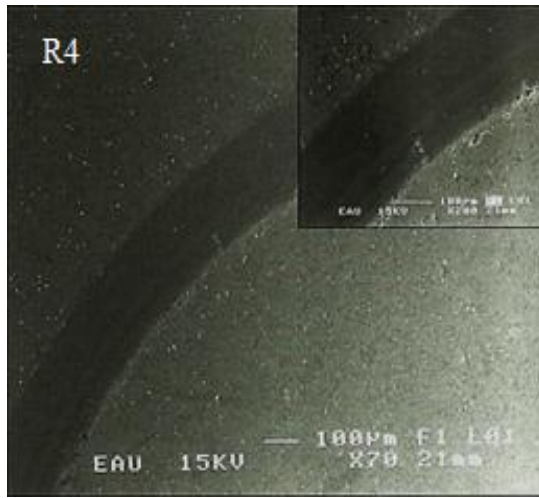
Şekil 4.59. (devam)



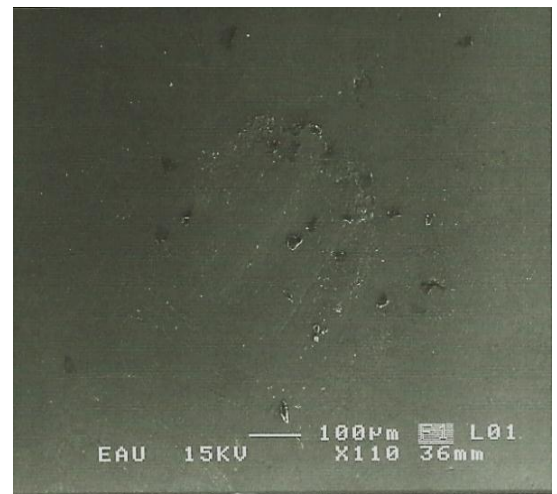
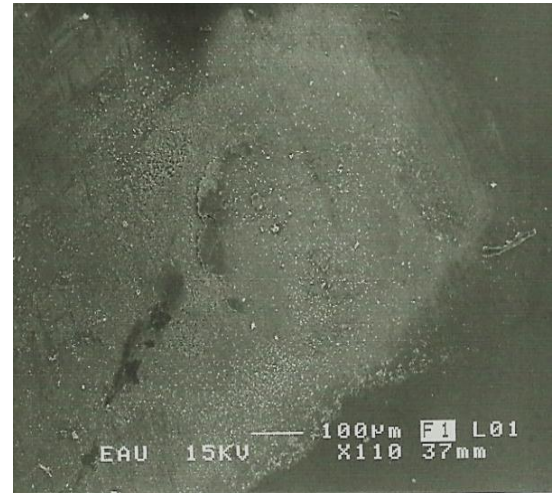
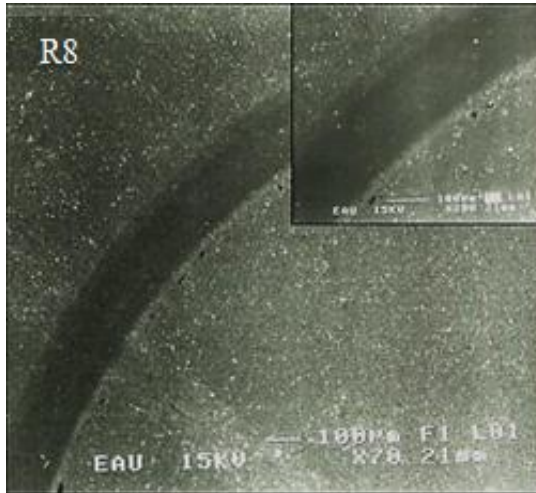
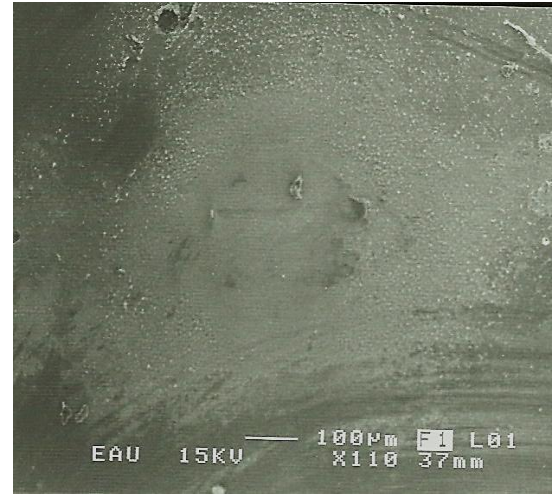
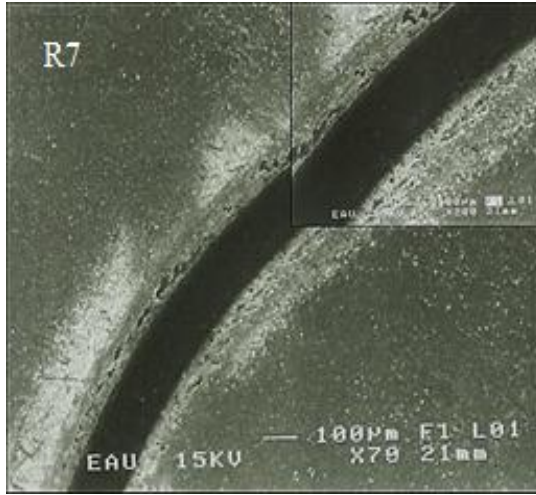
Şekil 4.59. (devam)



Şekil 4.60. Saf su ortamında yapılan aşınma testleri sonucu TiTaBN filmlerin aşınma izi ve pin görüntülerine ait SEM görüntüsü



Şekil 4.60. (devam)



Şekil 4.60. (devam)

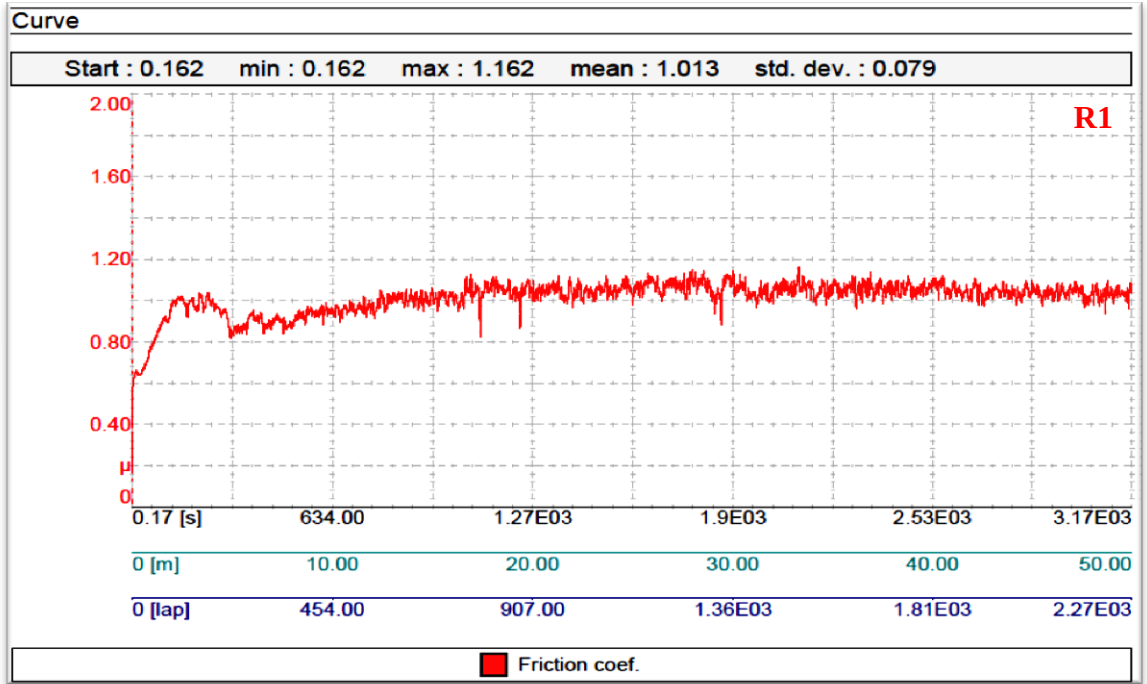
4.8. Yüksek Sıcaklık Tribo-Test Sonuçları

Darbeli-doğru akım (pulsed-dc) manyetik alanda sıçratma yöntemi ile 9 farklı proses parametresinde kaplanan TiTaBN filmlerin yüksek sıcaklıktaki sürtünme ve aşınma özelliklerini belirlemek amacıyla CSM tribo-test cihazı kullanıldı. 450°C’de TiTaBN filmler için elde edilen sürtünme katsayısı ve aşınma oranları değeri Çizelge 4.15’de görülmektedir.

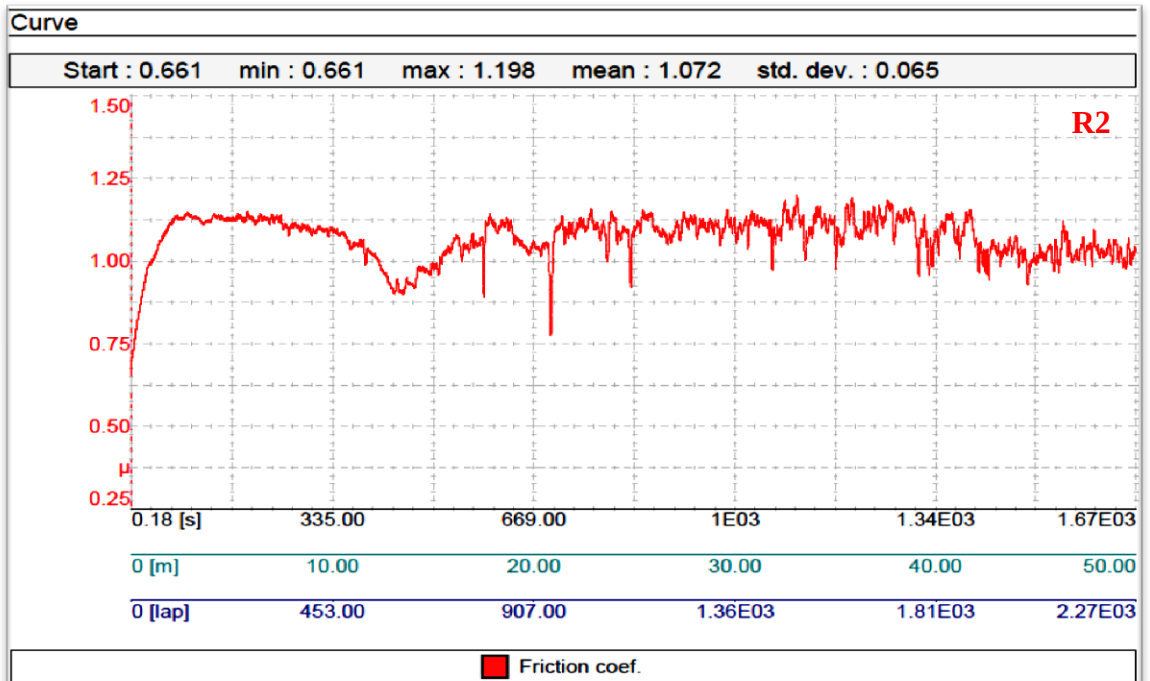
Çizelge 4.15. 450°C’de TiTaBN filmlerin sürtünme katsayısı ve aşınma oranları değeri

Kaplama No	Sürtünme Katsayısı, μ	Aşınma Oranı (mm^3/Nm)
R1	1.013	1.84E-05
R2	1.072	1.61E-05
R3	0.897	9.98E-05
R4	0.905	1.56E-05
R5	0.901	3.29E-05
R6	0.711	8.28E-05
R7	0.88	5.11E-05
R8	1.003	2.03E-05
R9	0.898	5.97E-05

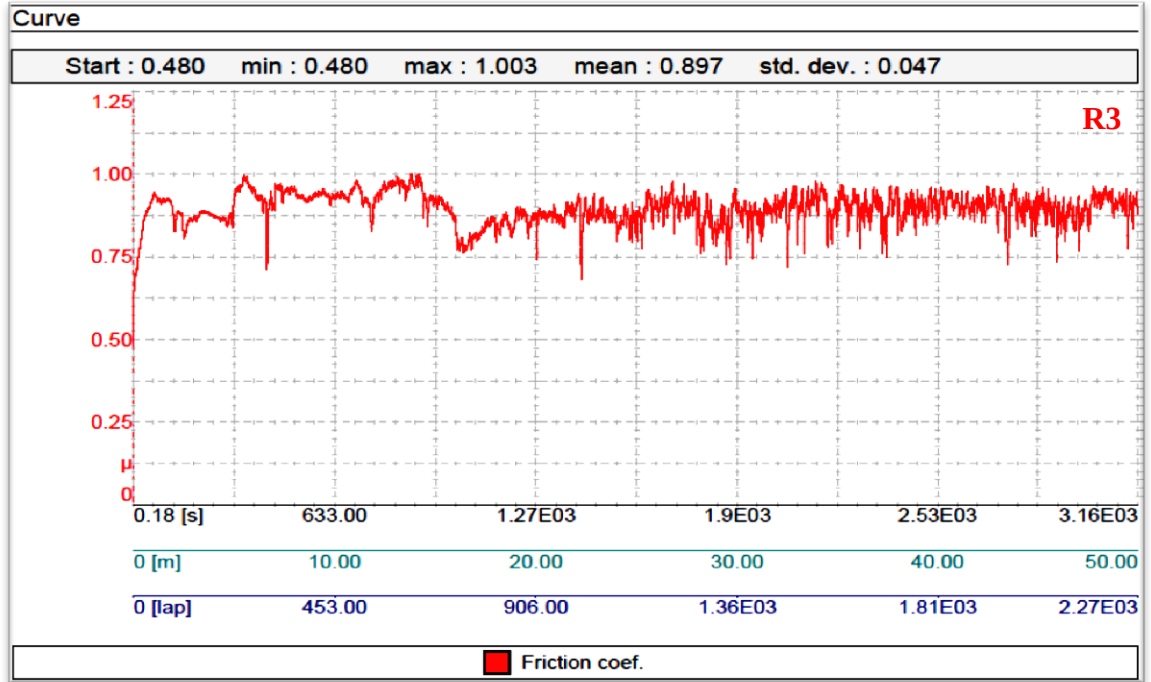
Yapılan yüksek sıcaklık deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri 0.711-1.072 arasındayken, aşınma oranları ise 1.56E-05 mm^3/Nm - 9.98E-05 mm^3/Nm değerleri arasındadır. En düşük sürtünme katsayısı (0.711) R6 kaplama parametrelerinde elde edilirken, en düşük aşınma oranı (1.56E-05 mm^3/Nm) R4 kaplama parametrelerinde elde edilmiştir. TiTaBN filmlerin yüksek sıcaklıktaki sürtünme katsayılarına ait grafikler Şekil 4.61 ile 4.69 arasında verilmiştir.



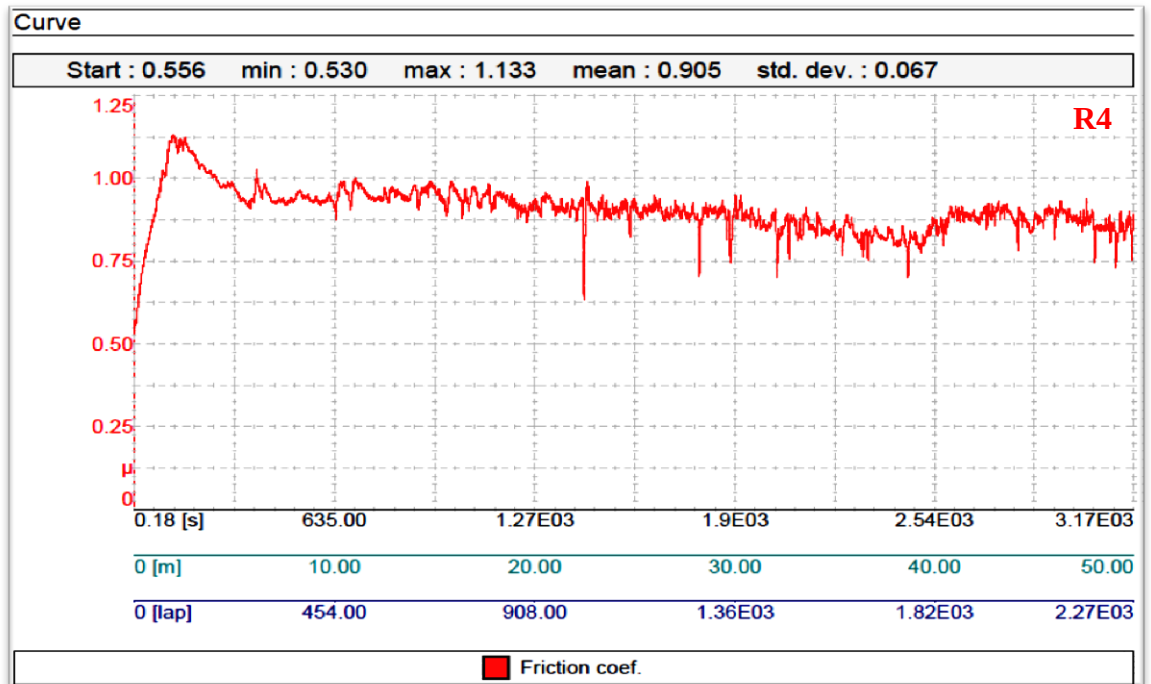
Şekil 4.61. R1 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



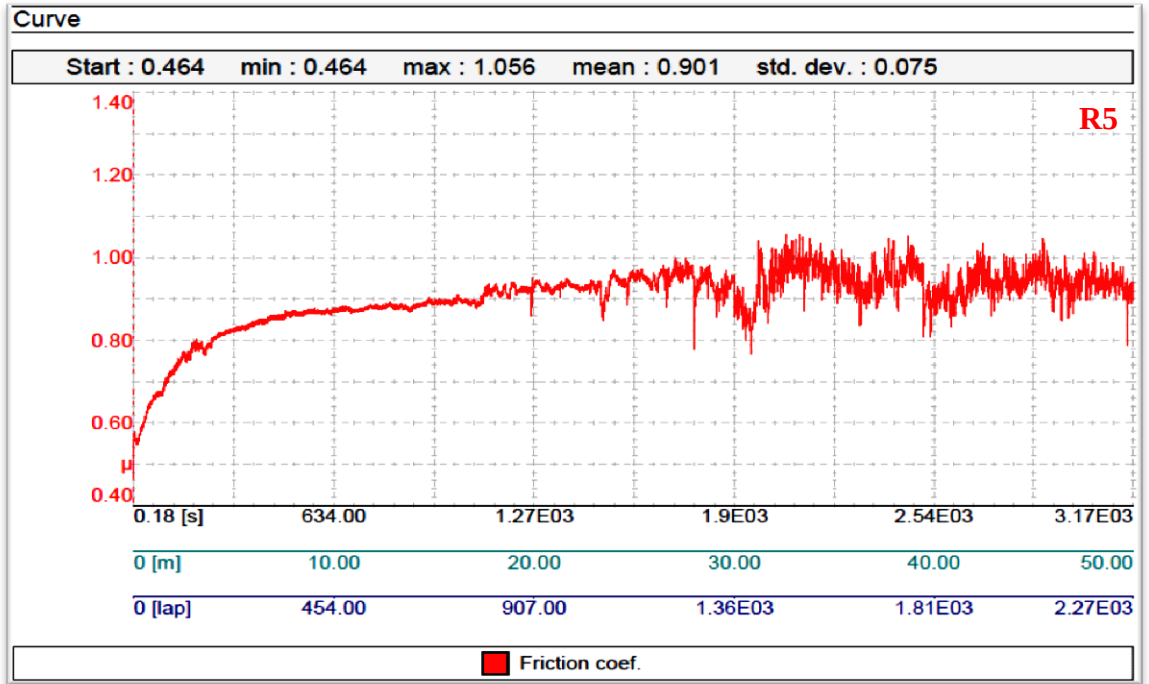
Şekil 4.62. R2 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



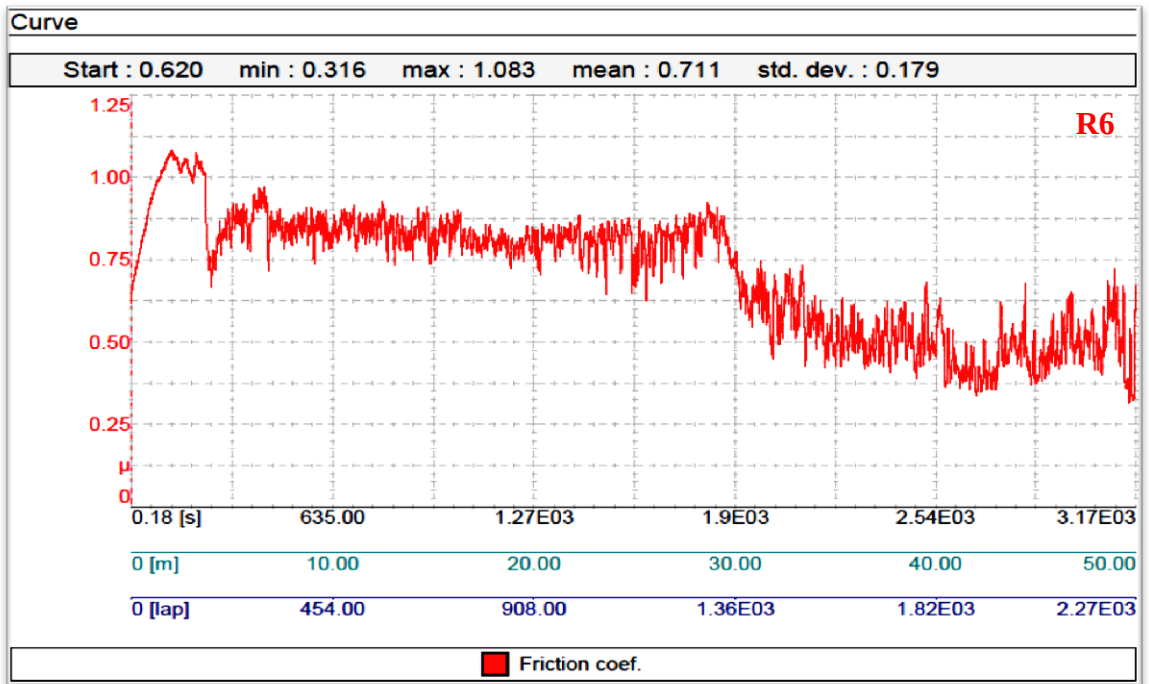
Şekil 4.63. R3 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



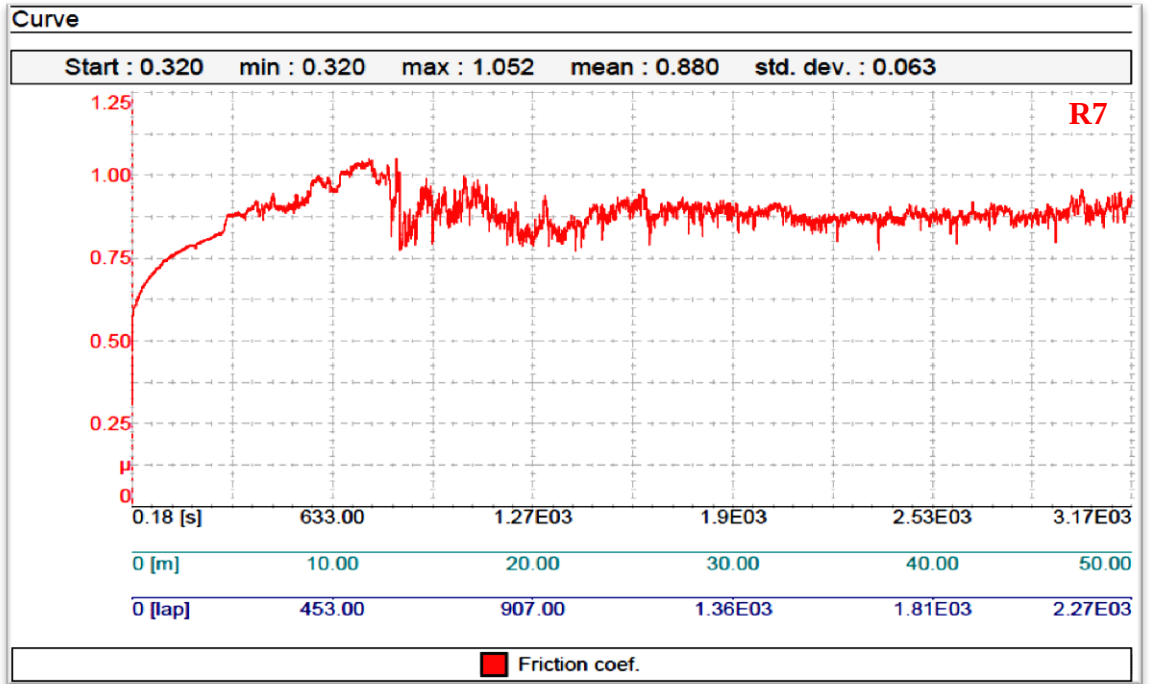
Şekil 4.64. R4 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



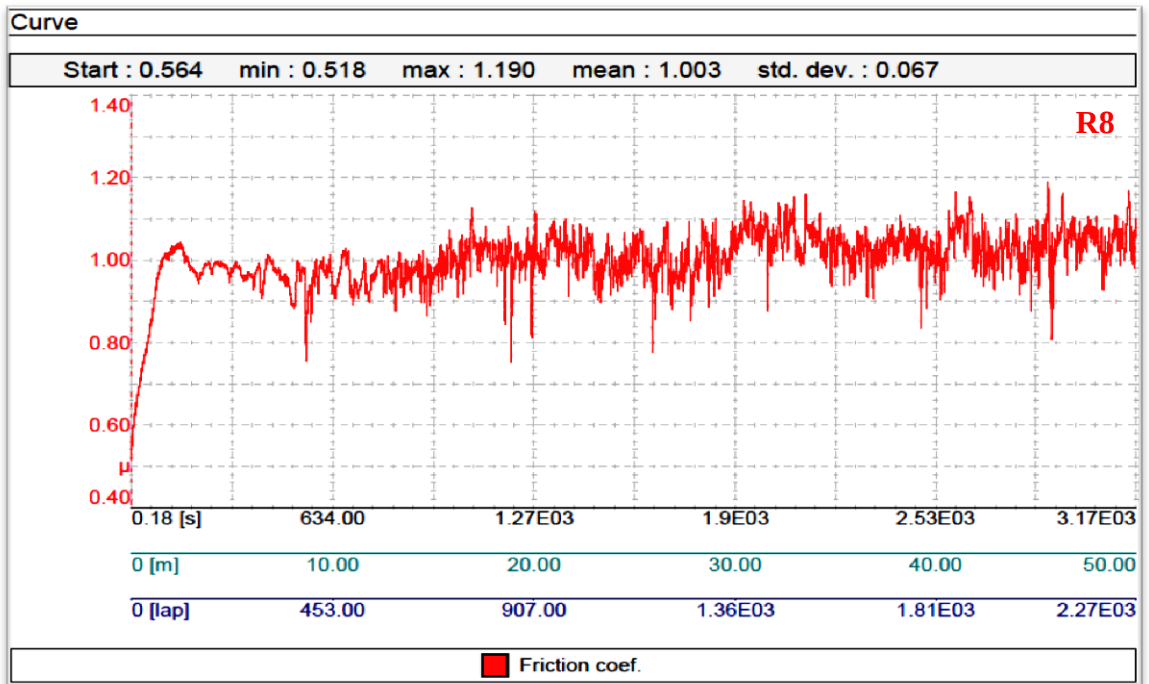
Şekil 4.65. R5 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



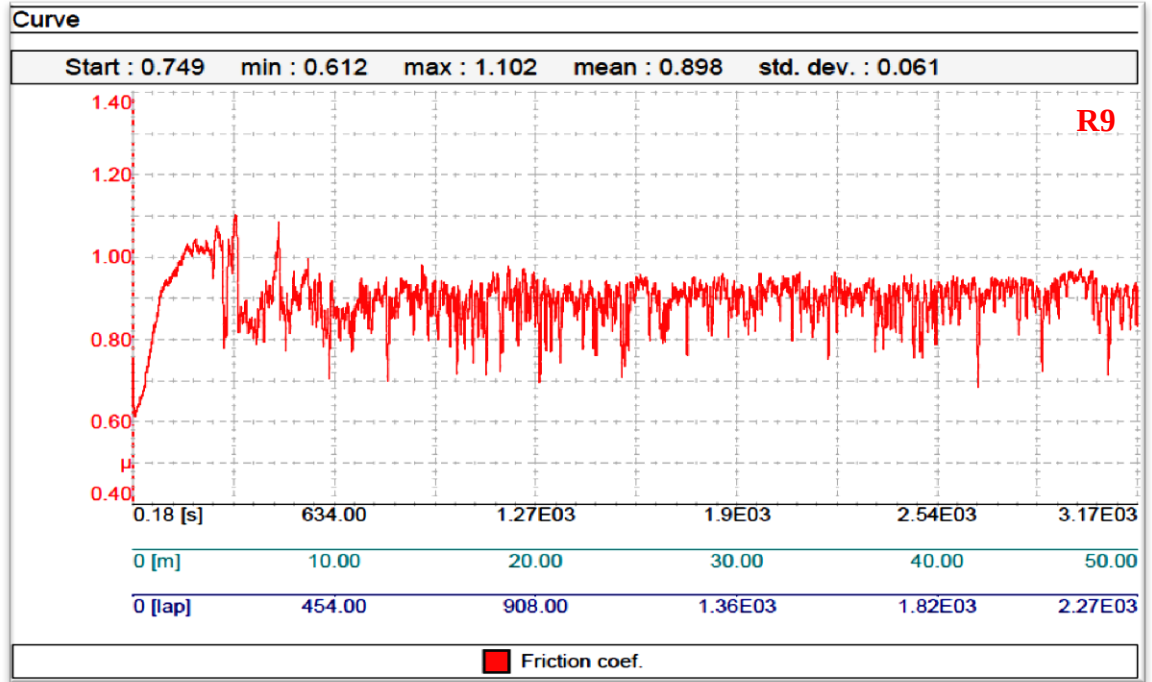
Şekil 4.66. R6 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



Şekil 4.67. R7 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



Şekil 4.68. R8 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki



Şekil 4.69. R9 kaplama parametrelerinde büyütülmüş TiTaBN kaplamaların 450°C sıcaklıkta sürtünme katsayısı-zaman arasındaki ilişki

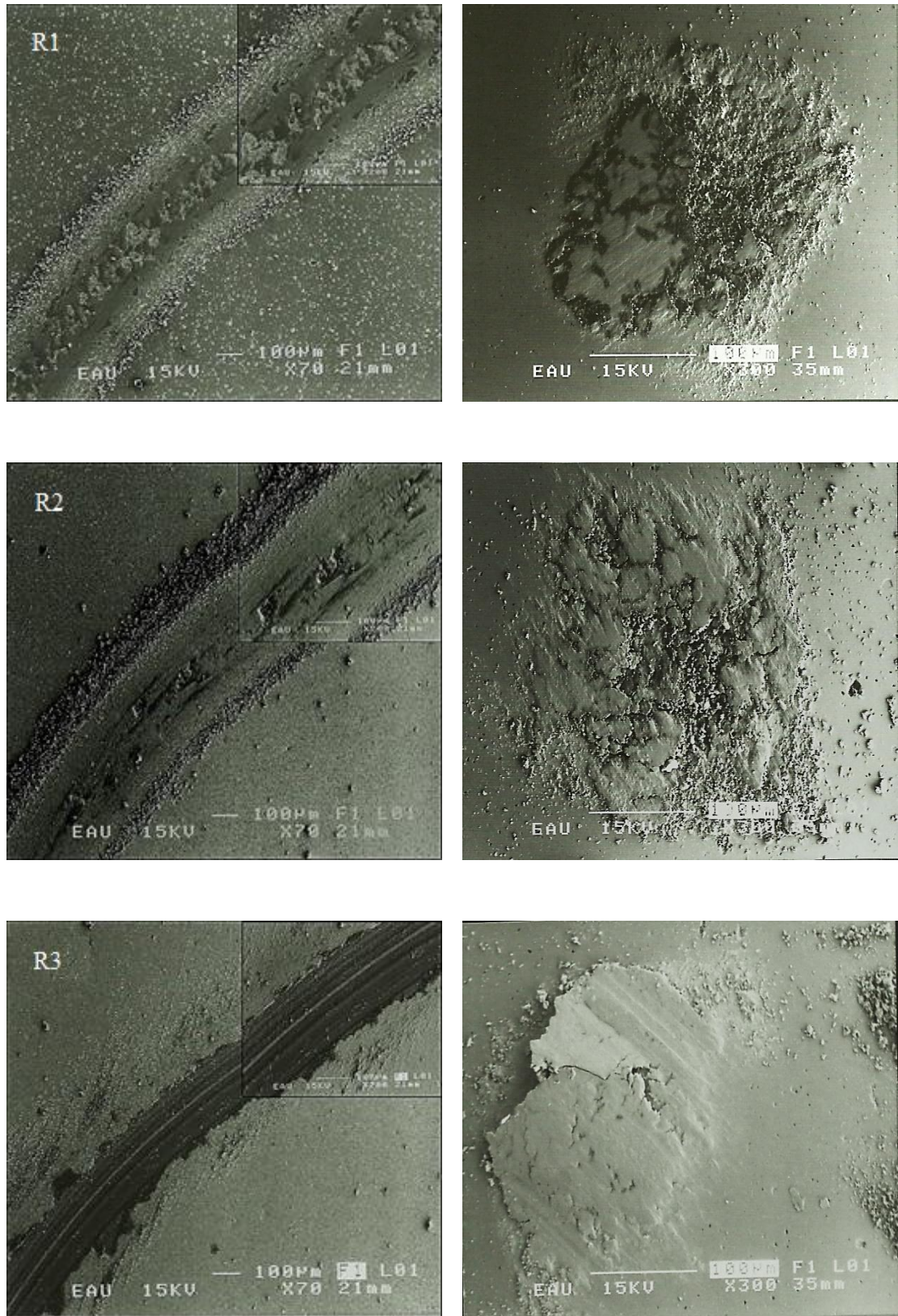
TiBN kaplamaların termal karalılıkları ve oksidasyon dirençleri endüstriyel uygulamalarda (kesici takımlar ve döküm kalıpları gibi) kaplamaların performansını önemli ölçüde etkilemektedir. TiBN kaplamaların 400°C'nin üzerinde iyi oksidasyon direnci gösterdiği bulunmuştur. 450°C'nin üzerinde ise TiBN kaplamaların hızlı bir şekilde oksidasyona uğradığı rapor edilmiştir (He *et al.* 2009).

Ayrıca Ta'un hegzagonal bir fazın varlığında ymk yapılı Ta'un yüksek sıcaklıklarda mekanik ve aşınma özelliklerini artırdığı rapor edilmiştir (Pfeiler *et al.* 2008).

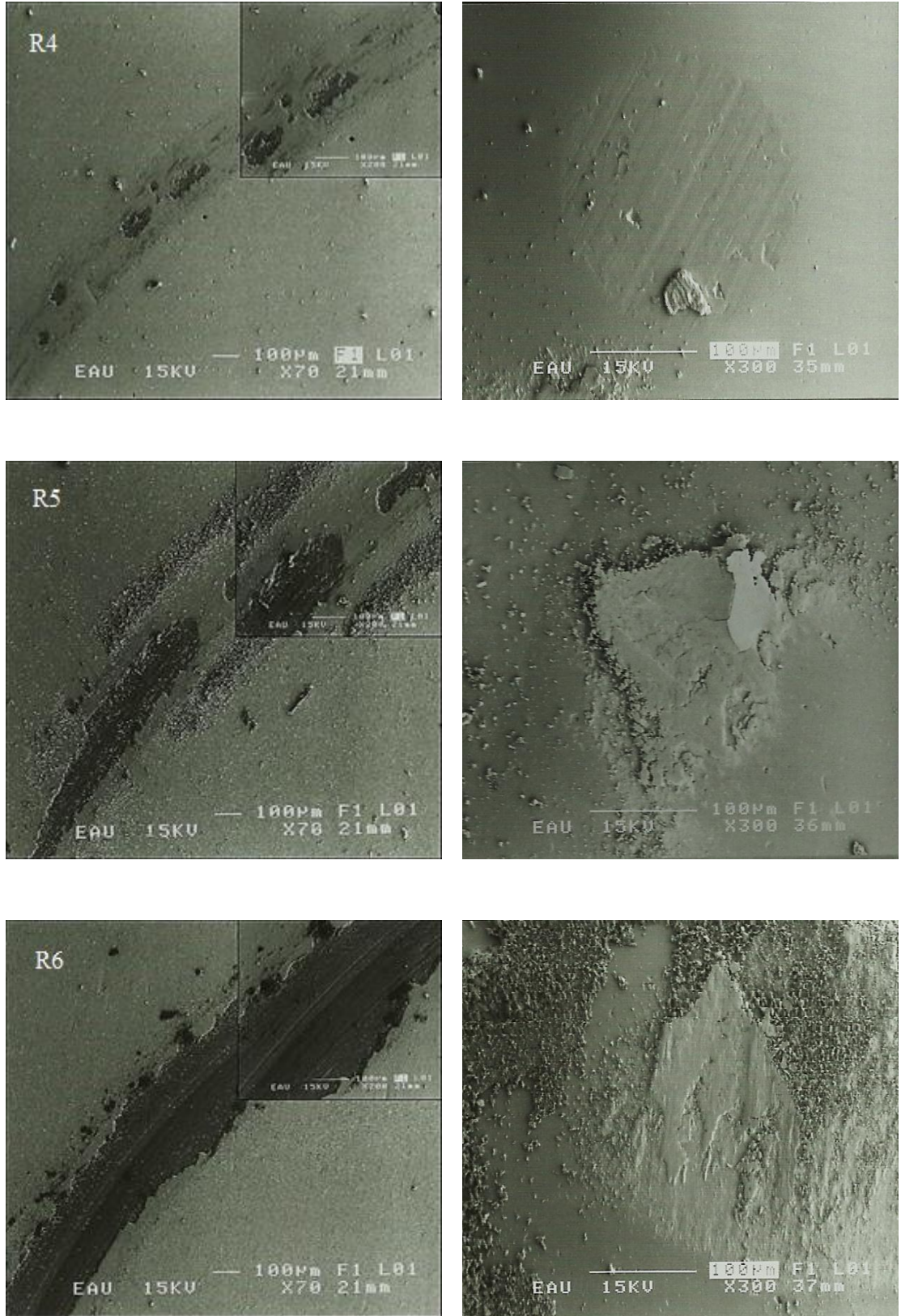
Bu sebeple bu çalışmada TiBN filmlere Ta dope edilerek 450°C'de sürtünme ve aşınma özellikleri belirlendi. Farklı ortamlarda (kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ) yapılan aşınma deneylerinde en düşük aşınma oranları en yüksek sertliğe (52.55GPa) sahip R8 kaplama parametrelerinde elde edilirken, 450°C'de yapılan aşınma deneyleri sonucunda en düşük aşınma oranı ($1.56E-05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$) R4 kaplama parametrelerinde elde edildi. Yapılan yüksek sıcaklık deneyleri sonucu elde edilen aşınma oranlarının nemli havada,

kuru azot da ve saf suda elde edilen aşınma oranlarına çok yakın olduğu belirlenmiş ve hatta 450°C’de R4 kaplama parametrelerinde elde edilen aşınma oranının nemli havadaki tüm aşınma oranlarından daha düşük değerde olduğu tesbit edilmiştir. Wagner *et al.* (2006) B₂O₃’ün şekillenmesinin artan sıcaklıkla oksidasyon direncini artırdığını rapor etmiştir. XPS analizi sonucu R2, R3 ve R5 kaplama parametrelerinde TiN, TiB₂, Ta, TiO₂, Ta₂O₅ ve B₂O₃ fazları, ayrıca R5’de B bulunurken, R4 kaplama parametrelerinde elde edilen TiTaBN kaplamaların TiN, TaN, TiO₂, Ta₂O₅ ve B₂O₃ (oksit fazları yüzeyde bulunmaktadır) fazlarına sahip olduğu görülmüştür. R4 kaplama parametrelerinde elde edilen TiTaBN filmin 450°C’de en düşük aşınma oranını sergilemesinin öncelikle yüzeyinde yer alan B₂O₃ ve ardından TaN fazına sahip olmasından (R2, R3 ve R5 den farklı olarak) kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek ergime noktasına (3380°C) ve 1450HV sertliğe sahip TaN’ün özellikle yüksek sıcaklıklarda yüksek sertlik ve iyi aşınma, oksidasyon ve erozyon direnci gibi mekanik özellikler gösterdiği rapor edilmiştir (Aryasomayajula *et al.* 2006).

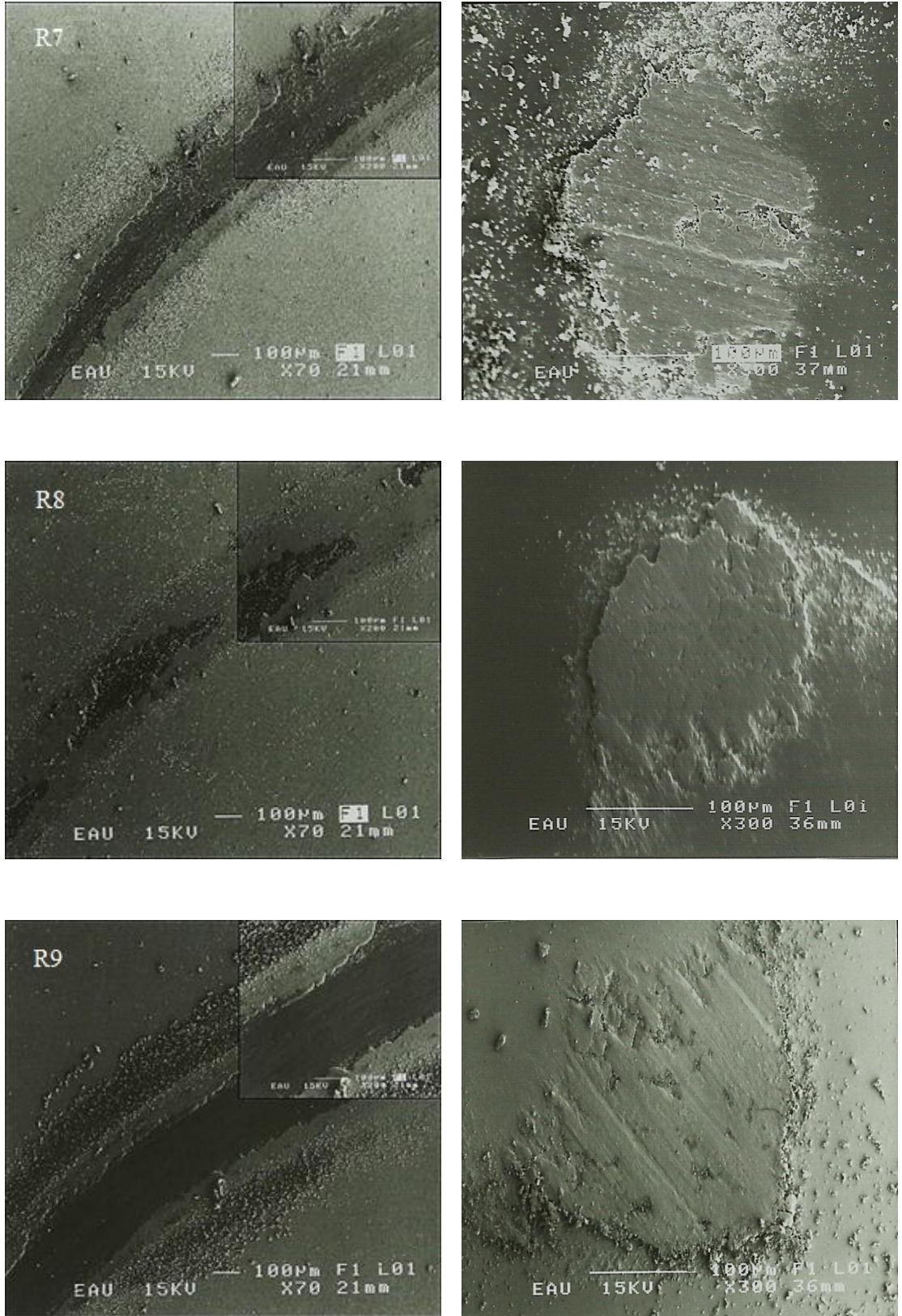
450°C’de TiTaBN filmler üzerinde yapılan aşınma deneyleri sonucu elde edilen aşınma profillerine ve pin yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.70’de görülmektedir. En düşük aşınma oranının elde edildiği R4’e ait aşınma profilinde aşınma izi boyunca küçük çaplarda adezif kopmaların meydana geldiği görülmüştür. R1, R2, R5 ve R8 kaplama parametrelerinde sentezlenmiş TiTaBN filmlerde aşınma izi boyunca adezif kopmaların çapları büyürken, R3, R6, R7 ve R9 kaplama parametrelerinde sentezlenmiş filmlerin ise tamamen taban malzemedan ayrıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.70. 450°C’de TiTaBN filmler üzerinde yapılan aşınma deneyleri sonucu elde edilen aşınma profillerine ve ball yüzeylerine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.70. (devam)



Şekil 4.70. (devam)

4.9. Korozyon Test Sonuçları

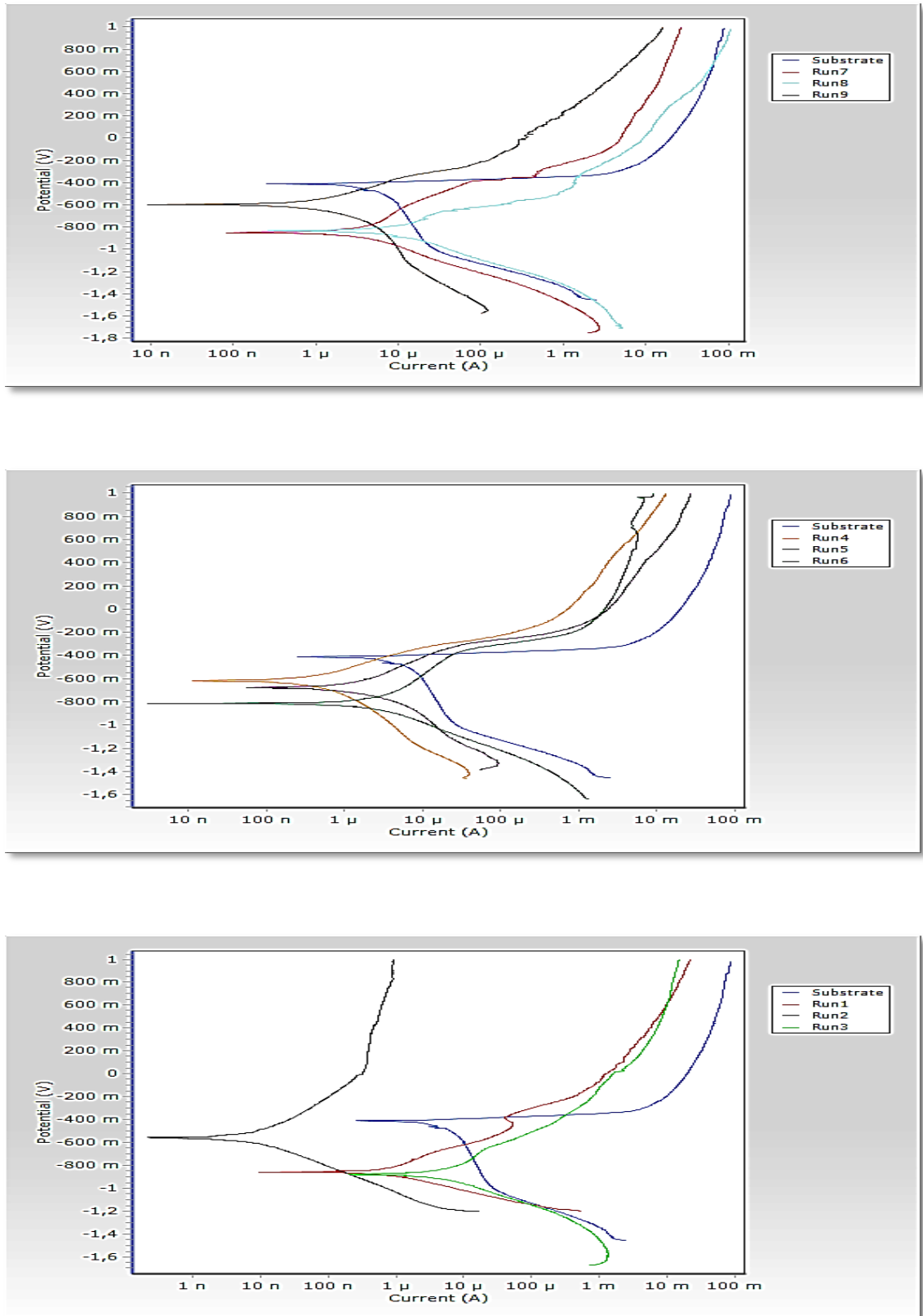
Taguchi L₉ (3⁴) deney tasarımı kullanılarak farklı proses parametrelerinde D2 takım çeliği üzerine darbeli-doğru akım manyetik alanda sıçratma ile büyütülen TiTaBN kaplamaların %3.5 NaCl çözeltisi içinde korozyon davranışlarını değerlendirmek için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.71’de görülmektedir. Çizelge 4.16’da ise polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (İkor) ve korozyon potansiyel (Ekor) değerleri verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden açıkça görülmektedir ki TiTaBN kaplamalar R1, R2, R3, R4 ve R8 kaplama parametrelerinde D2 takım çeliğinin korozyon davranışını iyileştirmiştir. TiTaBN kaplamaların korozyon akım yoğunluklarının R1, R2, R3, R4 ve R8 kaplama parametrelerinde taban malzemeye göre önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. D2 taban malzemesi için elde edilen korozyon akım yoğunluğu $4.58 \cdot 10^{-6}$ A/cm² iken en düşük korozyon akım yoğunluğu ($9.58 \cdot 10^{-9}$ A/cm²) ise R2 kaplama parametrelerinde büyütülen TiTaBN filminden elde edilmiştir. Kaplama kalınlığının artmasının korozyon direncinin de artmasına neden olduğu rapor edilmiştir (Fenker *et al.* 2006; Liang *et al.* 2005; Mu and Han 2008). Bu çalışmada ise R2’de kaplanmış TiTaBN filmlerin yapılan dokuz deney içinde en düşük kalınlığa (1.5 mikron) sahip olduğu görülmüştür. R2 kaplama parametrelerinde sentezlenmiş TiTaBN filmlerin büyütülmesi sırasında kullanılan darbeli-doğru akım film kalınlığının az olmasına rağmen bu filmler içindeki mikroporların azalmasına yol açarak korozyon direncini iyileştirdiği düşünülmektedir. Sıçratma ile kaplanmış sert kaplamalar; kaplama esnasında şekillenen kusurlar sebebiyle (porlar, çukurlar ve çatlaklar gibi) tamamen yoğun olmazlar. PVD yöntemiyle kaplanmış sert kaplamaların bu kusurlardan dolayı kaplama ile taban malzeme arasında galvanik ve çatlak korozyonu sergiledikleri ve elektrolitin bu kusurların varlığıyla taban malzemeye nüfuz ettiği belirtilmiştir. Eğer porozite çok düşük ise, taban malzeme davranışı kaplama ile tamamen aynı, porozite yüksekse, katod durumunda olan kaplama ve anot durumunda olan taban malzeme arasında galvanik korozyonun meydana geldiği ve kaplanmış malzemenin taban malzeme gibi davrandığı rapor edilmiştir. Bu sebeple korozyon akımı kaplamanın porozitesinin iyi bir ölçüsüdür. Buna göre en düşük kaplama kalınlığında (1.5 mikron) en iyi korozyon akım yoğunluğunun elde edildiği R2

kaplama parametrelerinde büyütülen TiTaBN filmlerin daha az kusur yoğunluğuna sahip olduğu söylenebilir (Şekil 4.72). Darbeli-doğru akım kullanılarak elde edilen sert kaplamaların korozyon davranışını iyileştirmek için kolonsal olmayan yapıların büyütülmesinin gerektiği ancak bu yapının iyon akımının artmasıyla mümkün olduğu rapor edilmiştir. Sıçratma ile kaplanmış sert kaplamalar için kalite kriteri düşük kusur seviyesidir. Çukurlar/mikrogözenekler şeklinde olan bu kusurların mikro arka neden oldukları not edilmiştir (Barshilia and Rajam 2006). R2 şartlarında büyütülen TiTaBN kaplamalar kolonsuz ve yoğun bir yapıya sahiptir ve tuzlu su testinde korozyon bariyeri olarak davranış sergilemiştir. Diğer taraftan TiTaBN kaplamaların korozyon potansiyellerinde de önemli değişimler tespit edilmiştir.

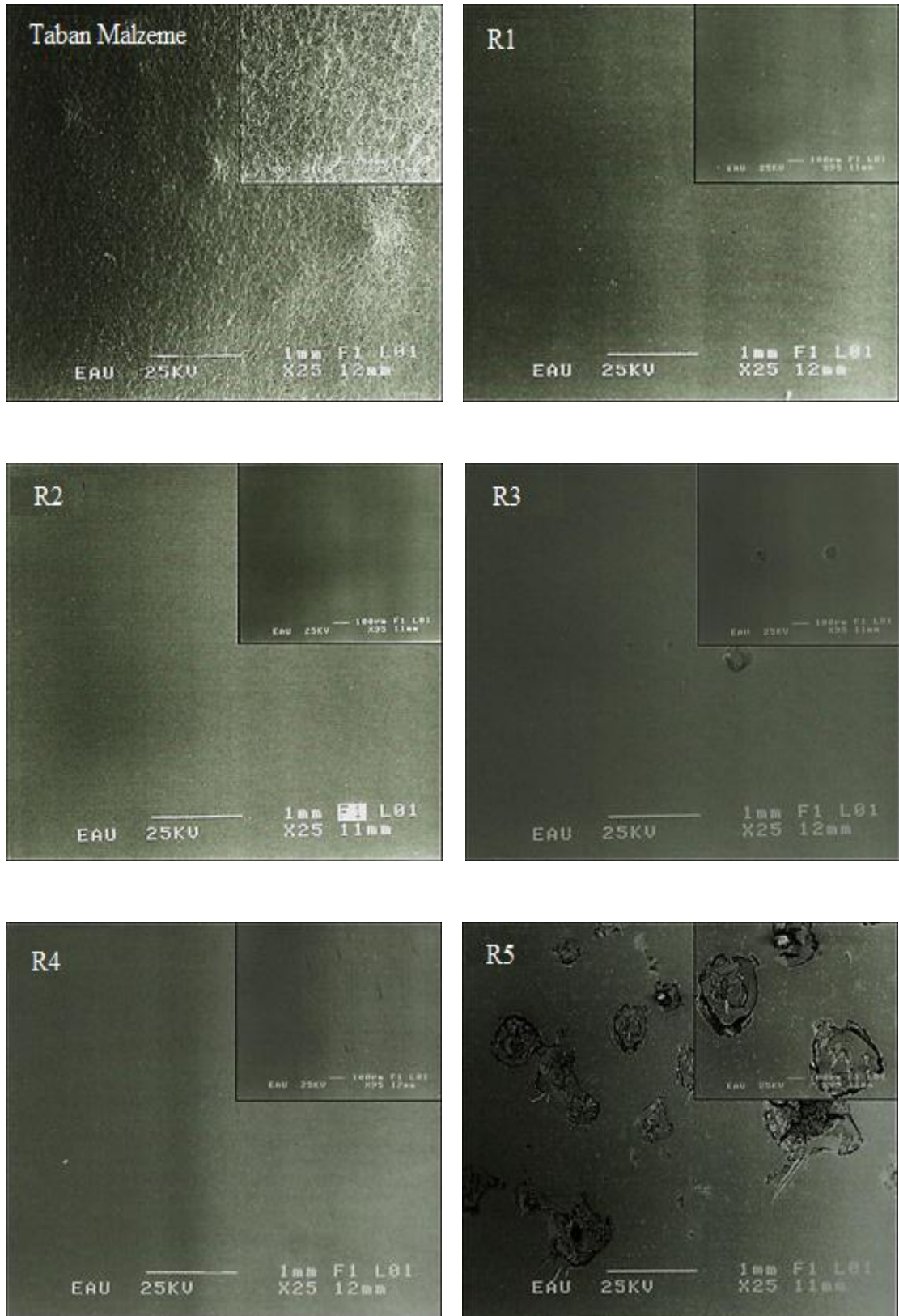
Çizelge 4.16. %3.5 NaCl çözeltisi içinde yapılan korozyon testi sonucu işlemsiz D2 ve TiTaBN filmlerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri korozyon potansilleri ve akım yoğunlukları

Kaplama No	Ekor (mV)	İkor (μA)
R1	-857.673	8.62E-07
R2	-557.454	9.58E-09
R3	-877.728	6.06E-06
R4	-617.417	7.08E-07
R5	-677.692	2.32E-06
R6	-813.156	3.45E-06
R7	-848.962	2.54E-06
R8	-834.03	7.35E-06
R9	-598.586	1.69E-06
Taban Malzeme(D2)	-410.675	4.58E-06

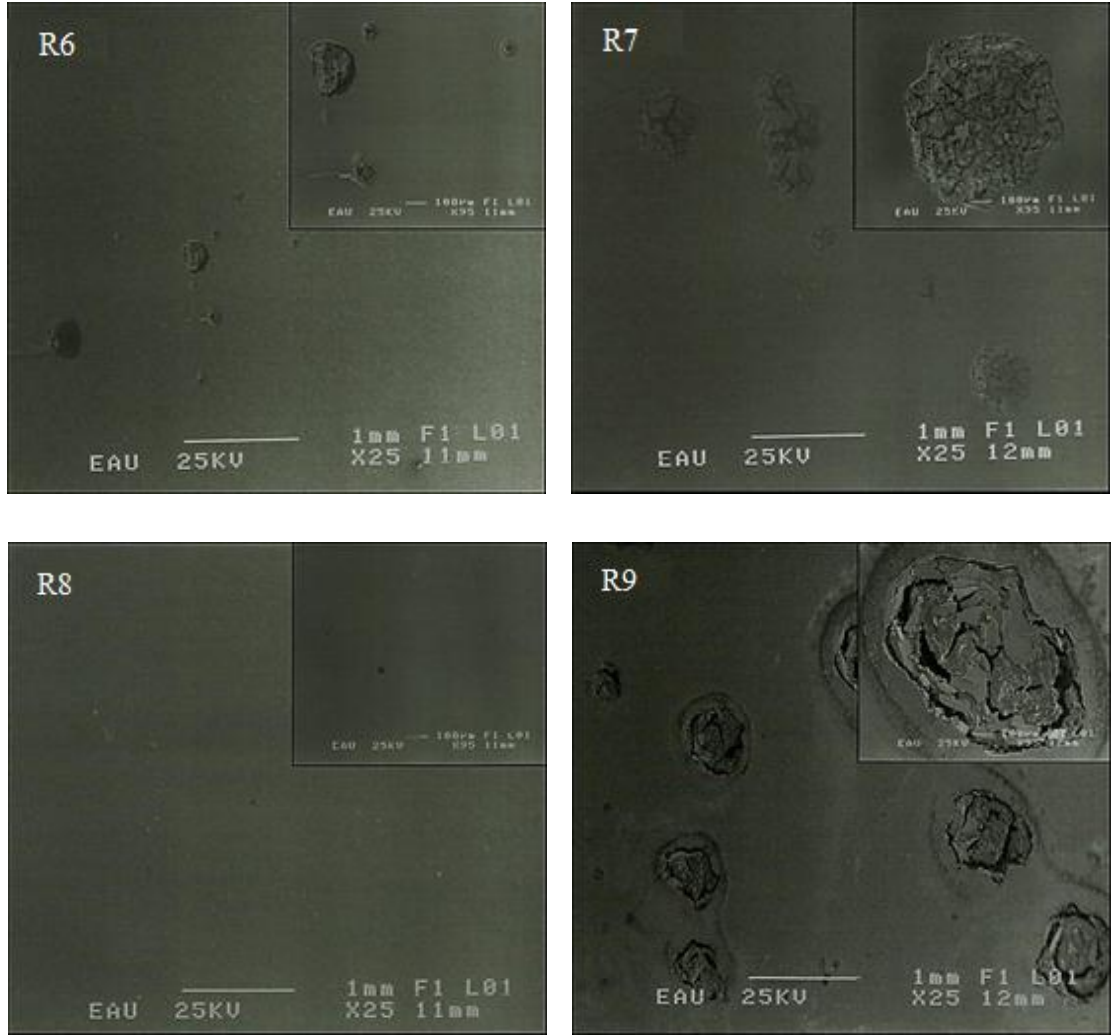
Potansiyodinamik polarizasyon testlerinden sonra taban malzemenin tüm yüzeyinde çıplak gözle görülebilecek çukurcuklar oluşurken, R1, R2, R3, R4 ve R8 kaplama parametrelerinde sentezlenmiş TiTaBN filmlerin neredeyse hiç korozyona uğramadıkları tesbit edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon testleri sonucu D2 takım çeliği ve TiTaBN kaplamalara ait SEM görüntüleri Şekil 4.48’de verilmiştir.



Şekil 4.71. %3.5 NaCl çözeltisi içinde yapılan korozyon testi sonucu işlemsiz D2 ve TiTaBN filmlerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.72. %3.5 NaCl çözeltisi içinde yapılan korozyon testi sonucu işlemsiz D2 ve TiTaBN filmlerden elde edilen SEM görüntüleri



Şekil 4.72. (devam)

4.10. Tribokorozyon Test Sonuçları

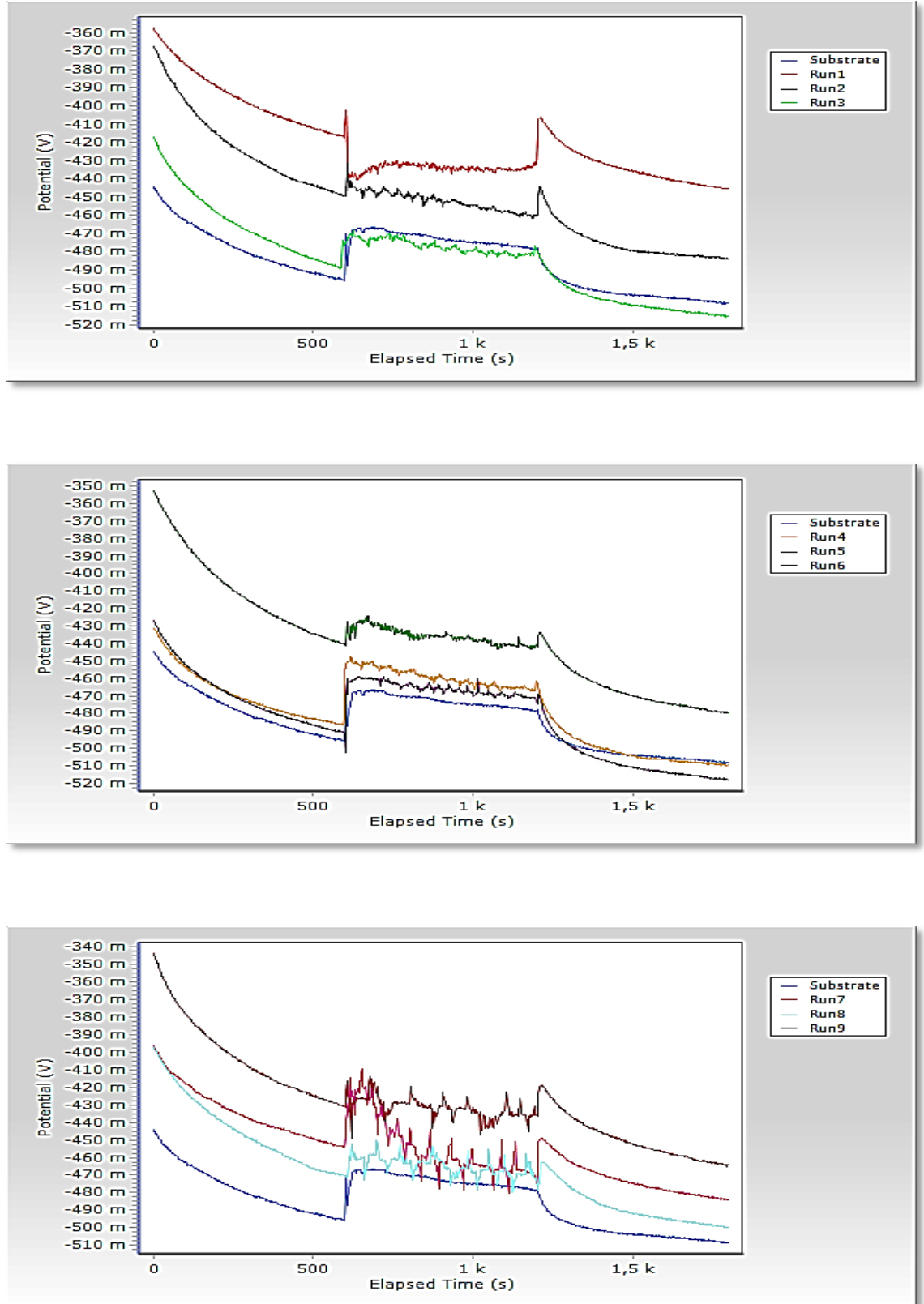
Çalışmanın bu bölümünde; D2 takım çeliği ve Taguchi deney tasarımı kullanılarak farklı parametre ve seviyelerde büyütülen TiTaBN kaplamaların tribo-korozyon (aşınma ve korozyonun sinerjik etkisi) davranışını belirlemek amacıyla tribokorozyon deneyleri gerçekleştirildi. Tribokorozyon deneylerinde öncelikle, TiTaBN kaplamaların %3.5 NaCl çözeltisi içeren bir tribokorozyon hücresinde sürtünmesiz şartlarda açık devre potansiyeli (OCP) belirlendi. Potansiyel-zaman eğrisinde potansiyelin sabit olarak devam ettiği değer, açık devre potansiyeli (OCP) olarak ölçüldü. Açık devre potansiyelleri belirlendikten sonra sürtünme şartları altında ve sürtünmeden sonra

OCP'nin belirlenmesi için elde edilen potansiyel-zaman eğrileri Şekil 4.73'de görülmektedir. Pin-on disk cihazı kullanılarak belirlenen bu açık devre potansiyelleri (OCP) aşınma izi içindeki aşınmış yüzey ve aşınmamış yüzey arasındaki birleşmiş durumu yansıtan karışık bir potansiyeli göstermektedir. Bu durumda aşınmış yüzey ve aşınmamış yüzey arasında bir galvanik çift meydana geldiği rapor edilmiştir (Oltra 1991; Garcia and Celis 2001; Benea *et al.* 2004). OCP'yi, aşınmış ve aşınmamış bölgelerdeki malzemelerin açık devre potansiyelleri, aşınmış bölgenin aşınmamış bölgeye oranı ve aşınmış ve aşınmamış bölgelerdeki anodik ve katodik bölgelerde oluşan reaksiyonların mekanizması ve kinetiği gibi etkileyen birçok önemli parametre belirtilmiştir (Benea *et al.* 2006). Şekil 4.73'den görüldüğü gibi numunelerin OCP değerleri sürtünme başlamadan önce azalmakta, R1 kaplama parametrelerinde sürtünme başladıktan sonra ani olarak düşmekte ve diğer kaplama parametrelerinde ise ani bir şekilde çıkmakta, sürtünme şartları altında sabit olarak devam etmekte, sürtünme kaldırıldıktan sonra tekrar ani olarak azalmaktadır. Kaplanmamış numunelerin OCP değerleri kaplanmış numunelere göre genel olarak daha düşük değerlere sahip olduğu gözlenmiştir (R3 hariç). Kaplanmamış numunelerdeki OCP değerinin düşük olmasının sebebi olarak; sürtünme şartları altında yüzeydeki mevcut pasif oksit tabakasının kolay kırılması ve korozyon çözeltisinin ortaya çıkan taban malzemesi ile direk teması gösterilmektedir (Ponthiaux *et al.* 2004; Azzi and Szpunar 2007; Manhabosco and Müller 2009; Barril *et al.* 2002). R7, R8 ve R9'da sürtünme şartları altında belirlenen OCP değerlerinde dalgalanmalar meydana geldiği gözlenmiştir. Bu durum Al_2O_3 bilyenin aşınma izi içinde hareketi sırasında potansiyel değerlerinde bazı dalgalanmalara neden olur. Bu dalgalanmalar yüzeyde pasif oksit tabakasının sürekli olarak kırılması ve yeniden oluşmasından ileri gelmektedir. Diğer taraftan kaplanmış numunelerin OCP değerleri kaplanmamış numunelere göre daha soy değerler sergilemiştir. Kaplanmış numunelerin potansiyel değerlerinin kaplanmamış numunelere göre daha soy değerler sergilemesinin sebeplerinden biri yüzeyde büyütülen kaplama sayesinde katodik reaksiyonların hızlarının düşürülmesidir. D2 takım çeliği üzerine R9 kaplama parametrelerinde büyütülen TiTaBN kaplamaların OCP değerinin diğer kaplama parametrelerinde büyütülen filmlere göre daha soy olduğu gözlenmiştir. R9 kaplama parametrelerinde D2 takım çeliği üzerine büyütülen kaplamaların sürtünme şartlarındaki OCP değeri yaklaşık olarak -420 V olarak tespit edilmiştir.

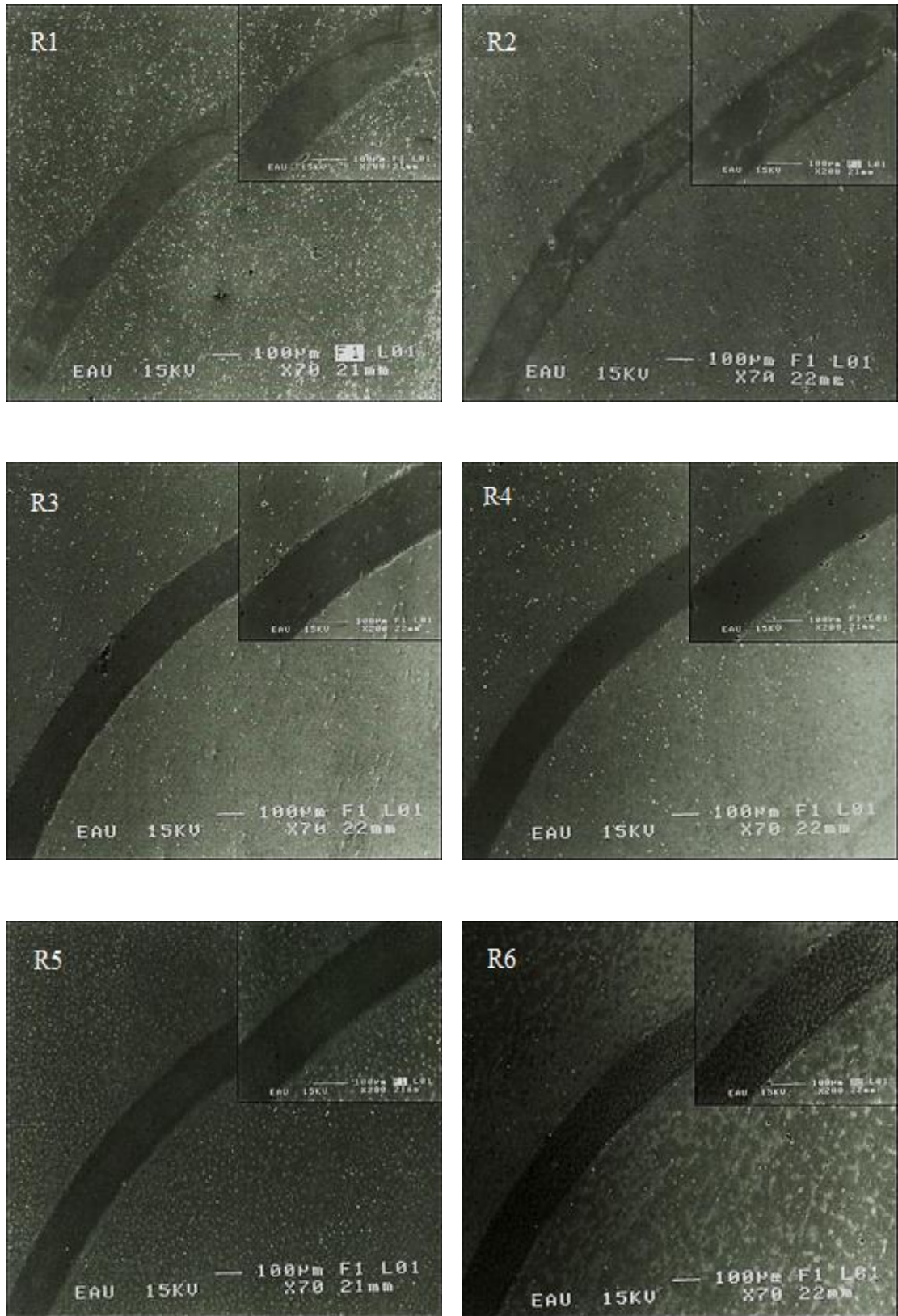
TiTaBN filmler için tribo-korozyon deneyleri sonucunda elde edilen OCP değerleri (sürtünmeden önce ve sürtünme sırasında) Çizelge 4.17’de ve deneyler sonucu elde edilen yüzeylere ait SEM görüntüleri Şekil 4.74’de görülmektedir.

Çizelge 4.17. TiTaBN filmler için tribo-korozyon deneyleri sonucunda elde edilen OCP değerleri

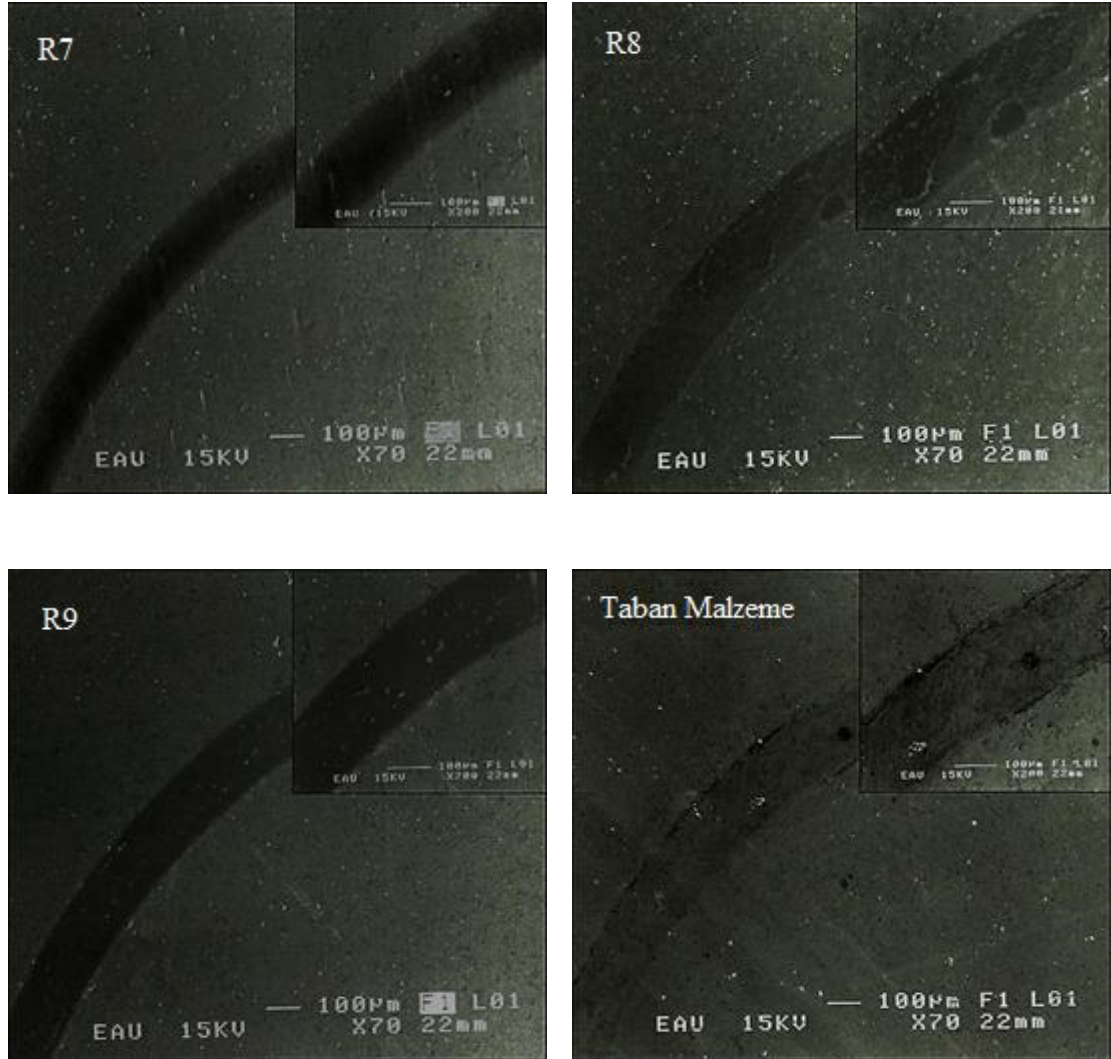
Kaplama No	OCP’nin bitme potansiyeli	Sürtünme Potansiyeli
R1	-415	-435
R2	-450	-445
R3	-488	-475
R4	-486	-460
R5	-490	-465
R6	-440	-436
R7	-455	-450
R8	-462	-470
R9	-430	-420
Taban Malzeme (D2)	-495	-473



Şekil 4.73. %3.5 NaCl çözeltisi içinde yapılan tribokorozyon deneyleri sonucu işlemsiz D2 ve TiTaBN filmlerden elde edilen potansiyel-zaman eğrileri



Şekil 4.74. D2 takım çeliği ve TiTaBN filmlerden tribokorozyon deneyleri sonucu elde edilen SEM görüntüleri



Şekil 4.74. (devam)

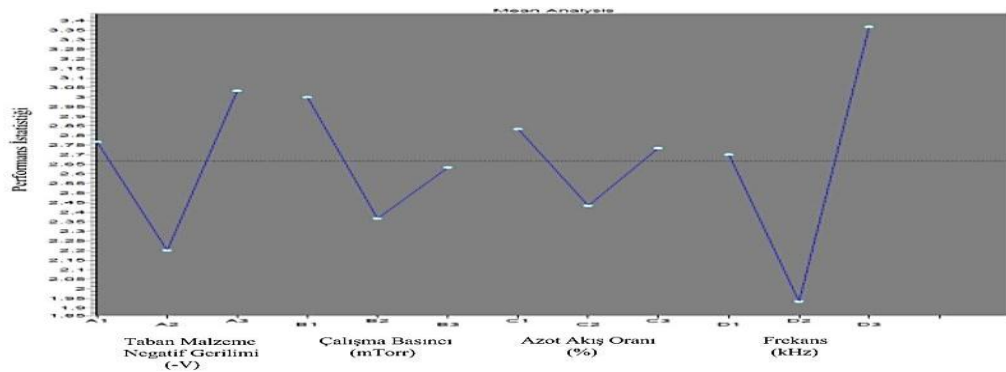
4.11. Taguchi Deney Tasarımına Göre TiTaBN Kompozit-Graded Kaplamaların Optimizasyonu

Çalışmamız kapsamında darbeli-doğru akım dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak D2 soğuk iş takım çeliği üzerine TiTaBN kaplanmış ve bu filmlerin yapısal, mekanik, tribolojik, korozyon ve tribo-korozyon tesleri yapıldıktan sonra toplanan veriler ANOVA-TM paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Optimizasyon kriteri olarak “performans istatistiği” seçilmiştir. Her parametrenin optimizasyon kriteri üzerindeki etkisi hesaplanmış ve performans istatistiği grafikleri aşağıda verilmiştir. Çalışmamızda mikroyapı, mikro sertlik, adezyon, korozyon

(korozyon potansiyeli) ve tribokorozyon için “daha büyük daha iyi” kriteri, tribotest (kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ) aşınma, yüksek sıcaklık aşınma ve korozyon (korozyon akım yoğunluğu) için “daha küçük daha iyi” kriteri seçilerek optimizasyon tamamlanmıştır.

✓ Mikro Yapı Optimizasyonu

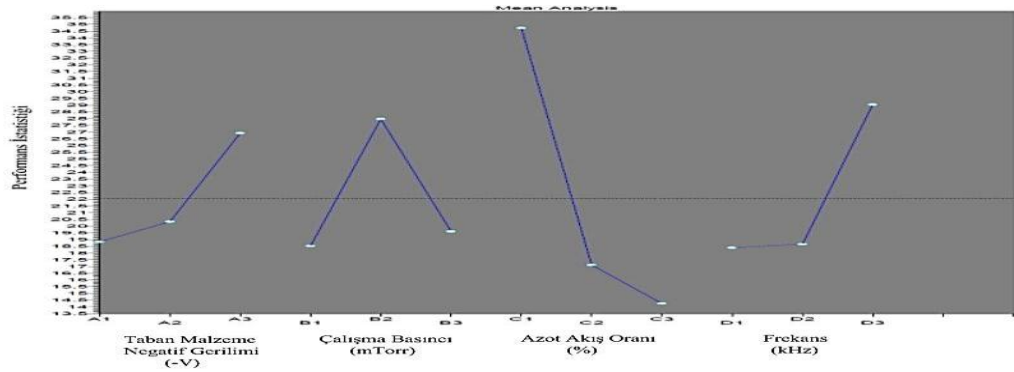
Taguchi deney tasarımına göre kaplanan TiTaBN kaplamaların ANOVA analizleri sonucu kaplama kalınlığı üzerinde “daha büyük daha iyi” kriterine göre etkin parametreler sırasıyla frekans, taban malzemeye uygulanan negatif gerilim, çalışma basıncı ve azot akış oranı olarak tesbit edilmiştir. Bu optimum seviyede frekans 200kHz, taban malzemeye uygulanan negatif gerilim -100V, çalışma basıncı 2mTorr ve azot akış oranı at.%5’dir (Şekil 4.75).



Şekil 4.75. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin kalınlığını etkileyen performans istatistiği

✓ Mikro Sertlik Optimizasyonu

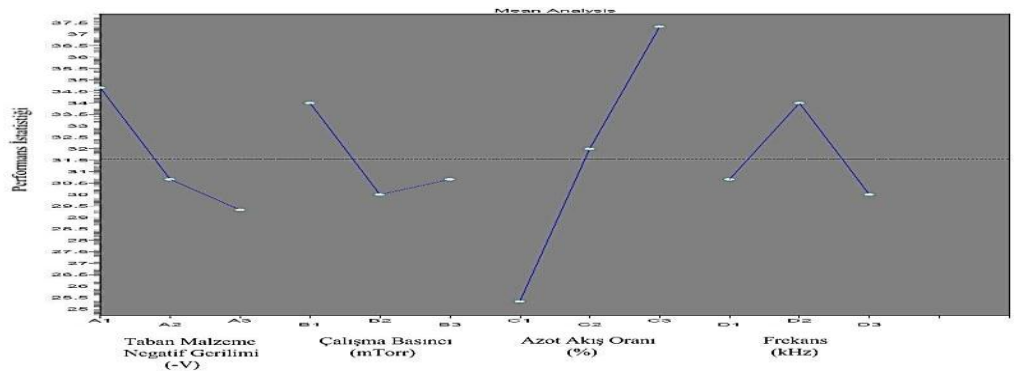
Taguchi deney tasarımına göre kaplanan TiTaBN kaplamaların ANOVA-TM analizleri sonucu sertlik üzerinde “daha büyük daha iyi” kriterine göre etkin parametreler sırasıyla azot akış oranı, frekans, çalışma basıncı ve taban malzemeye uygulanan negatif gerilimdir. Optimum parametre azot akış oranı at.%5, frekans 200kHz, çalışma basıncı 2.5mTorr ve taban malzemeye uygulanan negatif gerilim -100V’dur (Şekil 4.76).



Şekil 4.76. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin sertliğini etkileyen performans istatistiği

✓ Adezyon Optimizasyonu

Taguchi deney tasarımına göre kaplanan TiTaBN kaplamaların ANOVA analizleri sonucu adezyonu üzerinde “daha büyük daha iyi” kriterine göre etkin parametreler sırasıyla azot akış oranı, taban malzemeye uygulanan negatif gerilim, çalışma basıncı, ve frekans olarak tesbit edilmiştir. Bu optimum seviyede azot akış oranı at.%15, taban malzemeye uygulanan negatif gerilim -50V, çalışma basıncı 2mTorr ve frekans 150kHz’dir (Şekil 4.77).

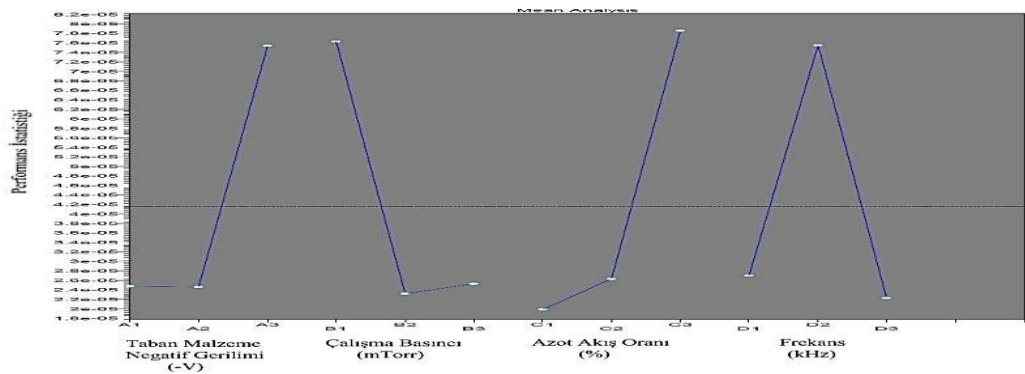


Şekil 4.77. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin adezyonunu etkileyen performans istatistiği

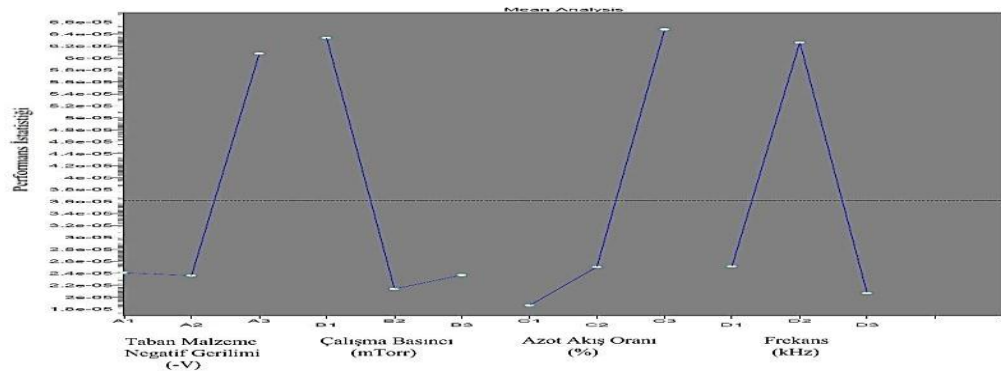
✓ Tribo-Test Optimizasyonu

Taguchi deney tasarımına göre kaplanan TiTaBN kaplamaların ANOVA analizleri sonucu farklı atmosferlerdeki (kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ) tribolojik özellikler üzerinde “daha küçük daha iyi” kriterine göre etkin parametreler 4 atmosferde de

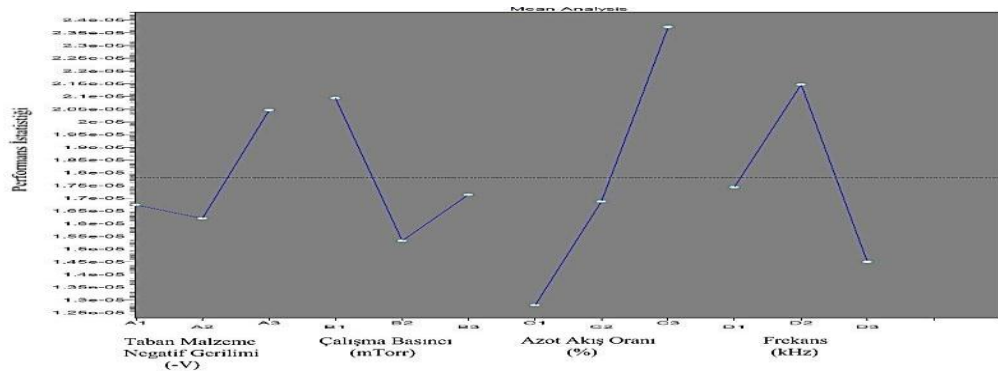
sırasıyla azot akış oranı, frekans, çalışma basıncı ve taban malzemeye uygulanan negatif gerilim olarak tesbit edilmiştir. Bu optimum seviyede kuru azot, nemli hava ve saf su ortamlarında azot akış oranı at.%5, frekans 200kHz, çalışma basıncı 2.5mTorr ve taban malzemeye uygulanan negatif gerilim -75V'dur (Şekil 4.78- Şekil 4.80), yağ ortamında ise azot akış oranı at.%5, frekans 200kHz, çalışma basıncı 3mTorr ve taban malzemeye uygulanan negatif gerilim -50V'dur (Şekil 4.81)



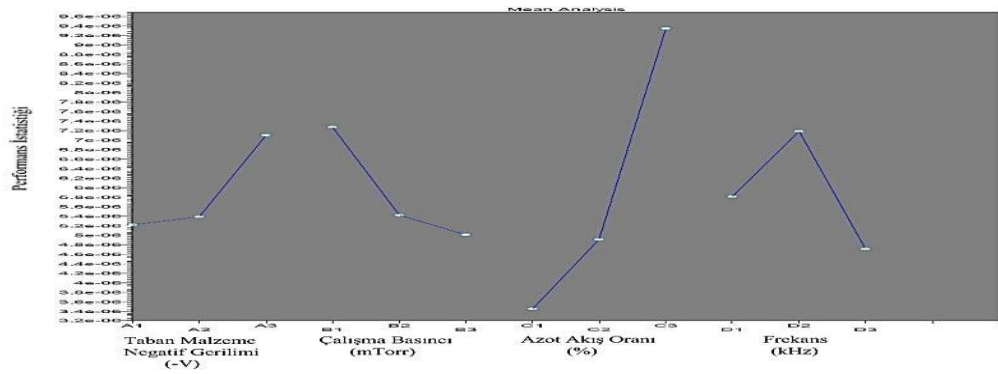
Şekil 4.78. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin aşınmasını (kuru azot ortamında) etkileyen performans istatistiği



Şekil 4.79. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin aşınmasını (nemli hava ortamında) etkileyen performans istatistiği



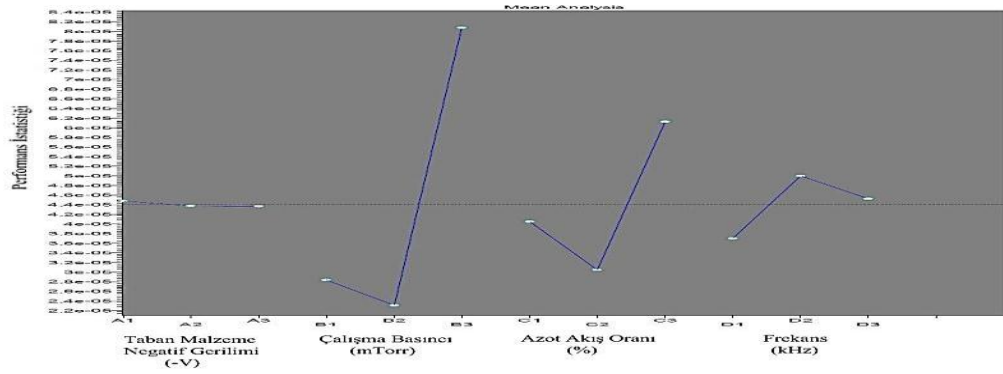
Şekil 4.80. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin aşınmasını (saf su atmosferinde) etkileyen performans istatistiği



Şekil 4.81. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin aşınmasını (yağ atmosferinde) etkileyen performans istatistiği

✓ Yüksek Sıcaklık Tribo Test Optimizasyonu

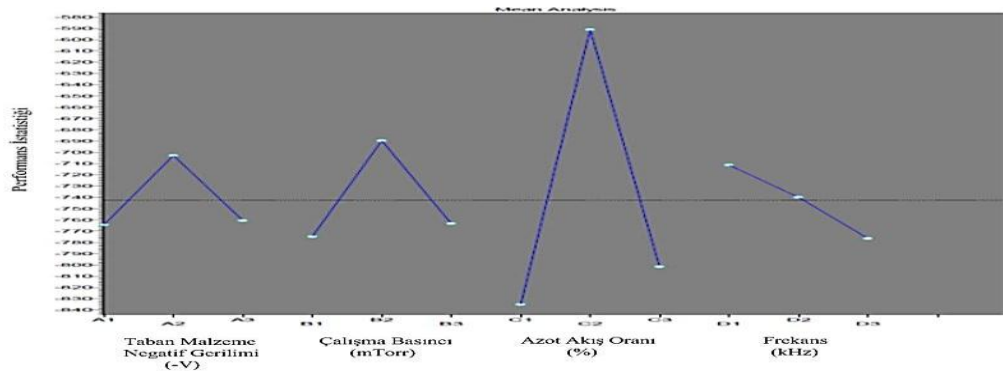
Taguchi deney tasarımına göre kaplanan TiTaBN kaplamaların ANOVA analizleri sonucu yüksek sıcaklıktaki tribolojik özellikleri üzerinde “daha küçük daha iyi” kriterine göre etkin parametreler sırasıyla çalışma basıncı, azot akış oranı, frekans ve taban malzemeye uygulanan negatif gerilim olarak tesbit edilmiştir. Bu optimum seviyede çalışma basıncı 2.5mTorr, azot akış oranı at.%10, frekans 100kHz ve taban malzemeye uygulanan negatif gerilim -100V’dur (Şekil 4.82).



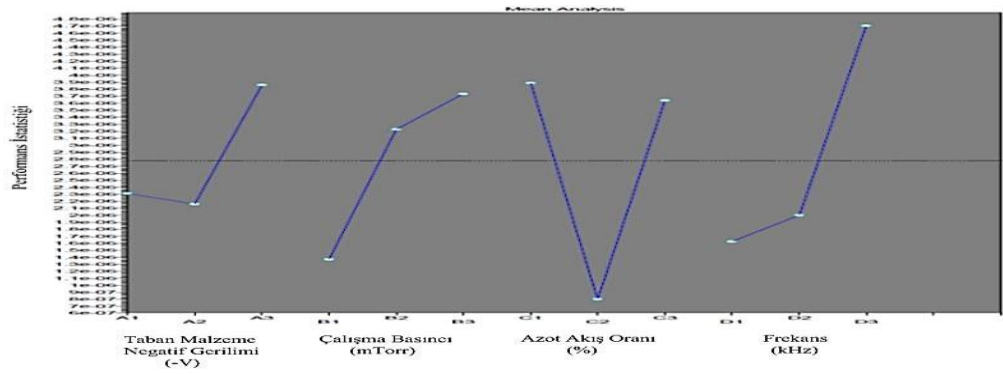
Şekil 4.82. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin aşınmasını (yüksek sıcaklık atmosferinde) etkileyen performans istatistiği

✓ Korozyon Test Optimizasyonu

Taguchi deney tasarımına göre kaplanan TiTaBN kaplamaların ANOVA analizleri sonucu korozyon özellikleri üzerinde “daha büyük daha iyi” kriterine göre etkin parametreler korozyon potansiyeli için sırasıyla azot akış oranı, çalışma basıncı, frekans, ve taban malzemeye uygulanan negatif gerilim olarak tesbit edilmiştir. Bu optimum seviyede azot akış oranı at.%10, çalışma basıncı 2.5mTorr, frekans 100kHz ve taban uygulanan negatif gerilim -75V’dur (Şekil 4.83). Korozyon akım yoğunluğu üzerinde “daha küçük daha iyi” kriterine göre etkin parametreler ise sırasıyla azot akış oranı, frekans, çalışma basıncı ve taban malzemeye uygulanan negatif gerilim gerilim olarak tesbit edilmiştir. Bu optimum seviyede azot akış oranı at.%10, frekans 100kHz, çalışma basıncı 2mTorr, ve taban uygulanan negatif gerilim -75V’dur (Şekil 4.84).



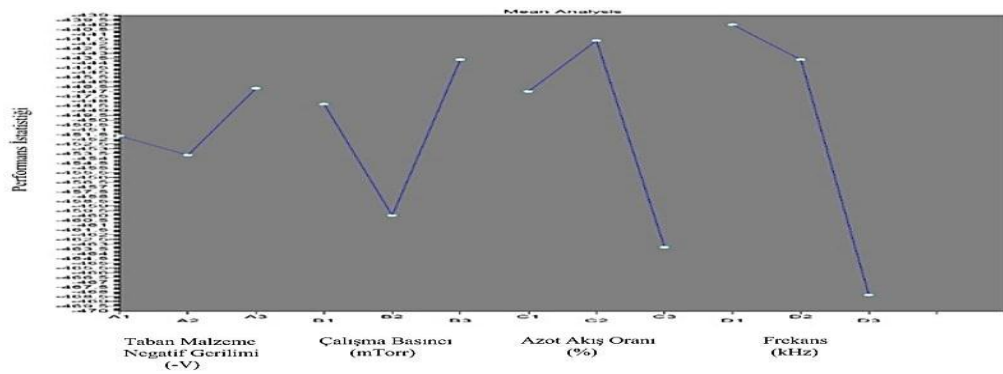
Şekil 4.83. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin korozyonunu (korozyon potansiyeline göre, Ekor) etkileyen performans istatistiği



Şekil 4.84. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin korozyonunu (korozyon akım yoğunluğuna göre, İkor) etkileyen performans istatistiği

✓ Tribokorozyon Test Optimizasyonu

Taguchi deney tasarımına göre kaplanan TiTaBN kaplamaların ANOVA analizleri sonucu tribokorozyon özellikleri üzerinde “daha büyük daha iyi” kriterine göre etkin parametreler sırasıyla frekans, azot akış oranı, çalışma basıncı, ve taban malzemeye uygulanan negatif gerilim olarak tesbit edilmiştir. Bu optimum seviyede frekans 100kHz, azot akış oranı at.%10, çalışma basıncı 3 mTorr ve taban malzemeye uygulanan negatif gerilim -100V’dır (Şekil 4.85).



Şekil 4.85. D2 takım çeliği üzerine kaplanmış TiTaBN filmlerin tribo-korozyonunu etkileyen performans istatistiği

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

5.1.1. Mikro Yapı Test Sonuçları

- Yapılan mikro yapı analizlerine en yüksek kaplama kalınlığı R8 kaplama parametrelerinde $3.6\ \mu\text{m}$, en düşük kaplama kalınlığı ise R2 kaplama parametrelerinde $1.5\ \mu\text{m}$ olarak elde edilmiştir.
- R1, R2 ve R6 kaplama parametrelerinde elde edilen filmlerin yoğun bir yapı sergilerken, R3, R4, R5, R7, R8 ve R9 kaplama parametrelerinde elde edilen filmlerin hem yoğun hem de kolonsal bir yapı sergilediği görülmüştür.
- En düşük taban malzeme geriliminde (-50V) R2’de en küçük kalınlık ($3.6\ \mu\text{m}$), en büyük taban malzeme geriliminde (-100V) ve frekansta R8’de en büyük kalınlık ($1.5\ \mu\text{m}$) değeri elde edilmiştir.
- Taban malzeme negatif geriliminin yüksek olması TiTaBN filmlerin kalınlığını artıran bir parametre olarak görülürken, taban malzemeye uygulanan pulse parametrelerinden frekansın önemli ölçüde etkin bir parametre olduğu tesbit edilmiştir.

5.1.2. XRD ve XPS Sonuçları

- XRD deneyi sonucu; kaplanan filmlerin amorf bir yapıda büyüdüğü görülmüştür. Bu sebeple filmin içerdiği fazları tesbit etmek amacıyla yapılan XPS analizleri sonucu TiTaBN filmlerin hepsinde TiN fazı elde edilirken, TaN fazı sadece R1, R4, R6, R7 ve R8 kaplama parametrelerinde elde edilmiştir. TiB_2 fazı R2, R3, R6, R8 ve R9 kaplama parametrelerinde elde edilirken, BN fazı ise R1, R7 ve R8 kaplama parametrelerinde elde edilmiştir. TiBN esaslı filmlerde yapı içinde bulunan BN’ün kübik veya

hegzagonal olması filmlerin mekanik ve tribolojik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. XPS analizi sonucunda elde edilen BN fazının R8’de yüksek sertliğe ve iyi aşınma direncine sebep olması nedeniyle kübik-BN şeklinde ve R7’de çok düşük sertlik ve düşük aşınma direnci sebebiyle hegzagonal-BN olarak büyüdüğü öngörülmüştür.

- Yapılan XPS analizleri sonucunda TiN, TiB₂, TaN ve BN (kübik) fazlarının tamamı sadece R8 kaplama parametrelerinde sentezlenmiş TiTaBN filmlerde mevcuttur.

5.1.3. EDS Analiz Sonuçları

- Yapılan EDS analizleri sonucu R8 kaplama parametrelerinde büyütülen TiTaBN filmlerin en düşük at.%N oranına (at.%1.91) ve R7 kaplama parametrelerinde büyütülen filmlerin en büyük at.%N oranına (at.%38.89) sahip olduğu görülmüştür.
- TiBN esaslı filmlerde kaplama içinde yer alan azot miktarı filmlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerini etkilemektedir. Buna bağlı olarak azot akış oranının düşük (at.%5) olması R8 için iyi mekanik ve tribolojik sonuçlara sebep olurken, yüksek olması (azot akış oranı at.%15) R7’de bu özelliklerin kötüleşmesine neden olmuştur.

5.1.4. Mikrosertlik Test Sonuçları

- Taguchi deney tasarımı kullanılarak büyütülen TiTaBN filmlerden mikrosertlik deneyleri sonucu en yüksek sertlik (52.55GPa) R8 kaplama parametrelerinde (en yüksek kalınlık sergileyen (3.6µm), XPS analizi sonucu tüm fazları içeren (TiN, TiB₂, TaN ve BN (kübik)) ve en düşük at.%N oranına (at.%1.91) sahip film), en düşük sertlik değeri (12.25GPa) ise R7 kaplama parametrelerinde elde edilmiştir (en yüksek at.%N oranına (at.%35.89) sahip film).
- TiBN esaslı filmlerde azot miktarının artması kaplamaların sertliğinin ciddi oranda azalmasına neden olur. Bu çalışmada kaplanan TiTaBN filmlerde de aynı taban

malzeme negatif geriliminde (-100V'da) azot akış oranının artması minimum sertliğe (R7 için 12.25GPa) ve azot akışının azalması ise maksimum sertliğe (R8 için 52.55GPa) sebep olmuştur.

- Metal bor nitrür esaslı filmlerde uygun azot akış oranının, taban malzeme geriliminin, frekans ve çalışma basıncının seçilmesi ultrasertliğe (>40GPa) sahip filmlerin elde edilmesinde önemli parametreler olarak görülmüştür.

5.1.5. Çizik Test Sonuçları

- Çizik test sonuçlarına göre en düşük sertliğe (12.25GPa) sahip olan R7 kaplama parametrelerinde büyütülen filmlerin en yüksek kritik yük (40N) değerine sahip olurken, en yüksek sertliğe (52.55GPa) sahip R8 kaplama parametrelerinde büyütülen TiTaBN filmlerin en düşük kritik yük (20N) değerine sahip olduğu görülmüştür.
- Azot oranının artması filmlerin sertliğinin azalmasına ve böylece taban malzeme ile TiTaBN kaplama arasındaki arayüzey gerilim farkının azalmasına yol açarak adezyonunun artmasına sebep olmuştur.

5.1.6. Tribo-Test Sonuçları

- Farklı proses parametreleri ile büyütülen TiTaBN kaplamaların tribolojik özellikleri kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ ortamları içinde araştırılmıştır. Elde edilen tribo-test sonuçlarına göre en düşük aşınma oranları yağ ortamında elde edilirken, en yüksek aşınma oranı değerleri ise kuru azot ortamında elde edilmiştir.
- R8 kaplama parametrelerinde büyütülen filmler bütün atmosferlerde en düşük aşınma oranı (kuru azot atmosferinde $1.60E-05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$, nemli hava atmosferinde $1.30E-05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$, saf su atmosferinde $9.68E-06 \text{ mm}^3/\text{Nm}$, yağ atmosferinde $2.98E-06 \text{ mm}^3/\text{Nm}$) değerlerine sahipken, R7 kaplama parametrelerinde büyütülen filmler çok yüksek aşınma oranı (kuru azot atmosferinde $1.81E-04 \text{ mm}^3/\text{Nm}$, nemli hava

atmosferinde $1.43\text{E-}04 \text{ mm}^3/\text{Nm}$, saf su atmosferinde $3.32\text{E-}05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$, yağ atmosferinde $1.32\text{E-}05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$) değerleri sergilemiştir.

- Elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin hava ortamında 0.653- 0.725 arasında değişirken, kuru azot ortamında 0.695- 0.763, su ortamında 0.435- 0.659 ve yağ ortamında ise 0.0651- 0.0921 arasında değiştiği görülmüştür.
- TiN, TiB₂, TaN ve BN (kübik) fazlarının tamamını içeren ve en yüksek sertlik değerine sahip R8 kaplama parametrelerinde sentezlenen TiTaBN filmler literatüre uygun olarak tüm ortamlarda en iyi aşınma direncini sergilemiştir.

5.1.7. Yüksek Sıcaklık Tribo-Test Sonuçları

- Yüksek sıcaklık tribo-testleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri 0.711- 1.072 arasındayken, aşınma oranları ise $1.56\text{E-}05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ - $9.98\text{E-}05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ değerleri arasında elde edilmiştir.
- En düşük sürtünme katsayısı (0.711) R6 kaplama parametrelerinde elde edilirken, en düşük aşınma oranı ($1.56\text{E-}05 \text{ mm}^3/\text{Nm}$) R4 kaplama parametrelerinde elde edilmiştir.
- B₂O₃'ün şekillenmesinin artan sıcaklıkla oksidasyon direncini artırdığını rapor edilmiştir. XPS analizi sonucu R4 kaplama parametrelerinde elde edilen TiTaBN kaplamaların TiN, TaN, TiO₂, Ta₂O₅ ve B₂O₃ fazlarına sahip olduğu görülmüştür.
- R4 kaplama parametrelerinde elde edilen TiTaBN filmin 450°C'de en düşük aşınma oranını sergilemesi öncelikle yüzeyinde yer alan B₂O₃ ve ardından TaN fazına sahip olmasından (R2, R3 ve R5'den farklı olarak) kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek ergime noktasına (3380°C) ve 1450HV sertliğe sahip TaN'ün özellikle yüksek sıcaklıklarda yüksek sertlik, iyi aşınma ve oksidasyon direnci gibi mekanik özellikler gösterdiği rapor edilmiştir.

5.1.8. Korozyon Test Sonuçları

- TiTaBN kaplamaların %3.5 NaCl çözeltisi içinde korozyon davranışlarını değerlendirmek için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri sonucu R1, R2, R3, R4 ve R8 kaplama parametrelerinde sentezlenmiş TiTaBN kaplamaların D2 takım çeliğinin korozyon davranışını önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür.
- D2 taban malzemesi için elde edilen korozyon akım yoğunluğu $4.58 \cdot 10^{-6}$ A/cm² iken en düşük korozyon akım yoğunluğu $9.58 \cdot 10^{-9}$ A/cm² ile R2 kaplama parametrelerinde büyütülen TiTaBN filmlerden elde edilmiştir.
- En az film kalınlığına (1.5µm) sahip olan R2’de elde edilen en düşük akım yoğunluğuna ($9.58 \cdot 10^{-9}$ A/cm²), filmin büyümesi sırasındaki mikroporların sayısının az olması sebep olmuştur. Benzer bir etki darbeli-doğru akım manyetik alanda sıçratma ile kaplanmış ve düşük film kalınlığına sahip TiN filmler içinde elde edilmiş ve darbeli-doğru akımın kullanılması filmlerin yoğunluğunu artırmış ve böylece korozyon direnci iyileşmiştir. Bu sonuca göre R2 kaplama parametrelerinde sentezlenmiş TiTaBN filmlerin büyütülmesi sırasında kullanılan darbeli-doğru akım film kalınlığının az olmasına rağmen bu filmler içindeki mikroporların azalmasına yol açarak korozyon direncini iyileştirmiştir.

5.1.9. Tribokorozyon Test Sonuçları

- Tribokorozyon deneyleri sonucu, TiTaBN kaplamaların açık devre potansiyel (OCP) değerlerinin kaplanmamış numuneye göre genel olarak daha düşük değerlere sahip olduğu gözlemlenmiştir (R3 hariç). Kaplanmamış numunelerdeki OCP değerinin düşük olmasının sebebi sürtünme şartları altında yüzeydeki mevcut pasif oksit tabakasının kolay kırılması ve korozyon çözeltisinin ortaya çıkan taban malzemesi ile direk teması olarak görülmektedir.

- D2 takım çeliği üzerine R9 şartlarında büyütülen TiTaBN kaplamaların OCP değerlerinin diğer şartlarda büyütülen kaplamalara göre daha soy olduğu gözlenmiştir.
- R9 kaplama parametrelerinde D2 takım çeliği üzerine büyütülen kaplamaların sürtünme şartlarındaki OCP değeri yaklaşık olarak -420V olarak tespit edilmiştir (D2 takım çeliğinin sürtünme şartlarındaki OCP değeri -473V'dur).

5.2. Öneriler

Taguchi L_9 (3^4) deney tasarımı kullanılarak, darbeli-doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemi ile kaplanmış TiTaBN kompozit-graded kaplamaların yüksek sertlikleri ve farklı ortamlardaki (kuru azot, nemli hava, saf su ve yağ) yüksek aşınma dirençleri sebebiyle, bu filmler endüstride özellikle yüksek sertlik istenen kesici takımlarda kullanılabilir. Fakat yüksek sertliğin adezyonu azaltması sebebiyle öncelikle bu filmlerin adezyonunun iyileştirilmesi (taban malzeme yüzeyinin optimizasyonu (pürüzlülük vb.), aratabaka kalınlığını değiştirmek vb.) gerekmektedir. Ayrıca TiTaBN filmlerin yüksek sıcaklıktaki aşınma özellikleri farklı sıcaklıklarda yapılarak bu filmlerin maksimum ne kadar yüksek sıcaklıklarda çalışabileceği tesbit edilebilir. Korozyon ve tribo-korozyon deneyleri farklı ortamlarda (asit vb.) yapılarak bu kaplamaların korozyondan ve tribo-korozyondan en iyi korumayı hangi ortamlarda sağlayacağı belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- Alkhateeb, E., Ali, R., Virtanen, S. and Popovska, N., 2010. Electrochemical evaluation of the corrosion behavior of steel coated with titanium-based ceramic layers. *Surface and Coatings Technology*.
- Aouadi, S.M., Debessai, M., Namavar, F., Wong, K.C. and Mitchell, K.A.R., 2004. Titanium boron nitride films grown by ion beam assisted deposition: chemical and optical characterization. *Surface and Coatings Technology*, 183 (2-3), 369-377.
- Aouadi, S.M, Namavar, F., Gorishnyy, T.Z. and Rohde, S.L., 2002. Characterization of TiBN films grown by ion beam assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*, 160 (2-3), 145-151.
- Arnell, R.D., 1993. Control of mechanical and structural properties of coatings deposited using unbalanced magnetrons. *Surface and Coatings Technology*, 59 (1-3), 105-109.
- Arnell, R.D. and Kelly, P.J., 1997. Recent developments in magnetron sputtering systems. *Advances in surface engineering. Process Technology*, 2 (14), 19-30.
- Arnell, R.D., Kelly, P.J., Bradley, J.W., 2004. Recent developments in pulsed magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 188–189, 158–163
- Arslan, E., Baran, Ö., Efeoglu, I., Totik Y., 2008. Evaluation of adhesion and fatigue of MoS₂ Nb solidlubricant films deposited by pulsed dc magnetron sputtering *Surface and Coatings Technology* 202 (11), 2344–2348
- Aryasomayajula, A., Valleti, K., Aryasomayajula, S. and Bhat, D.G., 2006. Pulsed DC magnetron sputtered tantalum nitride hard coatings for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 201 (7), 4401-4405.
- ASM Handbook, 1994. *Surface engineering*, 5
- Azzi, M. and Szpunar, J., 2007. Tribo-electrochemical technique for studying tribocorrosion behavior of biomaterials. *Biomolecular engineering*, 24 (5), 443-446.
- Baker, M.A., 2007. Advanced characterisation of nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201 (13), 6105-6111.
- Barril, S., Debaud, N., Mischler, S. and Landolt, D., 2002. A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting-corrosion of metallic implant materials. *Wear*, 252 (9-10), 744-754.
- Barshilia, H.C. and Rajam, K., 2006. Reactive sputtering of hard nitride coatings using asymmetric-bipolar pulsed DC generator. *Surface and Coatings Technology*, 201 (3-4), 1827-1835.
- Barshilia, H.C. and Rajam, K., 2008. Growth and characterization of chromium oxide coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 255 (5), 2925-2931.
- Barshilia, H.C., Prakash, M.S., Poojari, A. and Rajam, K.S., 2004. Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process. *Thin solid films*, 460 (1-2), 133-142.
- Benea, L., Ponthiaux, P., Wenger, F., Galland, J., Hertz, D. and Malo, J., 2004. Tribocorrosion of stellite 6 in sulphuric acid medium: electrochemical behaviour and wear. *Wear*, 256 (9-10), 948-953.

- Benea, L., Wenger, F., Ponthiaux, P. and Celis, J.P., 2006. Improved Hardness And Tribocorrosion Properties Of Nickel Coatings By Co-Depositing ZrO_2 Micro-Sized Dispersed Phase During Electroplating Process. The Annals of "Dunarea De Jos" University of Galati fascicle ix metallurgy and materials science, 08 (1), 1453
- Bhushan, B. and Gupta, B.K., 1991. Handbook of tribology: materials, coatings, and surface treatments.
- Bhushan, B., 1999. Principles and applications of tribology. Wiley-Interscience
- Bull, J., Rickbery, D.S., 2005. in: Rickbery, D.S., Matthews, A., (Eds.), Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering, London, 1991, 315, 6. S. De Moss, Adv. Chem. Technol.
- Bull, S.J., 1997. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. Tribology International, 30 (7), 491-498
- Bull, S. and Berasetegui, E.G., 2006. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. Tribology International, 39, 99-114.
- Bunshah, R.F., 1980. High rate physical vapor deposition processes, Materials Coating Techniques, (106), 21-26.
- Bunshah, R.F., 2001. Handbook of hard coatings: deposition technologies, properties and applications. William Andrew Publishing.
- Carvalho, N.J.M., 2001. Low friction and wear resistant coatings, Doctoral Thesis.
- Chaleix, L. and Machet, J., 1997. Study of the composition and of the mechanical properties of Ti-B-N films obtained by DC magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology, 91 (1-2), 74-82.
- Chen, B.F., Pan, W.L., Yu, G.P., Hwang, J. and Huang, J.H., 1999. On the corrosion behavior of TiN-coated AISI D2 steel. Surface and Coatings Technology, 111 (1), 16-21.
- Chu, K. and Shen, Y.G., 2008. Mechanical and tribological properties of nanostructured TiN/TiBN multilayer films. Wear, 265 (3-4), 516-524.
- Chu, K., Shum, P.W. and Shen, Y.G., 2006. Substrate bias effects on mechanical and tribological properties of substitutional solid solution (Ti, Al) N films prepared by reactive magnetron sputtering. Materials Science and Engineering: B, 131 (1-3), 62-71.
- Efeoglu, I., and Arnell, R.D., 2000. Multi-pass sub-critical load testing of titanium nitride coatings. Thin Solid Films 377-378, 346-353.
- Feng, W., Chen, G., Li, L., Lv, G., Zhang, X., Niu, E., Liu, C. and Yang, S., 2007. Characteristics of (Ti, Ta) N thin films prepared by using pulsed high energy density plasma. Journal of Physics D: Applied Physics, 40, 4228-4233.
- Fenker, M. Balzer, M., Kappl, H., Savan, A., 2006. Corrosion behaviour of MoS_x-based coatings deposited onto high speed steel by magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology, 201, 4099-4104.
- Garcia, D. D. and Celis, J.P., 2001. Wear, 249, 452-460.
- Garcia-Gonzalez, L., Hernandez-Torres, J., Garcia-Ramirez, P.J., Martinez-Castillo, J., Saucedo, A., Herrera-May, A.L. and Espinoza-Beltrán, F.J., 2007. Structure and mechanical properties of TiBN coatings fabricated by dc reactive sputtering technique. Journal of Materials Processing Technology, 186 (1-3), 362-366.

- García-Luis, A., Brizuela, M., Oñate, J., Sánchez-López, J., Martínez-Martínez, D., López-Cartes, C. and Fernández, A., 2005. Mechanical properties of nanocrystalline Ti-B(N) coatings produced by DC magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 200 (1-4), 734-738.
- Gissler, W., 1994. Structure and properties of Ti-BN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 68, 556-563.
- Goncharov, A.A., Petukhov, V. and Stupak, V.A., 2008. Preparation of nanostructured Ta-B-N films. *Inorganic Materials*, 44 (5), 500-503.
- Gonczy, S.T., Randall, N., 2005. An ASTM Standard for Quantitative Scratch Adhesion Testing of Thin, Hard Ceramic Coatings.
- Hammer, P., Steiner, A., Villa, R., Baker, M., Gibson, P., Haupt, J. and Gissler, W., 1994. Titanium boron nitride coatings of very high hardness. *Surface and Coatings Technology*, 68, 194-198.
- He, Y., Apachitei, I., Zhou, J., Walstock, T. and Duszczek, J., 2006. Effect of prior plasma nitriding applied to a hot-work tool steel on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN and TiCN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201 (6), 2534-2539.
- He, Y., Zhou, J., Walstock, T. and Duszczek, J., 2009. Oxidation behaviour of PACVD TiBN coating at elevated temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 204 (5), 601-609.
- Heau, C. and Terrat, J.P., 1998. Ultrahard Ti-BN coatings obtained by reactive magnetron sputtering of a Ti-B target. *Surface and Coatings Technology*, 108-109, 332-339.
- Henderson, P.S., Kelly, P.J., Arnell, R.D., Bäcker, H. and Bradley, J.W., 2003. Investigation into the properties of titanium based films deposited using pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 174-175, 779-783.
- Holmberg, K. and Matthews, A., 1994. *Coatings tribology*. Elsevier Tribology Series.
- Holzschuh, H., 2004. Deposition of Ti-BN (single and multilayer) and Zr-BN coatings by chemical vapor deposition techniques on cutting tools. *Thin solid films*, 469-470, 92-98.
- Huang, J.H., Ouyang, F.Y. and Yu, G.P., 2007. Effect of film thickness and Ti interlayer on the structure and properties of nanocrystalline TiN thin films on AISI D2 steel. *Surface and Coatings Technology*, 201 (16-17), 7043-7053.
- Jung, D.H., Kim, H., Lee, G.R., Park, B., Lee, J.J. and Joo, J.H., 2003. Deposition of Ti-B-N films by ICP assisted sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 174-175, 638-642.
- Karvankova, P., Vepek-Heijman, M., Zawrah, M. and Vepek, S., 2004. Thermal stability of nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ nanocomposite coatings deposited by plasma chemical vapor deposition. *Thin solid films*, 467 (1-2), 133-139.
- Karvankova, P., Vepek-Heijman, M.G.J., Azinovic, D. and Vepek, S., 2006. Properties of superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ nanocomposite coatings prepared by plasma induced chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 200 (9), 2978-2989.
- Kelly, P.J., Arnell, R.D., Ahmed, W., 1993. Some Recent Applications of Materials Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering, *Surface Engineering*, 9 (4), (287-291).
- Kelly, P.J., 1994. *The Theory and Applications of Unbalanced Magnetron Sputtering*.

- Kelly, P. and Arnell, R., 1999. Control of the structure and properties of aluminum oxide coatings deposited by pulsed magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 17, 945.
- Kelly, P. and Arnell, R.D., 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56 (3), 159-172.
- Keunecke, M., Bewilogua, K., Wiemann, E., Weigel, K., Wittorf, R. and Thomsen, H., 2006. Boron containing combination tool coatings--characterization and application tests. *Thin solid films*, 494 (1-2), 58-62.
- Kiryukhantsev-Korneev, P.V., Shtansky, D.V., Petrzhik, M.I., Levashov, E.A. and Mavrin, B.N., 2007. Thermal stability and oxidation resistance of Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N films. *Surface and Coatings Technology*, 201 (13), 6143-6147.
- Knotek, O. and Breidenbach, R., 1990. Superhard Ti-BCN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 43, 107-115.
- Knotek, O., Löffler, F., Bohmer, M. and Breidenbach, R., 1991. Ceramic cathodes for arc-physical vapour deposition: development and application. *Surface and Coatings Technology*, 49 (1-3), 263-267.
- Kullmer, R., Lugmair, C., Figueras, A., Bassas, J., Stoiber, M. and Mitterer, C., 2003. Microstructure, mechanical and tribological properties of PACVD Ti (B, N) and TiB₂ coatings. *Surface and Coatings Technology*, 174-175, 1229-1233.
- Kumar, S, Narayanan, T.S.N., Raman S., Ganesh S., Seshadri S.K., 2010. Fretting corrosion behaviour of thermally oxidized CP-Ti in Ringer's solution, *Corrosion Science*, 52, 711–721.
- Liang J., Guo B.G., Tian J., Liu H.W., Zhou J.F., Liu W.M., T.X., *Surface and Coatings. Technology*. 199 121, (2005).
- Lin, J., Mishra, B., Moore, J., Pinkas, M. and Sproul, W., 2008. Structure and properties of Ti-BCN nanocomposite coatings synthesized using pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS). *Surface and Coatings Technology*, 203 (5-7), 588-593.
- Lin, J., Moore, J.J., Mishra, B., Sproul, W.D. and Rees, J.A., 2007. Examination of the pulsing phenomena in pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS) of Cr-Al-N thin films. *Surface and Coatings Technology*, 201 (8), 4640-4652.
- Lopez-Cartes, C., Martinez-Martinez, D., Sanchez-Lopez, J.C., Fernandez, A., Garcia-Luis, A., Brizuela, M. and Onate, J.I., 2007. Characterization of nanostructured Ti-B(N) coatings produced by direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515 (7-8), 3590-3596.
- Losbichler, P., Mitterer, C., Gibson, P., Gissler, W., Hofer, F. and Warbichler, P., 1997. Co-sputtered films within the quasi-binary system TiN-TiB₂. *Surface and Coatings Technology*, 94, 297-302.
- Losbichler, P. and Mitterer, C., 1997. Non-reactively sputtered TiN and TiB₂ films: influence of activation energy on film growth. *Surface and Coatings Technology*, 97 (1-3), 567-573
- Lu, Y.H., Shen, Y.G., Li, K.Y. and Chen, H., 2006. Effects of nitrogen content on nanostructure evolution, mechanical behaviors and thermal stability in Ti-B-N thin films. *Surface and Coatings Technology*, 201 (3-4), 1228-1235.

- Lu, Y., Shen, Y., Wang, J., Zhou, Z. and Li, K., 2007. Structure and hardness of unbalanced magnetron sputtered TiB_xN_y thin films deposited at 500° C. *Surface and Coatings Technology*, 201 (16-17), 7368-7374.
- Lu, Y.H., Zhou, Z.F., Sit, P., Shen, Y.G., Li, K.Y. and Chen, H., 2004. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of reactively sputtered Ti-B-N thin films. *Surface and Coatings Technology*, 187 (1), 98-105.
- Manhabosco, T. and Müller, I., 2009. Tribocorrosion of diamond-like carbon deposited on Ti6Al4V. *Tribology letters*, 33 (3), 193-197.
- Mao, Z., Ma, J., Wang, J. and Sun, B., 2009. The effect of powder preparation method on the corrosion and mechanical properties of TiN-based coatings by reactive plasma spraying. *Applied Surface Science*, 255 (6), 3784-3788.
- Martin, P.M., 2010. *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. Elsevier.
- Mayrhofer, P.H. and Mitterer, C., 2000. High-temperature properties of nanocomposite TiB_xN_y and TiB_xC_y coatings. *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 131-137.
- Mayrhofer, P.H. and Stoiber, M., 2007. Thermal stability of superhard Ti-BN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201 (13), 6148-6153.
- Mayrhofer, P.H., Stoiber, M. and Mitterer, C., 2005. Age hardening of PACVD TiBN thin films. *Scripta Materialia*, 53 (2), 241-245.
- Mayrhofer, P.H., Hörling, A., Karlsson, L., Sjöln, J., Larsson, T., Mitterer, C. and Hultman, L., 2003. Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system. *Applied physics letters*, 83, 2049.
- Mitterer, C., Mayrhofer, P., Beschliesser, M., Losbichler, P., Warbichler, P., Hofer, F., Gibson, P., Gissler, W., Hruby, H. and Musil, J., 1999. Microstructure and properties of nanocomposite Ti-BN and Ti-BC coatings. *Surface and Coatings Technology*, 120, 405-411.
- Mitterer, C., Losbichler, P., Hofer, F., Warbichler, P., Gibson, P. and Gissler, W., 1998. Nanocrystalline hard coatings within the quasi-binary system TiN-TiB₂. *Vacuum*, 50 (3-4), 313-318.
- Mitterer, C., Rauter, M. and Rodhammer, P., 1990. Sputter deposition of ultrahard coatings within the system Ti-BCN. *Surface and Coatings Technology*, 41 (3), 351-363.
- Mollart, T., Baker, M., Haupt, J., Steiner, A., Hammer, P. and Gissler, W., 1995. Nanostructured titanium boron nitride coatings of very high hardness. *Surface and Coatings Technology*, 74, 491-496.
- Mollart, T., Haupt, J., Gilmore, R. and Gissler, W., 1996. Tribological behaviour of homogeneous Ti-B-N, Ti-B-N-C and TiN/h-BN/TiB₂ multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*, 86, 231-236.
- Monaghan, D. and Arnell, R.D., 1992. Novel PVD films by unbalanced magnetron sputtering. *Vacuum*, 43 (1-2), 77-81.
- Morales-Hernández, J., García-González, L., Muñoz-Saldaña, J. and Espinoza-Beltrán, F.J., 2004. Structure and mechanical properties of (Ti, Al)(B, N) coatings fabricated by reactive DC magnetron sputtering. *Vacuum*, 76 (2-3), 161-164.
- A. Movchan and A. V. Demchishin, 1969. *Phys. Met. Metallogr.* 28, 83!

- Mu, W. and Han, Y., 2008. Characterization and properties of the MgF₂/ZrO₂ composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 202 (17), 4278-4284.
- Musil, J., 1998. Low-pressure magnetron sputtering. *Vacuum*, 50 (3-4), 363-372.
- Mythili, R., Saroja, S. and Vijayalakshmi, M., 2010. Characterization of Passive Oxide Film on a Ti-5%-Ta-1.8% Nb alloy on exposure to severe oxidizing conditions. *Materials Characterization*, 61, 1326-1334.
- Neidhardt, J., Czigány, Z., Sartory, B., Tessadri, R. and Mitterer, C., 2010. Wear-resistant Ti-BN nanocomposite coatings synthesized by reactive cathodic arc evaporation. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28 (1), 23-31.
- Neidhardt, J., Czigány, Z., Sartory, B., Tessadri, R., O'Sullivan, M. and Mitterer, C., 2006a. Nanocomposite Ti-BN coatings synthesized by reactive arc evaporation. *Acta Materialia*, 54 (16), 4193-4200.
- Neidhardt, J., O'Sullivan, M., Reiter, A.E., Rechberger, W., Grogger, W. and Mitterer, C., 2006b. Structure-property-performance relations of high-rate reactive arc-evaporated Ti-BN nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201 (6), 2553-2559.
- Nowotny, H., Benesovsky, F., Brukl, C. and Schob, O., 1961. Die Dreistoffe: Titan--Bor--Kohlenstoff und Titan--Bor--Stickstoff. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 92 (2), 403-414.
- Oltra R., in *Wear-Corrosion Interactions in Liquid Media* edited by A. A. Sagües and E. I. Meletis, Minerals, Metals and Materials Soc. 3, (1991).
- Ott, R.D., Ruby, C., Huang, F., Weaver, M.L. and Barnard, J.A., 2000. Nanotribology and surface chemistry of reactively sputtered Ti-B-N hard coatings. *Thin Solid Films*, 377-378, 602-606.
- PalDey, S. and Deevi, S.C., 2003. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review. *Materials Science and Engineering A*, 342 (1-2), 58-79.
- Pan, W.L., Yu, G.P. and Huang, J.H., 1998. Mechanical properties of ion-plated TiN films on AISI D2 steel. *Surface and Coatings Technology*, 110 (1-2), 111-119.
- Paternoster, C., Fabrizi, A., Cecchini, R., Spigarelli, S., Kiryukhantsev-Korneev, P.V. and Sheveyko, A., 2008. Thermal evolution and mechanical properties of hard Ti-Cr-BN and Ti-Al-Si-BN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 203 (5-7), 736-740.
- Pfeiler, M., Fontalvo, G. A., Wagner, J., Kutschej, K., Penoy, M., Michotte, C., Mitterer, C., Kathrein, M., 2008. Arc Evaporation of Ti-Al-Ta-N Coatings: The Effect of Bias Voltage and Ta on High-temperature Tribological Properties, *Tribol Lett*, 30, 91-97
- Pfohl, C. and Rie, K.T., 1999. Wear-resistant PACVD coatings of the system Ti-B-N. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 911-915.
- Pierson, J.F., Bertran, F., Bauer, J.P. and Jolly, J., 2001. Structural and electrical properties of sputtered titanium boronitride films. *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 906-910.
- Pierson, J.F., Chapusot, V., Billard, A., Alnot, M. and Bauer, P., 2002a. Characterisation of reactively sputtered Ti-BN and Ti-BO coatings. *Surface and Coatings Technology*, 151-152, 526-530.

- Pierson, J.F., Tomasella, E. and Bauer, J.P., 2002b. Reactively sputtered Ti-BN nanocomposite films: correlation between structure and optical properties. *Thin solid films*, 408 (1-2), 26-32.
- Ponthiaux, P., Wenger, F., Drees, D. and Celis, J.P., 2004. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear*, 256 (5), 459-468.
- Rebholz, C., Leyland, A., Larour, P., Charitidis, C., Logothetidis, S. and Matthews, A., 1999. The effect of boron additions on the tribological behaviour of TiN coatings produced by electron-beam evaporative PVD. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 648-653.
- Rother, B. and Kappl, H., 1997. Effects of low boron concentrations on the thermal stability of hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 96 (2-3), 163-168.
- Sellers, J., 1998. *Surf. Coat. Technol*, 98, 1245
- Saha, R. and Barnard, J.A., 1997. Effect of structure on the mechanical properties of Ta and Ta (N) thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 174 (1-4), 495-500.
- Savvides, N. and Window, B., 1986. Unbalanced magnetron ion assisted deposition and property modification of thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4 (3), 504-508.
- Shtansky, D.V., Sheveiko, A.N, Petrzhik, M.I., Kiryukhantsev-Korneev, F.V., Levashov, E.A., Leyland, A., Yerokhin, A. and Matthews, A.L., 2005. Hard tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200 (1-4), 208-212.
- Shum, P.W., Tam, W.C., Li, K.Y., Zhou, Z.F. and Shen, Y.G, 2004. Mechanical and tribological properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering. *Wear*, 257 (9-10), 1030-1040.
- Son, M.J., Kang, S.S., Lee, E.A. and Kim, K.H., 2002. Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 130-131, 266-271.
- Sproul, W.D., 1996. Physical vapor deposition tool coatings. *Surface and Coatings Technology*, 81 (1), 1-7.
- Stachowiak, G.W.S and Batchelor, A.W., 1993. *Engineering Tribology*, Tribology Series, Elsevier, Amsterdam.
- Stoiber, M., Perlot, S., Mitterer, C., Beschliesser, M., Lugmair, C. and Kullmer, R., 2004. PACVD TiN/Ti-B-N multilayers: from micro-to nano-scale. *Surface and Coatings Technology*, 177-178, 348-354.
- Teer UK patent., 1991. GB 2 258 343 B.
- Thornton, J.A., 1974. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11 (4), 666-670.
- Vancoille, E., 1993. A materials oriented approach to the wear testing of titanium nitride based coatings for cutting tools, Doctora at sprocschrifi, Katholieke University, Leuven.
- Wagner, J., Hochauer, D., Mitterer, C., Penoy, M., Michotte, C., Wallgram, W. and Kathrein, M., 2006. The influence of boron content on the tribological performance of Ti-N-B coatings prepared by thermal CVD. *Surface and Coatings Technology*, 201 (7), 4247-4252.

- Wang, Y., Lei, T., Guo, L. and Jiang, B., 2006. Fretting wear behaviour of microarc oxidation coatings formed on titanium alloy against steel in unlubrication and oil lubrication. *Applied Surface Science*, 252 (23), 8113-8120.
- Wiedemann, R., Weihnacht, V. and Oettel, H., 1999. Structure and Mechanical Properties of Amorphous Ti-B-N Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 302-309.
- Wiklund, U., Hedenqvist, P. and Hogmark, S., 1997. Multilayer Cracking Resistance in Bending. *Surface and Coatings Technology*, 97 (1-3), 773-778.
- Window, B. and Savvides, N., 1986. Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4 (3), 453-456.
- Wong, M. and Lee, Y., 1999. Deposition and characterization of Ti-BN monolithic and multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 194-199.
- Yeh, T.S., Wu, J.M. and Hu, L.J., 2008. The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin solid films*, 516 (21), 7294-7298.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Erzincan’da doğdu. İlköğrenimini tamamladıktan sonra, 1998’de Erzincan Fatih Endüstri Meslek Lisesi Bilgisayar Bölümünü birincilik ile bitirdi. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği bölümünü kazanarak kayıt yaptırdı. 2003 yılında bu bölümden mezun oldu. 2005 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilimdalı, İmalat ve Konstruksiyon bilim dalında yüksek lisans, 2007 yılında doktora öğrenimine başladı.

Erzincan Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Makine Programında 2007 yılından beri Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.