



**MAGNETRON SIÇRATMA YÖNTEMİ İLE
BÜYÜTÜLEN TiW/TiWSi/TiWSiN KADEMELİ
KOMPOZİT KAPLAMALARIN
YAPISAL VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Ahmet Sami İNANÇ

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK**

2025

Her hakkı saklıdır.



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAGNETRON SIÇRATMA YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN TiW/TiWSi/TiWSiN
KADEMELİ KOMPOZİT KAPLAMALARIN YAPISAL VE TRİBOLOJİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ahmet Sami İNANÇ

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Hikmet ÇİÇEK

Anabilim Dalı: Makine Mühendisliği

Erzurum

2025

Her hakkı saklıdır

T.C.
ERZURUM TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ ONAY FORMU

**MAGNETRON SIÇRATMA YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN TİWSİN
KAPLAMALARIN YAPISAL VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Prof.Dr. Hikmet ÇİÇEK danışmanlığında, Ahmet Sami İNANÇ tarafından hazırlanan bu çalışma 16/06/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **Oy birliği ile (3/3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof.Dr. Fatih YILDIZ	İmza	:
Üye	: Prof.Dr. Hikmet ÇİÇEK	İmza	:
Üye	: Dr.Öğr. Üyesi Semih DURAN	İmza	:

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Doç. Dr. Bünyamin ÖZGERİŞ
Enstitü Müdürü

*Bu tez çalışması tarafından nolu proje ile desteklenmiştir.

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Erzurum Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki tüm bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

16 / 06 / 2025

Ahmet Sami İNANÇ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAGNETRON SICRATMA YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLEN TiW/TiWSi/TiWSiN KADEMELİ KOMPOZİT KAPLAMALARIN YAPISAL VE TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ahmet Sami İNANÇ

Erzurum Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Hikmet ÇİÇEK

Bu çalışmada, TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalar AISI 52100 çelik taban malzeme üzerine radyo frekans (RF) magnetron sıçratma yöntemiyle başarıyla birleştirilmiş ve ardından 600, 700, 800 ve 900°C’de tavlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Kaplamaların yapısal karakterizasyonu için SEM, EDS, XRD ve XPS teknikleri kullanılmıştır. Tavlama öncesi amorf yapıda olan filmlerde, ısıtma işlemler sonucunda (111), (200) ve (220) düzlemlerine sahip TiN kristal fazları oluşumu gözlenmiştir; bu dönüşümler XPS ile de doğrulanmıştır. Mekanik ve tribolojik değerlendirmeler mikrosertlik testi, sürtünme katsayısı ölçümleri, ileri-geri aşınma testi ve çizik testleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, 600°C’de tavlanan filmlerin en yüksek sertlik değerini (8,5 GPa), en düşük sürtünme katsayısını (0,13) ve en düşük aşınma oranını ($2,16 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$) sergilediğini göstermektedir. Çizik testlerinde yalnızca A-600 filmi bütünlüğünü korurken, diğer örneklerde mikro çatlaklar ve kohezyon zayıflamaları görülmüştür. Bu bulgular, uygun sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtma işlemin kaplamaların sertlik, aşınma direnci ve yapışma performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini açıkça göstermektedir. Bulgular ayrıca, bu filmlerin zorlu aşınma koşullarına maruz kalan uygulamalarda tercih edilmesi için yol gösterici niteliktedir.

2025, 68 sayfa

Anahtar Kelimeler: TiW/TiWSi/TiWSiN, magnetron sıçratma, kademeli kompozit kaplama, ısıtma işlemi, tribolojik performans

ABSTRACT

MS. Thesis

INVESTIGATION OF STRUCTURAL and TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF TiW/TiWSi/TiWSiN GRADED COMPOSITE COATINGS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING METHOD

Ahmet Sami İNANÇ

Erzurum Technical University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK

In this work, TiW/TiWSi/TiWSiN graded-composite coatings were deposited on AISI 52100 steel substrates by RF magnetron sputtering and subsequently annealed at 600°C, 700°C, 800°C, and 900°C. Structural characterization was performed using SEM, EDS, XRD, and XPS. While the as-deposited films were largely amorphous, post-annealing treatments prompted the emergence of TiN crystalline phases with (111), (200), and (220) orientations, as evidenced by both XRD and XPS analyses. Mechanical and tribological properties were assessed through microhardness testing, friction-coefficient measurements, reciprocating wear trials, and progressive-load scratch adhesion tests. The 600°C-annealed coatings exhibited the highest hardness (8.5 GPa), the lowest friction coefficient (0.13), and the minimal wear rate ($2.16 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$). In scratch testing, only the A-600 coatings retained their integrity, whereas higher-temperature samples showed microcracks and interfacial weakening. These results confirm that carefully optimized post-deposition annealing markedly improves the hardness, wear resistance, and adhesion of TiW/TiWSi/TiWSiN coatings, and they provide a practical framework for their deployment in demanding, wear-intensive applications.

2025, 68 page

Keywords: TiW/TiWSi/TiWSiN, magnetron sputtering, graded composite coating, heat treatment, tribological performance,

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışmamın her aşamasında bilgi birikimi, engin tecrübesi ve değerli yönlendirmeleriyle yol gösteren, sabrı ve hoşgörüsüyle zorlu süreçlerde dahi desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarında teknik desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, teorik analizlerde değerli katkılar sunan Dr. Öğr. Üyesi Semih DURAN'a ve Ahmet Melik YILMAZ'a içten teşekkür ederim.

Hayat yolculuğumda beni yetiştiren, her koşulda sevgisi ve dualarıyla arkamda duran annem Rukiye İNANÇ ve babam Bahattin İNANÇ'a teşekkür ederim. Çalışma maratonumun her anında sabrı, anlayışı ve koşulsuz desteğiyle yanımda olan sevgili eşim Merve İNANÇ'a, enerjileriyle güç veren çocuklarım Asel İNANÇ ve Yusuf Kağan İNANÇ'a ise sonsuz teşekkür ederim.

Ahmet Sami İNANÇ
Haziran 2025

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Aşınma	9
2.1.1 Abrasif aşınması.....	9
2.1.2. Adezyon aşınması	10
2.1.3. Yorulma aşınması.....	11
2.1.4. Korozyon aşınması.....	12
2.2. Yüzey Kaplama	13
2.3. Yüzey Kaplama Yöntemleri.....	14
2.4. Buhar ve Plazma Fazında Kaplama Teknikleri.....	15
2.5. Vakum Ortamında Kaplama	16
2.6. Fiziksel Buhar Kaplama (PVD)	17
2.6.1. Termal buharlaştırma yöntemi	20
2.6.2. Ark buhar biriktirme yöntemi	21
2.6.3. İyon kaplama yöntemi.....	21
2.6.4. Sıçratma yöntemi	22
2.6.5. DC Diyod sıçratma sistemi	25
2.6.6. RF Diyod sıçratma sistemi	25
2.6.7. Manyetik alanda sıçratma sistemi	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM	31
3.1 Materyal	31
3.2. Kaplama Prosesleri.....	31
3.3. Yapısal Özelliklerin Analizleri	34
3.3.1 XRD analizleri	34
3.3.2. SEM ve EDS analizleri	34
3.3.3. XPS analizleri.....	35

3.3.4. Isıl işlem	36
3.4. Mekanik ve Tribolojik Özelliklerin Analizleri	37
3.4.1. Mikro sertlik.....	37
3.4.2. Aşınma testleri	37
3.4.3. 3D profilometre analizleri	39
3.5. Adezyon Analizleri	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	41
4.1. Yapısal Özellikler.....	41
4.1.1. SEM analizleri.....	41
4.1.2. EDS analizleri	41
4.1.3. XRD analizleri	43
4.1.4 XPS analizleri.....	46
4.2. Mekanik Özellikler.....	48
4.3. Tribolojik Özellikler.....	51
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR	63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

°	Derece
°C	Santigrat derece
µm	Mikrometre (kaplama kalınlığı, aşınma izi ölçümü)
mm	Milimetre (ölçümler)
s	Saniye (zaman)
N	Newton (kuvvet)
Pa	Pascal (basınç)
GPa	Gigapascal (sertlik, modül ölçümleri)
Rpm	Revolutions per minute (numune döndürme hızı)
Sccm	Bir dakikadaki standart gaz akış debisi
θ	XRD kırınım açısı
λ	X-ışını dalga boyu
t	Kristal tanecik boyutu
A	Akım birimi, Amper
eV	Elektron volt
f	Frekans
H	Serlik (GPa)
E	Elastisite modülü (GPa)
V	Gerilim birimi, Volt

Kısaltmalar

CFUBMS	Kapalı Alan Dengesiz Magnetron Püskürtme (Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering)
COF	Sürtünme Katsayısı (Coefficient of Friction)
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
DC	Doğru Akım (Direct Current)
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (Energy Dispersive Spectroscopy)

HV	Vickers sertlik (Knoop yerine genel ifade)
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition)
RF	Radyo Frekans (Radio Frequency)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
XRD	X-ışını Difraksiyonu (X-Ray Diffraction)
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (İngilizce: <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sertlik karakterizasyonu Si/N oranının etkisi	6
Şekil 2.2. Abrazif aşınmanın mekanizmaları	10
Şekil 2.3. Adezyon aşınmada malzeme transferi	11
Şekil 2.4. Yorulma aşınması mekanizması	12
Şekil 2.5. Korozyon aşınma mekanizması	13
Şekil 2.6. Farklı PVD tekniklerinin karşılaştırılması	17
Şekil 2.7. Fiziksel buhar biriktirme işleminin şematik gösterimi	19
Şekil 2.8. Termal buharlaştırma yöntemi	20
Şekil 2.9. Ark buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi	21
Şekil 2.10. İyon kaplama yönteminin şematik gösterimi	22
Şekil 2.11. Sıçratma mekanizması	24
Şekil 2.12. Diyet sıçratma sistemi,	26
Şekil 2.13. Manyetik alan sıçratma tekniklerinin gösterimi	29
Şekil 3.1. a) Magnetron sıçratma sistemi ve b) TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların yapısı	32
Şekil 3.2. Zımpara makinesi.	32
Şekil 3.3. Sıçratma sistemi	33
Şekil 3.4. XRD cihazı.	34
Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersiv spektrumu (EDS).	35
Şekil 3.6. Specs-Flex XPS cihazı	36
Şekil 3.7. Atmosfer kontrollü ısıtma işlem fırını.	36
Şekil 3.8. Mikro sertlik cihazı (Buehler Micromet 2001).	37
Şekil 3.9. Bruker-UMT aşınma test cihazı.	38
Şekil 3.10. 3D profilometre cihazı.	39
Şekil 3.11. Revetest çizik ve multi-pass çizik test cihazı	39
Şekil 4.1. SEM kesit görüntüsü	41
Şekil 4.2. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların ısıtma işlem öncesi ve sonrası EDS sonuçları	43
Şekil 4.3. AISI 52100 çelik üzerine büyütülen TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların XRD grafiği	44

Şekil 4.4. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarının Ti 2p, W 4d, Si 2p ve N 1s XPS spektrumları	47
Şekil 4.5. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların sertlik değerleri.....	49
Şekil 4.6. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı (COF) grafikleri	52
Şekil 4.7. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların iz genişlik SEM ve 3D görüntüleri	55
Şekil 4.8. Kaplama sonrası ısıt işlem görmemiş ve görmüş TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların çizik testi sonuçları	57
Şekil 4.9. Kaplama sonrası ısıt işlem görmemiş ve görmüş TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların çizik izlerinin görüntüleri	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yüzey kaplama teknikleri	15
Çizelge 2.2. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri.....	19
Çizelge 3.1. Taban malzemenin kimyasal kompozisyonu.....	31
Çizelge 3.2. TiW/TiWSi/TiWSiN kaplama parametreleri.....	31
Çizelge 3.3. Kaplama sonrası ısıtım işlem sıcaklıkları	37
Çizelge 3.4. Aşınma test parametreleri.	38
Çizelge 4.1. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların % atomik oranları	42
Çizelge 4.2. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların tane boyutu	46
Çizelge 4.3. Yüzey pürüzlülüğü (Ra, µm) değerleri	46

1. GİRİŞ

Günümüzdeki teknolojik ilerlemeler doğrultusunda, daha dayanıklı ve işlevsel malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Tarih boyunca, kullanılan malzemelerin ve araçların ihtiyaçlara en uygun hâle getirilebilmesi için sürekli geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Teknoloji talepleri arttıkça, malzemelerden beklenen özellikler de giderek karmaşıklaşmıştır. Bu durumda, bir malzemenin tamamını değiştirmek yerine yalnızca belirli bölge veya yüzey özelliklerini iyileştirmek ekonomik bir çözüm sunmaktadır. Özellikle yüzey özelliklerinin güçlendirilmesi, malzemelerin fiziksel ve kimyasal dayanıklılığını artırarak korozyona karşı direncini güçlendirir ve aynı zamanda estetik avantaj sağlar. Yüzey kaplama alanında öne çıkan tekniklerden bazıları şunlardır:

- Fiziksel buhar biriktirme yöntemi
- Kimyasal buhar biriktirme yöntemi
- Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi
- Termal sprej tekniği (Zor 1982).

Yoğun endüstriyel koşullar, yüksek sıcaklık, nem ve sürtünme gibi etkenler ince film kaplamalardan üstün aşınma direnci ve uzun ömür beklemektedir. Tek bileşenli kaplamalar bazı temel avantajlar sunsa da, günümüzde farklı alaşım elementlerinin sinerjik etkileşimiyle oluşan çok bileşenli ince filmler, mekanik, tribolojik, optik, elektriksel, termal ve elektrokimyasal özellikler arasında dengeli bir performans sunarak öne çıkmaktadır. Nanoteknolojideki gelişmeler bu kaplamaları hem daha dayanıklı hem de daha verimli hâle getirmiştir. Endüstriyel araştırmalar genellikle aşınma direnci ve sürtünme kontrolü üzerinde yoğunlaşarak maliyet ve enerji tasarrufu sağlamayı hedeflemektedir (Jehn 2000; Macías et al. 2018).

Son yıllarda, TiN temelli çok bileşenli malzemelerin fizikokimyasal davranışları üzerine önemli araştırmalar yapılmıştır. Bu sistemlerde, alüminyum, krom, niyobyum, tantal, zirkonyum, vanadyum ve tungsten gibi metallerin nitrojenle bir araya getirilmesiyle yenilikçi kaplamalar geliştirilmiştir. Bu kaplamalar, mühendislik uygulamalarının yanı sıra otomotiv, uzay, elektronik ve biyomedikal sektörlerinde de kullanım potansiyeli taşımaktadır (Macías et al. 2018). Söz konusu kaplamalar genellikle

amorf bir matris içinde dağılan nanokristalin fazlardan oluşur. Üstün sertlik, yüksek aşınma direnci, iyi elektrik iletkenliği, yüksek erime noktası ve geniş kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olan TiSiN kaplamalar; silisyum içeriğinin sağladığı mikroyapı avantajları sayesinde endüstriyel uygulamalar için öne çıkmaktadır. SiN_x fazı, nanokompozit yapıda tane sınırı kaymasını engelleyerek mekanik dayanımı güçlendirir ve aynı zamanda termal kararlılığı artırarak 1100°C'ye kadar sertliğin korunmasını sağlar (Hu et al. 2023).

TiSiN kaplamalarının performansını daha da yükseltmek amacıyla çeşitli elementlerin ilavesiyle dörtlü (kuaterner) sistemler geliştirilmiştir. Bu yeni sistemlerin temel vizyonu, amorf bir silisyum matrisi içinde dağıtılmış daha sert nitrür fazları içeren mikro yapılara ulaşarak mekanik ve termal dayanımı artırmaktır (Macías et al. 2018; Hu et al. 2023). Örneğin, %0,4 La (lantan) ilavesi sertlik, aşınma direnci ve plastik deformasyona dayanımı yükseltirken, La miktarı aşırı artırıldığında mekanik özellikler olumsuz etkilenebilmektedir (Sahul et al. 2020). Karbon katkısı, kaplama büyümesi sırasında oluşan kusur yoğunluğunu azaltarak artık gerilmelerin minimuma inmesine yardımcı olur (Marchin ve Ashrafizadeh 2021). Niyobyum alaşımlaması ise katı çözelti sertleşmesini destekleyip oksijen boşluk konsantrasyonlarını düşürerek hem mekanik hem de korozyon direncini iyileştirir (Xu et al. 2014). Ayrıca, TiAlWN ince filmlerinde tungsten katkısı, sıçrama parçacığı oluşumunu engelleyerek yüksek sıcaklıklarda oksidasyon direncini önemli ölçüde artırmaktadır (Szkliniarz et al. 2015).

Çok tabakalı kaplamalar, nanometre ölçeğinde farklı malzemelerin katman katman birleştirilmesiyle tasarlanan yenilikçi yüzey teknolojileridir. Her katman, hedeflenen bir özelliği güçlendirerek ince film kaplamalarının mekanik dayanıklılık ve kimyasal stabilite performansını artırır. Tek katmanlı kaplamalara kıyasla çok katmanlı yapılar, özellikle kayar yataklar, dişliler, elektronik parçalar ve tıbbi implantlar gibi kritik mühendislik bileşenlerinde yüksek aşınma ve sürtünme koruması sağlayarak kullanım ömrünü uzatır. (Macías et al. 2018).

Bu çalışmada, TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalar AISI 52100 çelik yüzey üzerine radyo frekans (RF) magnetron sıçratma yöntemiyle biriktirilmiş ve 600°C, 700°C, 800°C ile 900°C'de kontrollü olarak ısıtılmalara tabi tutulmuştur. Farklı

kimyasal bileşimlere sahip TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarının mikroyapı, kimyasal içerik ve azot oranının mekanik ile tribolojik özelliklere etkisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektrometresi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleriyle yapısal olarak; mikrosertlik ve çizik dayanımı ölçümleriyle, mekanik olarak; aşınma testleri ve sürtünme katsayısı ölçümleriyle tribolojik olarak detaylı şekilde incelenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının kristal faz oluşumu, sertlik, aşınma direnci ve kaplama bütünlüğü üzerindeki etkilerinin ortaya konulması, TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarının endüstriyel süreçler için optimize edilmesine yönelik bilimsel bir temel oluşturmayı ve malzeme mühendisliği alanında yeni stratejilerin geliştirilmesine katkı sağlamayı amaçlamaktadır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

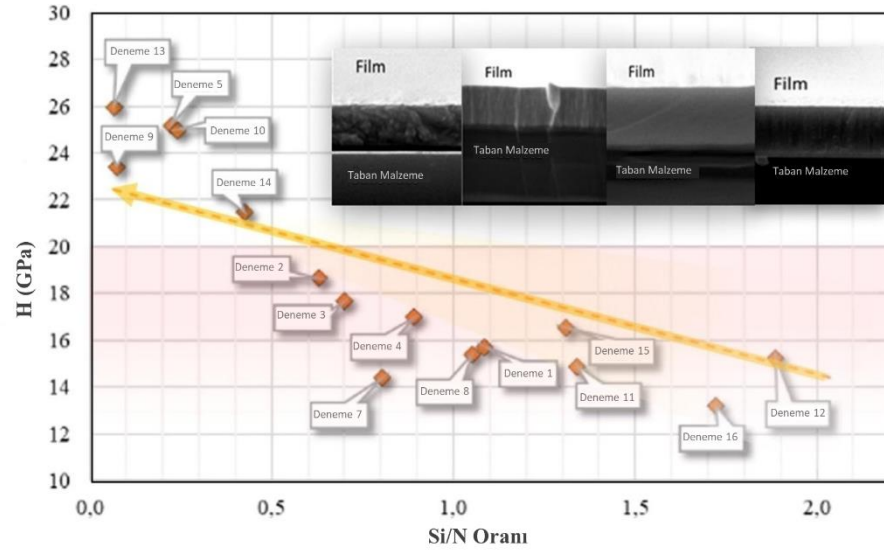
Malzeme bilimi ve yüzey mühendisliği alanında, ince film kaplamaların performansını artırmaya yönelik çok disiplinli araştırmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Bu çalışmalar, farklı elementlerin alaşımlanması (Ti, W, Si, Nb vb.), biriktirme parametrelerinin optimizasyonu (azot akış oranı, hedef gücü, taban malzeme sıcaklığı) ve çok katmanlı yapıların tasarımı gibi çeşitli stratejiler üzerinde odaklanmaktadır. Özellikle geçiş metali nitrür tabanlı sistemler, yüksek sertlik, termal kararlılık ve tribolojik dayanım gibi kritik özellikleriyle öne çıkmakta; nanokompozit ve çok fazlı yapıların bu özellikleri nasıl etkilediği deneysel ve karakterizasyon teknikleriyle (SEM, XRD, mikrosertlik testleri) detaylı şekilde incelenmektedir. Ayrıca, kaplamaların endüstriyel uygulamalardaki performansını artırmak için ısıtma işlemleri, alaşım katkıları ve çevresel koşulların (vakum, nem) etkileri literatürde kapsamlı olarak araştırılmıştır. Bu bağlamda, literatürde bazı çalışmalar yapılmıştır.

Macias ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, reaktif magnetron sıçratma yöntemiyle üretilen TiWSiN_x ince kaplamaların mikroyapısı, kimyasal bileşimi, mekanik ve tribolojik özellikleri araştırılmıştır. %4,8 ve %9,1 azot akış oranlarında biriktirilen filmlerin amorf fazda olduğu, düşük kalıntı gerilim, düşük sertlik, yüksek aşınma oranı ve yüksek sürtünme katsayısı sergilediği bulunmuştur. %16,7 azot akış oranında amorf faz korunurken XPS analizlerinde TiN ve WN_x bileşiklerinin oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir; bu filmler, sütunsu bir morfolojiye, düşük sürtünme katsayısına, iyileşmiş mekanik özelliklere ve azalmış aşınma oranına sahiptir. Azot akış oranının daha yüksek seviyelere çıkarılması ise amorf Si_3N_4 ile birlikte TiWN kristal fazının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu filmler, ince sütunlu bir yapı, yüksek artık gerilim, yüksek sertlik ve düşük sürtünme katsayısı sergilemektedir. Sertlik artışı, kristal yapıda azot atomlarının interstisyel konumlara yerleşmesi ve Ti/W atomlarının yer değiştirmesiyle oluşan kafes bozulmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, artan azot akış oranının, yüksek kalıntı basma gerilimi ve yüksek H/E ile H^3/E^2 değerleri sayesinde TiWSiN_x kaplamaların aşınma direncini artırdığı sonucuna varılmıştır (Macías et al. 2018).

Çiçek ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, $\text{Ar}+\text{N}_2$ atmosferinde magnetron sıçratma yöntemi ile 52100 çeliği ve Al2024 üzerine TiSiN ince filmler kaplanmış, Si

hedef gücünün etkisi analiz edilmiştir. Si hedefine uygulanan gücü 40, 60 ve 75 W seviyelerinde ayarlanırken, Ti hedefine sabit 370 V gerilim uygulanmıştır. Artan Si hedefine uygulanan güç ile filmdeki Si atom oranının arttığı gözlemlenmiştir. %10'dan %20'ye yükselen Si oranı, film kalınlığını 1,63 μm 'den 2,05 μm 'ye çıkarmış; sertlik ise 52100 çeliği için 6,06 GPa, Al2024 için 4,33 GPa değerine ulaşmıştır. En düşük yüzey pürüzlülüğü 52100 çeliği için 0,069, Al2024 için ise 0,308 olarak ölçülmüş; TiSiN filmlerinin en düşük aşınma oranı ise $1,63 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ olarak bulunmuştur. XRD analizlerinde S40, S60 ve S75 filmlerinde $36,7^\circ$ (111) ve $62,3^\circ$ (220) düzlemlerinde yoğun bir TiN fazı görülmüştür. Si içeriği arttıkça, S40, S60 ve S75 filmlerinin yüzey pürüzlülüğü artarken, A40, A60 ve A75 filmlerinde azalma gözlenmiştir. Film kalınlığı, Si oranına bağlı olarak 1,63 μm 'den 2,05 μm 'ye kadar artış göstermiştir. Sertlik değerleri arasında en yüksek 6,06 GPa ile S75 filminde, en düşük ise 3,42 GPa ile A40 filminde kaydedilmiştir. Sürtünme katsayısında A40 filmi 0,52 ile en düşük, S75 filmi 0,68 ile en yüksek değeri vermiştir. Aşınma testlerinde ise en düşük aşınma oranı, A75 filminde $5,02 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ve S40 filminde $1,63 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ olarak belirlenmiştir (Cicek vd. 2023).

Macias ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, TiWSiN ince kaplamaların mekanik özellikleri, aşınma hacmi ve korozyon direncini etkileyen biriktirme parametreleri, Taguchi $L_{16}(4^5)$ ortogonal dizi tasarımı ile incelenmiştir. Film kaplama işlemi, silisyum-tungsten hedefine uygulanan güç, azot-argon akış oranı, taban malzeme sıcaklığı ve ön gerilim voltajı gibi parametrelerin dört seviyede ayarlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, silisyum hedefine uygulanan gücün filmlerin mekanik ve tribolojik özellikleri üzerinde en büyük etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Silisyum içeriğine bağlı olarak, yüksek silisyum ve düşük azot içeriği için nanokompozit yapı, orta silisyum ve düşük azot içeriği için HMK (Hacim Merkezli Kübik) yapısı ile düşük silisyum ve yüksek azot içeriği için YMK (Yüzey Merkezli Kübik) yapısı tespit edilmiştir. Ayrıca, uygulanan voltajının korozyon direncini artırdığı, atom hareketliliği ve film yoğunlaşmasını teşvik ettiği bulunmuştur. Aşınma direnciyle ilgili sonuçlar kesinlik taşımamakta olup, faktörler arasındaki etkileşimlerin dikkate alındığı yeni bir deney tasarımı önerilmektedir (Macías et al. 2021).



Şekil 2.1. Sertlik karakterizasyonu Si/N oranının etkisi (Macías et al. 2021)

Baran ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Ti/TiB₂/MoS₂ kademeli geçişli kompozit kaplamalar geliştirerek, MoS₂ kaplamaların atmosferik koşullarda karşılaştığı yüksek sürtünme katsayısı ve sınırlı hizmet ömrü gibi dezavantajları aşmayı hedeflemişlerdir. Bu amaçla, kaplama mimarisi kademeli bir şekilde Ti, TiB₂ ve MoS₂ tabakalarının ardışık ve kontrollü geçişiyle tasarlanmış, böylece hem mekanik dayanım hem de tribolojik performans optimize edilmiştir. Kaplamalar, kapalı alan dengesiz magnetron püskürtme (CFUBMS) yöntemi ile elde edilmiş ve yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleriyle detaylı olarak incelenmiştir. Sertlik mikrosertlik testi ile belirlenirken, tribolojik performans hava ve vakum ortamlarında karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, en yüksek hedef akımları ile oluşturulan kaplamalarda, belirgin MoS₂ (002) ve TiB₂ (100) kristal yapılarının yanı sıra yüksek sertlik, kalınlık ve buna bağlı olarak düşük sürtünme katsayısı ile aşınma hızının gözlemlendiğini ortaya koymuştur. Özellikle, kademeli geçişli yapı sayesinde tabakalar arası aderans artmış, bu da vakum koşulları altında kaplamanın hizmet ömrünün önemli ölçüde uzamasını sağlamıştır (Baran vd. 2014).

Bilgin yaptığı çalışmada, magnetron sıçratma tekniği kullanılarak, D2 soğuk iş takım çeliğinin yüzeyine farklı taban malzeme sıcaklıklarında TiN filmleri kaplanmıştır. Çalışmanın amacı, taban malzeme sıcaklığının TiN filmlerinin yapısal, mekanik ve tribolojik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemektir. Filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını difraksiyonu (XRD)

yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca, filmlerin sertliğini ölçmek için mikro sertlik testi gerçekleştirilmiş, adezyon ve aşınma özellikleri ise çizik testi ve pin-on-disk tribometre ile değerlendirilmiştir. Deneyler sonucunda, taban malzeme sıcaklığındaki artışın film kalınlığını artırdığı ve tane boyutunu küçülttüğü gözlemlenmiştir. TiN kaplamaları, D2 soğuk iş takım çeliğinin yüzey sertliğini önemli ölçüde artırırken, artan taban malzeme sıcaklığı ile birlikte TiN filmlerinin sertlik, adezyon ve aşınma direncinin de belirgin bir şekilde iyileştiği tespit edilmiştir. Bu bulgular, TiN kaplamalarının kesici takımların dayanıklılığını artırmadaki potansiyelini vurgulamaktadır (Bilgin 2019).

Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, DC magnetron eş-püskürtme yöntemi kullanılarak çeşitli Ni içeriklerine sahip Ti-Ni filmlerinin (%16,5, %22,0, %33,5) 2024 Al alaşım alt tabakaları üzerine biriktirilmesini ele almaktadır. Araştırmada, Ni hedef gücü ve alt tabaka ön geriliminin (-10, -70, -110 V) filmlerin morfolojik, kristalografik ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Elde edilen Ti-Ni filmleri, β -Ti (Ni) fazını sergileyen kararlı bir HMK yapısı göstermekte ve alt tabakalarla güçlü bir bağlanma oluşturarak belirgin bir sütunlu morfoloji sergilemektedir. Ni içeriğindeki artış, parçacık boyutunun büyümesine ve filmin yüzeyinin daha yoğun hale gelmesine yol açmıştır. Aynı zamanda, Ti-Ni filmleri Al alaşımının sertliğini 4 GPa'nın üzerinde önemli bir şekilde artırarak etkileyici bir mekanik dayanım sunmaktadır. Özellikle, -70 V gerilimle hazırlanan Ti-22.0Ni filminin sertliği 5,17 GPa, elastik modülü ise 97,6 GPa olarak belirlenmiş ve bu film alt tabakaya iyi bir yapışma özelliği göstermiştir. Çalışma, Ti-Ni alaşımlarının kompozisyon, yapı ve mekanik özellikler arasındaki ilişkiyi incelemek için etkili bir yaklaşım sunmakta; elde edilen bulgular, tıbbi uygulamalar ve diğer alanlar için uygun alaşımların geliştirilmesine yönelik değerli bir referans oluşturmaktadır (Zhang et al. 2023).

Keleş ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, V ve Nb katkılı TiN esaslı kaplamalar, kapalı alan dengesiz magnetron püskürtme (CFUBMS) yöntemiyle M2 ve H13 çelik yüzeyler üzerine uygulanarak kaplamaların mikro yapı, kalınlık, kimyasal bileşim ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. SEM, EDS ve XRD analizleriyle incelenen kaplamalarda, TiNbN ve TiVN için sırasıyla 400 nm ve 360 nm kalınlık ölçülmüştür. En yüksek nanosertlik ve yapışma (L_c) değerleri, M2 çeliği üzerindeki TiNbN kaplamada $35 \pm 1,8$ GPa ve 63 N olarak tespit edilmiştir. XRD sonuçları, her iki kaplamada da (111)

yöneliminin baskın olduğunu gösterirken, TiNbN kaplamadaki daha yüksek N oranı ve yoğun (111) tepe noktası daha yüksek sertlik ve yapışma özellikleri sağlamıştır. Ayrıca, artan kalınlıkla birlikte nanosertlik ve yapışma değerleri yükselmiştir. Bu sonuçlar, TiNbN kaplamanın M2 çeliğinin yüzey sertliğini artırarak koruma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Keleş vd. 2017).

Santecchia ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sert kaplamaların aşınma direnci pin-on disk ve pin-on flat gibi tribometre testleriyle analiz edilmiştir. Kaplamaların aşınma performansının alt tabaka türü, biriktirme yöntemi, çevresel koşullar (sıcaklık ve nem), karşı gövde özellikleri, uygulanan yük ve test hızı gibi faktörlere bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Çok katmanlı kaplama gerektiğinde, fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve reaktif plazma püskürtme (RPS) teknikleri uygun yöntemler olarak öne çıkarken, karmaşık geometrilere sahip yüzeylerde kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleri tercih edilmektedir. Püskürtme teknikleri, kalın kaplamalar ve büyük yüzeylerde avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, yaptıkları çalışmada elde edilen sürtünme katsayısı değerleri, püskürtme teknikleri ile hazırlanan kaplamaların hiçbir zaman 1 değerine ulaşmadığını, dolayısıyla düşük sürtünme özellikleri sunduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgular, püskürtme tekniklerinin gelecekte geniş uygulama alanlarında kullanılabilme potansiyeline işaret etmektedir (Santecchia et al. 2015).

Wen Hu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, W elementinin katodik ark yöntemiyle elde edilen TiSiN kaplamaların yapı, mekanik dayanım ve termal stabilitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlara göre, $Ti_{0.84}Si_{0.12}N$ kaplaması tek fazlı YMK yapı sergilerken, W ilavesiyle üretilen $Ti_{0.088}Si_{0.08}W_{0.04}N$ ve $Ti_{0.84}Si_{0.09}W_{0.07}N$ kaplamalarında YMK-HMK çift fazlı bir yapı gözlemlenmiştir. Bu çift fazlı yapı, sertlik değerlerini sırasıyla $41,6 \pm 1,1$ GPa ve $42,0 \pm 1$ GPa'ya yükselterek mekanik dayanımı artırmıştır. W katkısı, aynı zamanda büyüme sırasında oluşan makro partikül ve pürüzleri azaltarak yüzey kalitesini iyileştirmiştir. XRD analizleri, W katkılı kaplamaların $1300^{\circ}C$ 'ye kadar YMK yapısını koruduğunu, ayrıca $1100^{\circ}C$ 'deki vakumlu tavlama sonrası 38 GPa üzerinde sertliklerini muhafaza ettiğini göstermiştir. Ek olarak, W katkısı, anataz(TiO_2 fazı) fazının rutil TiO_2 'ye dönüşümünü engelleyerek oksidasyon direncini artırmış; $750^{\circ}C$ 'de 10 saat oksidasyon sonrası W içermeyen $Ti_{0.88}Si_{0.12}N$ kaplaması tamamen oksitlenirken, W katkılı kaplamalarda oksitlenme kalınlığı 301,5 nm ve 279,2

nm ile sınırlı kalmıştır. Bu bulgular, TiSiN kaplamaların W ile alaşımlanmasının kaplama performansını belirgin şekilde iyileştirdiğini göstermektedir (Hu et al. 2023).

2.1. Aşınma

Aşınma, bir katı malzeme ile temas eden bir yüzey arasındaki göreceli hareket sonucu meydana gelen ilerleyici malzeme kaybı sürecidir. Bu terim, hem aşınma mekanizmasını hem de bu mekanizmanın ortaya çıkardığı sonucu ifade eder. Aşınma, makinelerin ve bileşenlerinin performansını olumsuz etkileyerek endüstrilerde ciddi maliyetlere yol açan kritik bir sorundur.

Bir malzemenin aşınmaya karşı direnç düzeyi, fiziksel ve mekanik özelliklerine olduğu kadar, maruz kaldığı çevresel koşullara da bağlıdır. Diğer bir ifadeyle, aşınma olgusu, aşınma sürecini etkileyen dört temel unsurun bir araya gelmesiyle şekillenir: ana malzeme, karşıt malzeme, iki yüzey arasındaki ara katman ve malzemenin bulunduğu çevre. Bu unsurların her biri farklı şekillerde etkili olabilir ve aralarındaki etkileşim aşınma sürecinin dinamiklerini belirler.

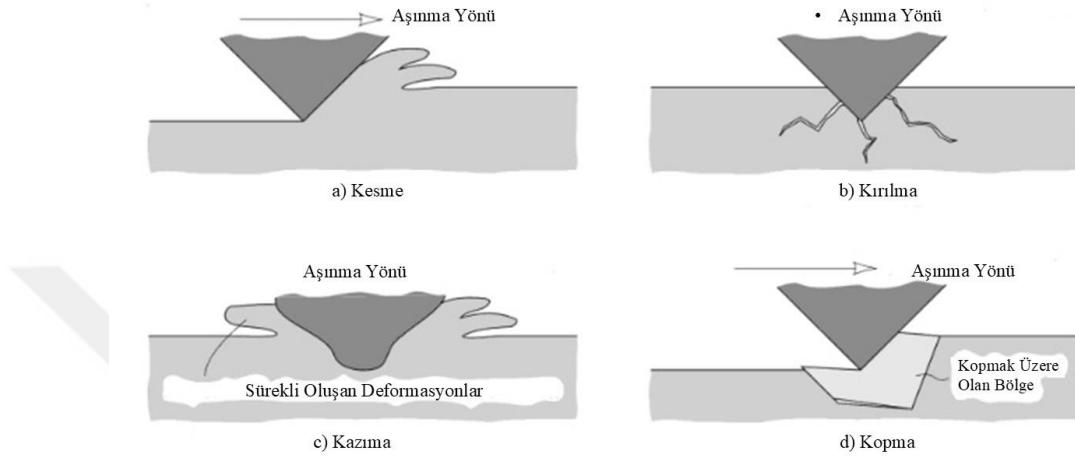
Aşınma, dış etkenlerin etkisiyle farklı şekillerde gerçekleşebilir ve temel olarak dört ana kategoriye ayrılır:

- Abrasif Aşınması
- Adezyon Aşınması
- Yorulma Aşınması
- Korozyon Aşınması (Massola et al. 2016).

2.1.1 Abrasif aşınması

Abrasif aşınma, sert parçacıkların bir yüzeye baskı yaparak malzeme kaybına yol açtığı bir süreçtir. Yumuşak malzemeler bile, içinde sert parçacıklar barındırıyorsa aşındırıcı aşınmaya neden olabilir. Bu tür aşınmanın önlenmesi zordur, çünkü genellikle birden fazla aşınma mekanizması aynı anda devreye girer.

Abrazif taneler veya parçacıklar, malzeme kaybını mikro kesme, mikro kırılma, tek tek tanelerin çekilmesi veya tekrarlanan deformasyonlarla hızlandırılmış yorulma gibi farklı mekanizmalarla sağlar (Şekil 2.2). Şekil 2.2 a'daki kesme mekanizması, keskin bir tane veya sert pürüzlülüğün yumuşak bir yüzeyi kestiği klasik model olarak tanımlanabilir ve bu süreçte kesilen malzeme aşınma kalıntısı olarak uzaklaştırılır.



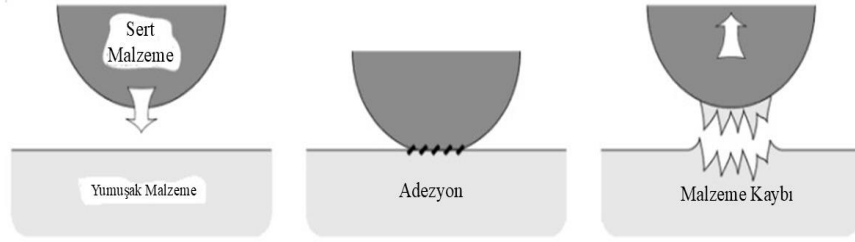
Şekil 2.2. Abrazif aşınmanın mekanizmaları (Stachowiak and Batchelor 2013)

Aşındırılan malzeme kırılğan bir yapıya sahipse, örneğin seramik gibi, yüzeyde çatlaklar meydana gelir ve aşınma kalıntıları bu çatlakların birleşmesi sonucu oluşur (Şekil 2.2b). Yumuşak malzemelerde ise, kesme olasılığı düşer, aşınma yüzeyinde sürekli olarak deforme olur (Şekil 2.2c). Bu durumda, aşınma kalıntıları metal yorulmasının bir sonucu olarak meydana gelir. Son olarak, Şekil 2.2d'deki tane ayrılması veya tane çekilmesi mekanizması, özellikle seramiklerde görülür ve burada, taneler arasındaki zayıf bağlar nedeniyle tüm tane aşınma kalıntısı olarak kaybolur (Stachowiak and Batchelor 2013).

2.1.2. Adezyon aşınması

Çoğu katı madde, belirli koşullar sağlandığında başka bir katıya yapışabilir. Ancak, nesneler arasındaki doğal kirleticiler, oksijen, su ve yağ gibi tabakalar nedeniyle adezyon genellikle gözlemlenmez. Yüzeylerin pürüzlülüğü veya sertliği arttıkça adezyon azalır. Yüksek vakum sistemlerinin geliştirilmesiyle, temizlenmiş yüzeylerin hazırlanarak adezyon deneyleri yapılabilmektedir. Bu deneyler, birçok malzemenin

tribolojik davranışının açık havadan farklı olduğunu ve özellikle oksit filmlerinden arındırılmış metal yüzeylerin önemli değişiklikler gösterdiğini ortaya koymuştur.



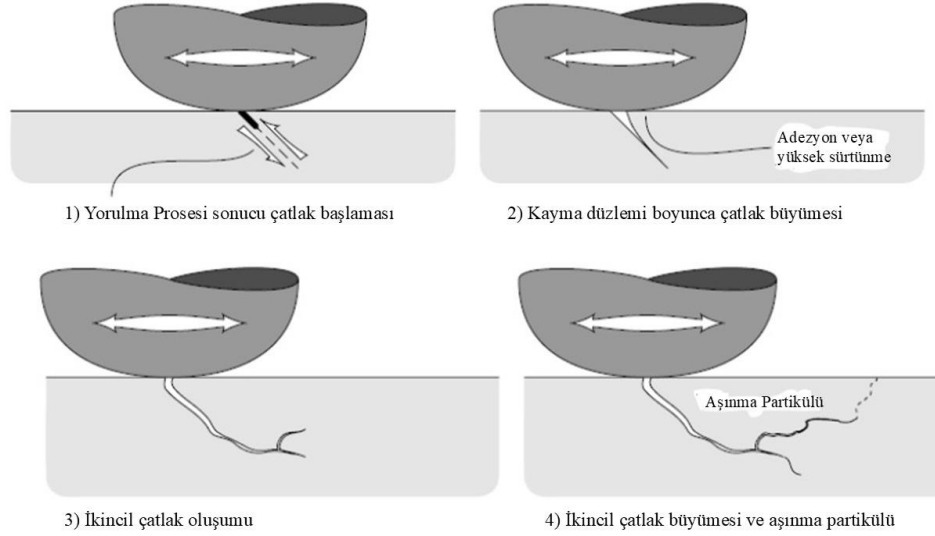
Şekil 2.3. Adezyon aşınmada malzeme transferi (Stachowiak and Batchelor 2013)

En güçlü adezyon, benzer materyallerin birleşiminde, örneğin demir ile demir arasında gözlemlenir. Ancak, farklı metallerin birleşimlerinde de yüksek adezyon değerleri elde edilebilir. Adezyon kuvvetinin temas kuvvetine oranı bazı durumlarda 20'ye kadar çıkabilir. Bağlanma süreci neredeyse anında gerçekleşir ve orta veya düşük sıcaklıklarda da oluşabilir. Yapılan deneyler, güçlü adezyon olduğunda, zayıf metalin güçlü metal üzerine transfer olduğunu göstermektedir; bu durum Şekil 2.3.'de şematik olarak açıklanmıştır (Stachowiak and Batchelor 2013).

2.1.3. Yorulma aşınması

Yüksek tekrarlanan yüklemeler nedeniyle yüzeyde oluşan yorulma ve buna bağlı ayrılımlar sonucu meydana gelen aşınmaya, Yorulma/Ayrılma aşınması denir. Bu tür aşınma, genellikle bir dizi çukur veya boşluk şeklinde kendini gösterir. Yataklar, yollar gibi yuvarlanma veya kayma teması yapan bileşenlerde sıkça görülür. Tekrarlanan yükleme döngülerinin ardından, yüzeyde veya alt yüzeyde çatlaklar oluşur. Alt yüzeydeki çatlaklar yayılır, diğer çatlaklarla birleşir, yüzeye kadar ilerler ve aşınma parçacıkları oluşturur. Yüzeydeki çatlaklar da derinleşir, alt katmanlara iner, birbirleriyle birleşir ve aşınma parçacıkları serbest bırakır. Çatlakların yayılma hızı, bir dizi faktöre bağlıdır. Bu faktörlerden biri, havadaki bağıl nemdir. Yapılan deneyler, çatlak büyümesinin kuru

havaya göre nemli ortamlarda daha hızlı gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Devaraju 2015).



Şekil 2.4. Yorulma aşınması mekanizması (Stachowiak and Batchelor 2013)

Gerilme nedeniyle meydana gelen deformasyonun kritik sınırına ulaştığı bölge, çatlak oluşumunun başladığı zayıf nokta olarak kabul edilir. Bu zayıf noktada ortaya çıkan çatlak, malzemenin zayıf düzlemleri veya dislokasyon hücre sınırları boyunca yayılır ve bu süreç, ilk çatlak oluşumuna neden olur. (Şekil 2.4. (1-2))

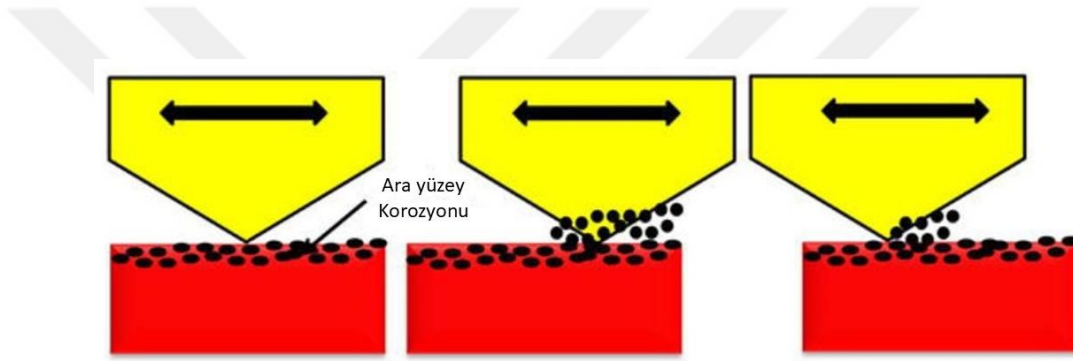
Birincil çatlak, yüzeydeki kayma teması sonucu oluşan ek gerilmelerle birlikte ikincil çatlaklara dönüşür. Bu ikincil çatlaklar, malzemenin alt yüzeyinde meydana gelir ve zayıf düzlemler boyunca ilerleyerek yüzeye doğru yayılır. Yüzeye ulaşan bu çatlaklar, aşınma parçacıklarının oluşmasına neden olur. (Şekil 2.4. (3-4)) (Stachowiak and Batchelor 2013).

2.1.4. Korozyon aşınması

Korozyon aşınması, kayma hareketinin koroziv veya oksidatif bir ortamda gerçekleşmesi sonucu meydana gelir. Kuru kayma sırasında, çevredeki oksijen veya diğer gazlar da katı yüzeyle reaksiyona girerek aşınmayı tetikleyebilir. Ayrıca, aşınma önleyici katkı maddelerinin veya diğer kimyasal bileşenlerin aşırı kullanımı da korozyon aşınmasına sebep olabilir. Yüksek sıcaklıklarda, oksijen kayma yüzeyiyle etkileşime girer

ve oksitlerin oluşmasına yol açar; bu süreç oksidatif aşınma olarak bilinir. Örneğin, Inconel alaşımının (nikel-krom içerikli ve biraz demir bulunan bir alaşım) 100°C’de oksitlenmesiyle nikel oksit (NiO) ve krom oksit (Cr₂O₃) oluşur. Ancak, sıcaklık 280°C’ye çıkarıldığında, yüzeyde NiFe₂O₄ spineli ve metal arayüzünde Cr₂O₃ birikmeye başlar. Bu durum, mekanik olarak uyumsuz ve zayıf bir oksit veya korozyif tabakanın oluşumuna yol açar.

Korozyon aşınması, kayma hareketinin gerçekleştirdiği ortamın özellikleri ve yüzeydeki kimyasal reaksiyonlarla ilişkilidir. Bu süreç, malzeme yüzeyinde oksitlenme sonucu zayıf ve uyumsuz bir korozyif tabakanın oluşmasına neden olarak aşınmayı hızlandırır (Devaraju 2015).



Şekil 2.5. Korozyon aşınma mekanizması (Swain et al. 2021)

2.2. Yüzey Kaplama

İnce film kaplama, bir yüzeye mikron seviyesinde ince bir katman ekleyerek yüzeyin özelliklerini değiştirme işlemidir. Bu teknik, malzemelerin dayanıklılığını, korozyon direncini, optik özelliklerini ve diğer birçok özelliğini iyileştirmek için kullanılır. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi çeşitli teknikler kullanılarak ince filmler oluşturulabilir. İnce filmler, malzeme tasarımı ve üretimi için önemli bir araçtır ve birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Abegunde et al. 2019).

2.3. Yüzey Kaplama Yöntemleri

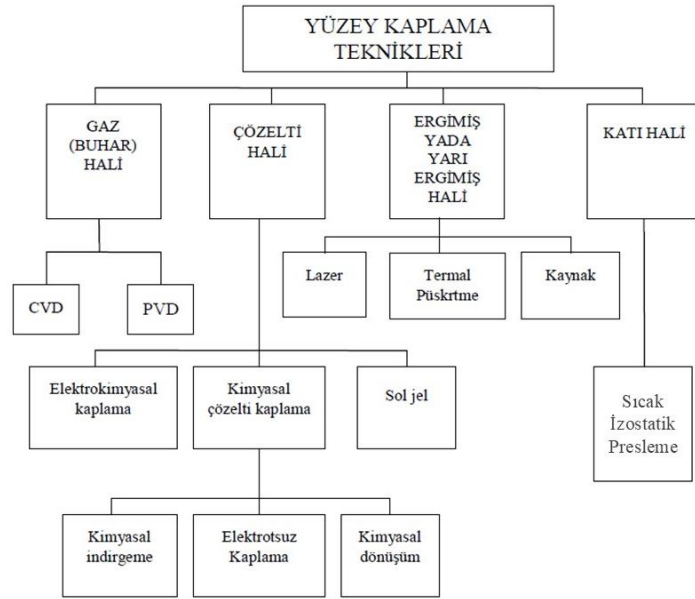
İnce filmler, endüstrinin çok yönlü ve özelleştirilmiş malzemelere olan talebini karşılamak için farklı tekniklerle üretilmektedir. Bu teknikler, filmlerin tüm özelliklerini belirleyerek, malzemelerin performansını istenen doğrultuda şekillendirmektedir. Ancak, her bir teknik, mikro yapıdan yüzey özelliklerine, mekanik davranıştan optik özelliklere kadar farklı sonuçlar doğurabilmektedir. Bu nedenle, her uygulama için en uygun kaplama yöntemi titizlikle seçilmelidir (Martin 2011).

Tek bir malzeme, farklı kaplama teknikleriyle özellikleri iyileştirilerek çeşitli uygulamalarda kullanılabilir hale getirilebilir. Farklı kaplama yöntemlerinin bir arada uygulanmasıyla her bir yöntemin katkı sağladığı hibrit bir kaplama süreci de oluşturulabilir. Çoğu kaplama tekniği üç temel aşamadan oluşur:

- Kaplama maddesinin sentezi,
- Maddesinin kaynaktan hedef yüzeye taşınması,
- Kaynağın yüzeye birikmesi, yüzeye tutunması ve film katmanının oluşması.

Farklı kaplama teknikleri mevcut olmakla birlikte, bu inceleme mikron ve altı kalınlıklarda kullanılan iki ana yönteme, fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemlerine odaklanmaktadır. Bu iki yöntemi ayıran temel özellik, buharın davranış biçimidir. PVD’de buhar, yüzeyde doğrudan yoğunlaşan atomlar ve moleküllerden oluşurken, CVD’de buhar yüzeyde bir kimyasal reaksiyon geçirerek ince film tabakasını oluşturur. Çizelge 2.1’de, ince film kaplama yöntemlerinin gaz, çözelti ve eriyik ya da yarı eriyik fazlarda nasıl uygulandığını göstermektedir (Bunshah 1982; Holmberg and Mathews 1994).

Çizelge 2.1. Yüzey kaplama teknikleri (Baran 2007)



Kaplama yöntemi seçilirken, alt malzemenin şekil ve boyutları, metalurjik özellikleri, kaplama malzemesinin uygulama tekniğiyle uyumluluğu, kaplama tabakasının istenen özelliklerde oluşturulabilmesi, kullanılan cihazın işlevselliği ve maliyeti gibi pek çok unsur göz önüne alınmalıdır. Zira tercih edilen kaplama yöntemi; yük taşıma kapasitesi, yapışma dayanımı, aşınma direnci ve sürtünme katsayısı gibi temel performans parametrelerini doğrudan etkiler (Baran 2007).

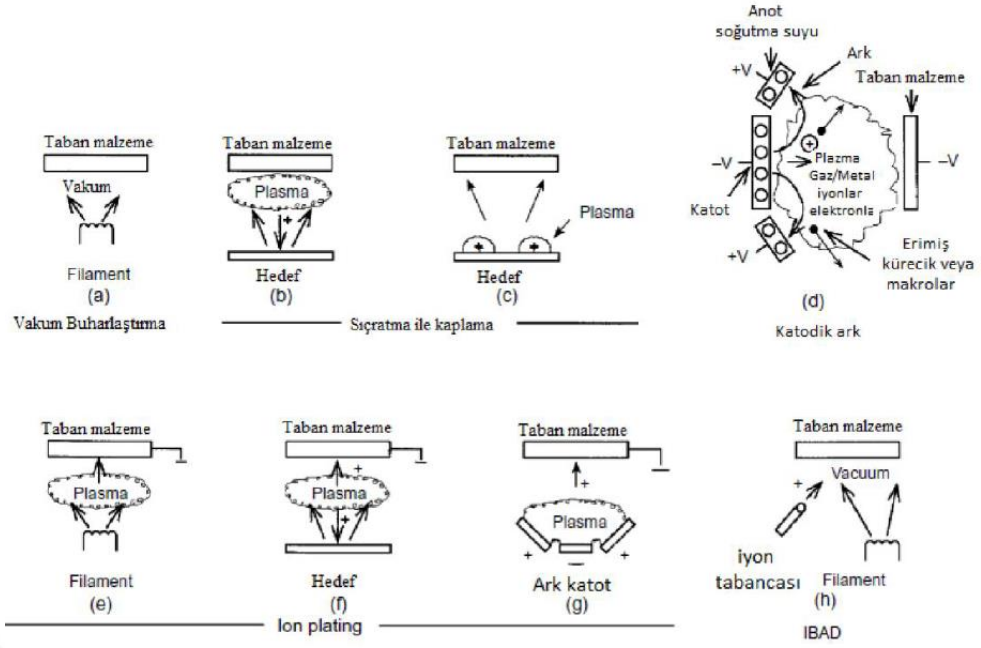
2.4. Buhar ve Plazma Fazında Kaplama Teknikleri

Buhar-plazma fazında yapılan kaplama yöntemleri, kaplanacak yüzeye veya malzemeye bağlı kalmaksızın üstün kalitede kaplama sağlamaktadır. Bu teknikler üç ana başlıkta sınıflandırılır: kimyasal buhar kaplama (CVD), fiziksel buhar kaplama (PVD) ve fiziksel-kimyasal buhar kaplama (P-CVD). Buhar fazında yapılan kaplamalar, özellikle ince tabakalı kaplama gerektiren hassas makine bileşenleri için ideal çözümler sunar. Son yıllarda, PVD yöntemi metal, seramik ve plastik yüzeylerin kaplanmasında sunduğu yüksek performans ve kolaylık nedeniyle giderek yaygınlaşmıştır (Powell et al. 1966; Stachowiak and Batchelor 1993; Bunshah 1994; Mattox 1998).

2.5. Vakum Ortamında Kaplama

Vakum ortamında kaplama, bir malzemenin kontrollü vakum koşullarında buharlaştırılarak ince bir film halinde yüzeye kaplanmasını sağlar. Bu yöntemde, malzeme yüksek ısı uygulanarak buhar fazına geçirilir ve oluşan atom ya da iyonlar, vakum ortamındaki diğer gaz molekülleriyle neredeyse hiç çarpışmadan hedef yüzeye ulaşır. Vakum seviyesi yükseldikçe, istenmeyen gaz kirleticiler ortamdan uzaklaşır, böylece kaplamanın saflığı ve kalitesi artar. Ultra yüksek vakum koşullarında (10^{-9} mbar'ın altında) gerçekleştirilebilen bu kaplama tekniği, yüzeye güçlü bir şekilde biriken yüksek enerjili parçacıklarla sağlam, dayanıklı ve homojen bir yüzey katmanı oluşturur. Bu teknik, koruyucu, aşınmaya dayanıklı veya dekoratif kaplamalar elde etmek amacıyla yaygın olarak tercih edilmektedir.

PVD'nin ana kategorileri, iyon ortamında kaplama, buharlaştırma kaplama, ark kaplama, vakum ortamında kaplama ve sıçratma yöntemiyle olan kaplamadır. Son yöntem, kaplanan parçacıkların bir yüzeyden (hedef) fiziksel bir sıçratma süreciyle buharlaştırılmasıdır. Fiziksel sıçratma, yüzey atomlarının, genellikle bir plazmadan hızlandırılmış gaz iyonları gibi atom boyutundaki enerjik parçacıklardan momentum transferiyle bir katı yüzeyden fiziksel olarak fırlatıldığı, ısısal olmayan bir buharlaşma sürecidir (Mattox 1998).



Şekil 2.6. Farklı PVD tekniklerinin karşılaştırılması,
 a) vakum buharlaştırma tekniği b) ve c) plazma ortamında sıçratma ile kaplama tekniği, d) vakumda sıçratma ile kaplama tekniği, e) plazma ortamında termal buharlaştırma ile iyon kaplama tekniği, f) sıçratma ile iyon kaplama tekniği, g) ark buharlaştırma ile iyon kaplama tekniği, h) iyon demeti destekli kaplama tekniği (Mattox 1998)

2.6. Fiziksel Buhar Kaplama (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme (PVD), malzemenin atom ya da molekül formunda buharlaştırıldığı ve bir vakum veya düşük basınçlı gaz ortamında taşınarak bir yüzeyde yoğunlaştırıldığı bir kaplama yöntemidir. Genellikle birkaç nanometreden binlerce nanometreye kadar değişen ince filmler oluşturmak için kullanılsa da, bu yöntemle çok katmanlı kaplamalar, kademeli bileşim geçişleri ve serbest duran yapılar da üretilebilir.

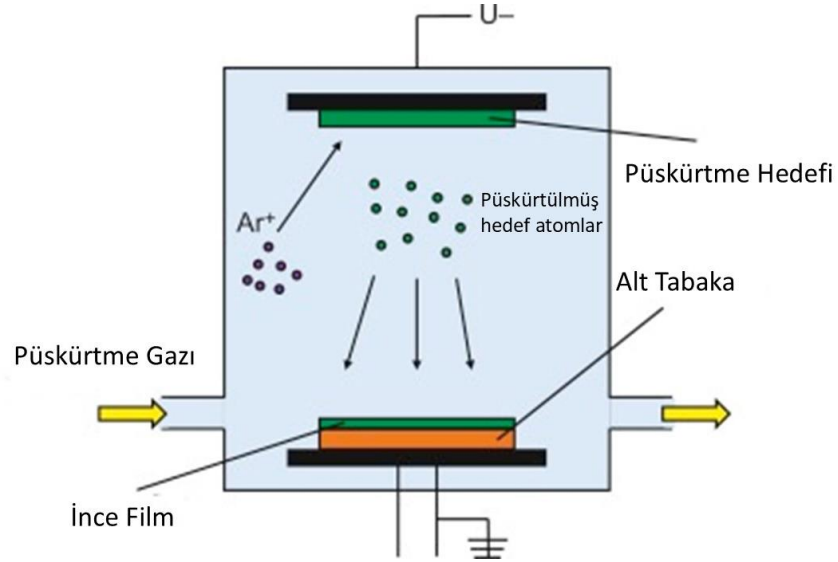
PVD süreçleri, düz yüzeylerden karmaşık geometrilere kadar farklı şekil ve boyutlardaki alt tabakalara uygulanabilir. Küçük elektronik bileşenlerden mimari cam panellere kadar geniş bir yelpazede kullanılabilir. Biriktirme hızı ise tipik olarak saniyede 1–10 nanometre arasındadır. Bu yöntem, saf elementler ve alaşımlar kadar, reaktif biriktirme süreçleri sayesinde bileşiklerin biriktirilmesi için de uygundur. Örneğin, titanyum nitrür (TiN) veya titanyum karbür (TiC) gibi bileşikler, ortam gazı veya birlikte biriken başka malzemelerle kimyasal reaksiyon sonucu oluşturulur (Ricciardi 2012).

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) süreçleri, temel olarak üç aşamadan oluşur ve tüm yöntemler bu adımları takip eder;

Buhar fazı oluşturulması: Bu adımda, biriktirilecek malzeme katı halden buhar haline dönüştürülür. Bu dönüşüm, buharlaştırma, püskürtme (sputtering) veya iyon bombardımanı gibi yöntemlerle sağlanır. Amaç, malzemeyi atom veya molekül düzeyinde bir buhar fazına taşımaktır.

Kaynak ile alt tabaka arasında taşınma: Buhar haline getirilen atom veya moleküller, kaynaktan alt tabakaya doğru hareket eder. Bu süreç, moleküler akış ve termal saçılma gibi fiziksel mekanizmalarla gerçekleşir. Eğer buhar halindeki metal ya da gaz türlerinin kısmi basıncı yeterince yüksekse, bu türlerin bir kısmı iyonize olur ve bu durumda alt tabakaya ulaşana kadar buhar fazında yoğun çarpışmalar meydana gelir.

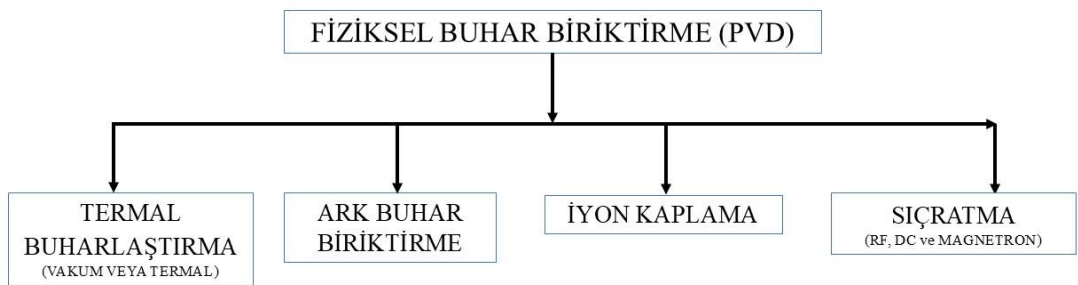
Filmin yüzeyde büyümesi: Alt tabakaya ulaşan atom veya moleküller yüzeyde çekirdeklenme başlatarak ince film tabakasını oluşturmaya başlar. Film büyüme süreci, alt tabaka ile biriken malzeme arasındaki ara yüzeyin yapısını belirler. Bu aşamada, büyüyen filmin bileşimi ve mikro yapısı, iyon bombardımanı gibi dış etkenlerle değiştirilebilir. Bu etkileşimler, filmin yüzeyinde atom hareketliliğini artırabilir, yeniden yoğunlaşma ve çekirdeklenme yol açarak filmin özelliklerini geliştirebilir (Trajkovska-Petkoska and Nasov 2014).



Şekil 2.7. Fiziksel buhar biriktirme işleminin şematik gösterimi (Faraji et al 2018)

Bu üç aşama, PVD süreçlerinin temel prensiplerini oluşturur ve uygulamanın başarısı büyük ölçüde bu adımların kontrolüne bağlıdır. Çizelge 2.2.'de sunulan çeşitli PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) yöntemlerinin temeli, vakum veya termal buharlaştırma, iyon kaplama ve püskürtme olmak üzere üç ana fiziksel süreç üzerine inşa edilmiştir. Bu süreçler, bir malzemenin atom veya moleküler seviyede buharlaştırılarak ve daha sonra düşük basınçlı bir ortamda bir yüzeye taşınarak ince film oluşturulması prensibine dayanır.

Çizelge 2.2. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri (Abegunde et al. 2019).



Buharlaştırma sürecinde, termal etki kaynaktan atomların salınımına yol açarken, iyon kaplama işleminde ise büyüyen film, iyon bombardımanı ile aynı anda etkileşime girer. Püskürtme (sputtering) işleminde ise, gaz halindeki iyonlar katı hedef yüzeyine çarparak atomları serbest bırakır ve bu atomlar daha sonra alt tabakanın yüzeyine birikerek kaplama oluşturur (Leydecker 2008; Phillips and Raksha 2003).

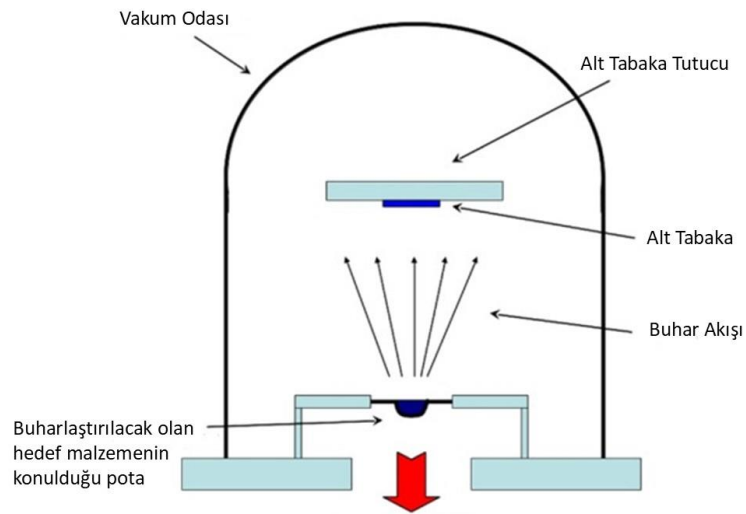
2.6.1. Termal buharlaştırma yöntemi

Termal (vakum) buharlaşma, katı malzeme yüzeyinde ince film kaplama ve büyütme için kullanılan eski ancak hala etkili bir yöntemdir. Günümüzde laboratuvar ve endüstride yaygın şekilde uygulanan bu süreç, aşağıdaki temel adımlarla gerçekleştirilir:

1. Hedef malzeme yüksek sıcaklıkla buharlaştırılır.
2. Buhar, vakum ortamında alt tabakaya taşınır.
3. Alt tabaka yüzeyinde yoğunlaşan buhar, ince bir film oluşturur ve kaplama işlemi tekrarlanarak film büyümesi sağlanır.

Bu işlemde, buhar, "görüş hattı" adı verilen doğrudan bir yol izleyerek alt tabakaya minimum müdahale ile ulaşır. Yüksek vakum ortamı, kirleticileri azaltırken, buharlaşan atomların çarpışmasız bir şekilde hareket etmesine olanak tanır. Genelde $0,0013 \text{ Pa}$ ile $1,3 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ aralığında bir gaz basıncı kullanılır ve bu ortamda atomların hareket mesafesi (MFP) 5 mm 'den büyük olmalıdır.

Diğer PVD yöntemlerine kıyasla yüksek buharlaşma hızıyla öne çıkan termal buharlaşma, hem pratik hem de etkili bir kaplama teknolojisidir (Abegunde et al. 2019; Mattox 2010).

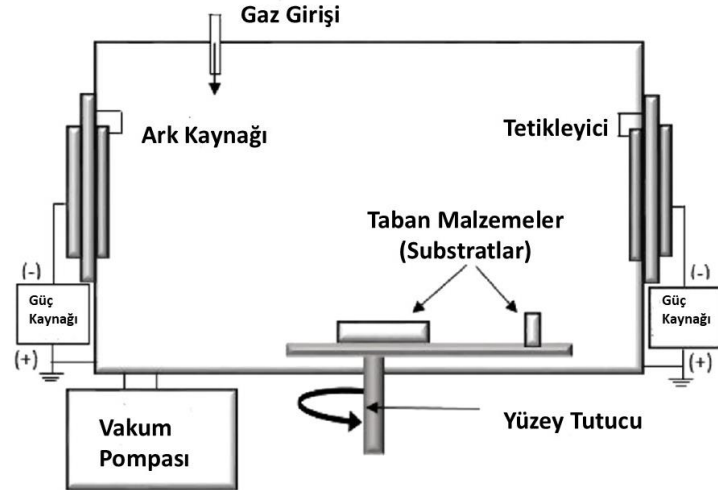


Şekil 2.8. Termal buharlaştırma yöntemi (Martín-Palma and Lakhtakia 2013)

2.6.2. Ark buhar biriktirme yöntemi

Ark buhar biriktirme (Arc Vapour Deposition), yüksek akım ve düşük voltajla oluşturulan bir elektrik arkı kullanarak hedef malzemeyi buharlaştırıp alt tabaka üzerine biriktiren bir kaplama yöntemidir. Bu işlemde, katodik (katodik ark) veya anodik (anodik ark) elektrot buharlaştırılır ve ortaya çıkan buhar, genellikle elektriksel bir gerilim uygulanan bir alt tabaka üzerine yönlendirilir. Alt tabakaya uygulanan bu gerilim, iyonların yüzeye daha hızlı ve kontrollü bir şekilde ulaşmasını sağlar. Aynı zamanda buharlaştırılan malzemenin büyük ölçüde iyonize olması, işlemin verimliliğini artırır (Seshan 2012).

Ark darbeleri, hedef malzemeden atomların çıkarılmasına yol açar ve bu atomlar alt tabaka üzerinde yoğunlaşarak ince bir film oluşturur. Metal atomlarının yüksek oranda iyonize olması, bu yöntemi vakum veya termal buharlaştırmadan ayırır. Bu özellik, yöntemi kalın kaplamaların güvenilir bir şekilde oluşturulması için ideal hale getirir ve sert dekoratif yüzey kaplama gibi uygulamalarda kullanılmasını sağlar (Seshan 2012).

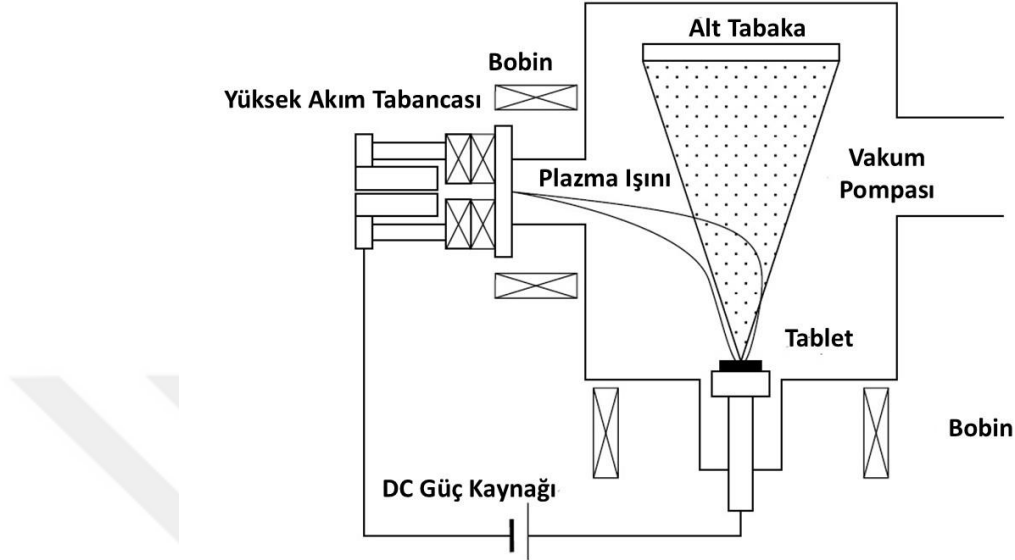


Şekil 2.9. Ark buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi (Gross and Martin 2010)

2.6.3. İyon kaplama yöntemi

Mattox, iyon kaplama tekniğini 1960 yılında ilk kez ortaya koymuştur. Bu teknik, ince film kaplama sırasında, film özelliklerini iyileştirmek ve kontrol altına almak için atom büyüklüğündeki enerjik parçacıkların sürekli veya aralıklı bombardımanını kullanır.

Plazma, boşluklu katot deşarj kaynağında üretilir. Alt tabaka, ince film oluşumundan önce ve sırasında, yüzeyinde belirgin bir sıçratma (sputtering) etkisi yaratacak kadar yüksek enerjili iyon akışına tabi tutulur (Wasa et al 2004).



Şekil 2.10. İyon kaplama yönteminin şematik gösterimi (Sano et al. 2015)

Biriktirilen malzeme, buharlaştırma, sıçratma, ark aşındırma veya kimyasal buhar öncüllerinin ayrışması gibi çeşitli fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle buharlaştırılabilir. Bu süreçte, buharlaşan atomlar alt tabakaya doğru hareket ederken gaz halindeki parlak deşarjdan geçer, bu da bazı atomların iyonlaşmasına neden olur. Film büyümesi sırasında iyon bombardımanı, daha yoğun ve ham malzemenin yoğunluğuna yakın filmlerin oluşmasını sağlar. Bu da, bileşik malzemeler üzerine sert ince kaplamaların uygulanmasını mümkün kılar. İyon kaplama işleminde gaz basıncı, 1 ile 0,1 Pa arasında tutulur. Bu basınç, parlak deşarjı devam ettirecek kadar yeterli olup, aynı zamanda buhar parçacıklarının çeşitli çarpışmalarla her yöne yayılmasına olanak tanır. Bu da alt tabakanın daha düzgün ve kaliteli bir şekilde kaplanmasını sağlar. Ek olarak, reaktif bir gaz kullanılarak bileşik bir kaplama elde edilebilir ve bu işlem reaktif iyon kaplama olarak adlandırılır (Li et al. 2004).

2.6.4. Sıçratma yöntemi

Sıçratma ve sıçratma ile biriktirme, yüzey aşındırma ve ince film kaplama için kullanılan etkili yöntemlerdir. Sıçratma, yüzey temizliği ve hassas aşındırma

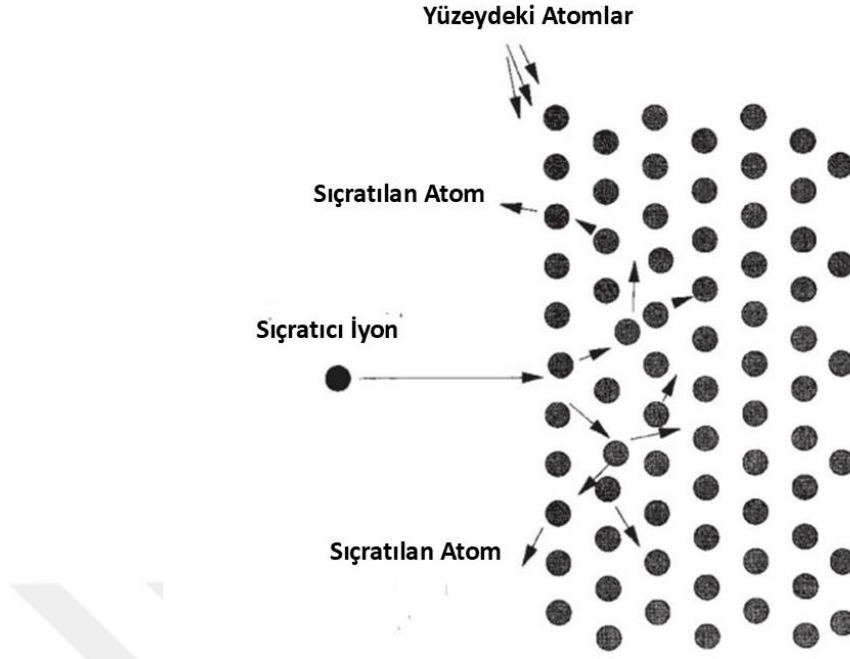
işlemlerinde, sıçratma biriktirme ise çeşitli yüzeylere dayanıklı kaplama yapımında uygulanır. Bu süreç, plazma ile hızlandırılan yüklü parçacıkların yüzeyi aşındırması ve kopan atomların yakındaki bir yüzeye birikmesiyle gerçekleştirilir. Özellikle yarı iletken teknolojilerinde yaygın olmakla birlikte, farklı alanlarda da kullanılır (Seshan 2002).

Sıçratma tekniği ilk olarak 1852 yılında Grove tarafından doğru akım (DC) gaz parlama deşarj tüpü üzerinde yapılan deneylerde keşfedilmiştir. Bu deneylerde, gaz ortamındaki iyonların katoda çarpmasıyla ortaya çıkan yüksek enerjili etkileşim, katot malzemesinin atomlarının koparak tüpün iç yüzeylerine birikmesine neden olmuştur. O dönemde sıçratma, katodun aşınmasına yol açtığı için genellikle istenmeyen bir olgu olarak görülmüştür. Ancak günümüzde bu yöntem, yüzey temizleme, aşındırma, ince film kaplama ve yüzey analizi gibi pek çok alanda vazgeçilmez bir teknoloji haline gelmiştir (Kiyotaka and Shigeru, 1992).

Sıçratma, bir parçacığın yüzeye yeterli enerjiyle çarparak yüzeyden atomları koparmasıyla meydana gelir. Sıçratma verimi, yüzeyden kopan atomların, çarpan parçacıkların sayısına oranını ifade eder ve şu şekilde gösterilir:

$$Y = (\text{kopan atom sayısı}) / (\text{çarpan parçacık sayısı}). \quad (2.1)$$

Bu işlem, atomlar, iyonlar, elektronlar, fotonlar, nötronlar ve moleküller gibi farklı parçacık türleriyle gerçekleşebilir. Ancak uygulamada genellikle iyon bombardımanı tercih edilir. Çoğunlukla Ar^+ (Argon) ve Kr^+ (Kripton) gibi asal gaz iyonları veya N_2^+ ve O_2^+ gibi küçük moleküler iyonlar kullanılır. İyon ya da atom fark etmeksizin, aynı enerjiye sahip parçacıklar benzer sıçratma verimi sağlar. Çünkü sıçratma, çarpan parçacıktan yüzey atomlarına kinetik enerji ve momentum aktarımıyla gerçekleşir ve bu süreç parçacığın yüklü olup olmamasından etkilenmez. Sıçratma işlemi şu şekilde ilerler: Yüzeye çarpan parçacık, yüzeydeki veya yüzeye yakın atomlarla etkileşime girer, bağlarını kırar ve atomları yerinden söker. Eğer bu süreçte bir veya daha fazla atom yüzeyden ayrılırsa, bu atomlar "sıçratılmış atomlar" olarak adlandırılır. Bu temel mekanizma, sıçratma sürecinin fiziksel işleyişini oluşturur.



Şekil 2.11. Sıçratma mekanizması (Seshan 2002)

Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi tamamen fiziksel temellere dayanan bir süreç olup, pek çok önemli avantaj sunmaktadır. Bu avantajlar şu şekilde özetlenebilir:

1. Kaplama malzemesi bileşimi geniş bir aralıkta çeşitlenebilir; basit metallerden yüksek performanslı seramik malzemelere kadar çok sayıda farklı kaplama oluşturulabilir.
2. Taban malzemesinin sıcaklığı -0°C 'den oldukça yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir aralıkta ayarlanabilir, bu da farklı uygulama gereksinimlerine esneklik kazandırır.
3. Süreç, yüksek biriktirme hızlarına olanak tanıyarak üretim verimliliğini önemli ölçüde artırır.
4. Kaplama ile taban malzemesi arasında güçlü bir bağ oluşur, bu da uzun süreli performans ve dayanıklılık sağlar.
5. Kaplanacak malzemenin verimli kullanımı ile malzeme israfı en aza indirilir.
6. Kaplama sonrası ek bir yüzey işleme işlemine ihtiyaç duyulmaz, bu da işlem maliyetlerini ve süreyi azaltır.
7. Süreç çevre dostu olup, zehirli atık üretimi gibi çevresel riskleri içermez.

8. Geniş bir taban malzemesi yelpazesi ile çeşitli uygulama alanlarına uyum sağlayabilir (Demir 2007).

2.6.5. DC Diyod sıçratma sistemi

DC diyot püskürtme sistemi, bir çift düzlemsel elektrottan oluşur. Katot, plazmaya bakan yüzeyinde hedef malzemeye kaplanmış ve ters tarafı suyla soğutulurken, anot üzerine kaplama yapılacak yüzeyler yerleştirilir. Sistem, argon gazıyla 0,1 Torr basınç altında doldurulup, elektrotlar arasında birkaç kilovolt DC gerilim ve 1-10 k Ω 'luk seri direnç uygulandığında, ışıma boşalması oluşur. Bu süreçte, argon iyonları hızlanarak katodun yüzeyindeki hedef malzemeyi püskürtür ve bu malzeme anot üzerindeki yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur.

Yüksek gaz basıncı nedeniyle püskürtülen parçacıklar, gaz molekülleriyle çarpışarak enerjilerini kaybeder ve yüzeye doğru difüze olur. Bu işlemde, birim yüzeye biriken malzeme miktarı ve kaplama hızı, sistemdeki gaz basıncı, elektrotlar arasındaki mesafe, deşarj voltajı ve akımı gibi parametrelere bağlıdır. Püskürtülen malzeme miktarı, iyon akım yoğunluğu, püskürtme verimliliği, hedef malzemenin atomik özellikleri ve Avogadro sayısı ile ilişkilidir. İyon akımının deşarj akımı ile yaklaşık olarak eşit olduğu ve püskürtme verimliliğinin deşarj voltajı ile orantılı kabul edildiğinde, toplam püskürtülen malzeme miktarının voltaj ve akımın çarpımıyla orantılı olduğu görülür. Bu durum, sistemin verimli çalışması için fiziksel parametrelerin optimize edilmesinin önemini ortaya koyar (Wasa and Hayakawa 1992).

2.6.6. RF Diyod sıçratma sistemi

Yalıtkan malzemeler, DC diyot püskürtme sistemlerinde yüzeylerinde pozitif iyon birikimi nedeniyle ışımanın sürekliliğini engeller. Bu sorunu çözmek için DC güç kaynağı yerine RF (radyo frekansı) güç kaynağı kullanılarak RF püskürtme sistemi geliştirilmiştir.

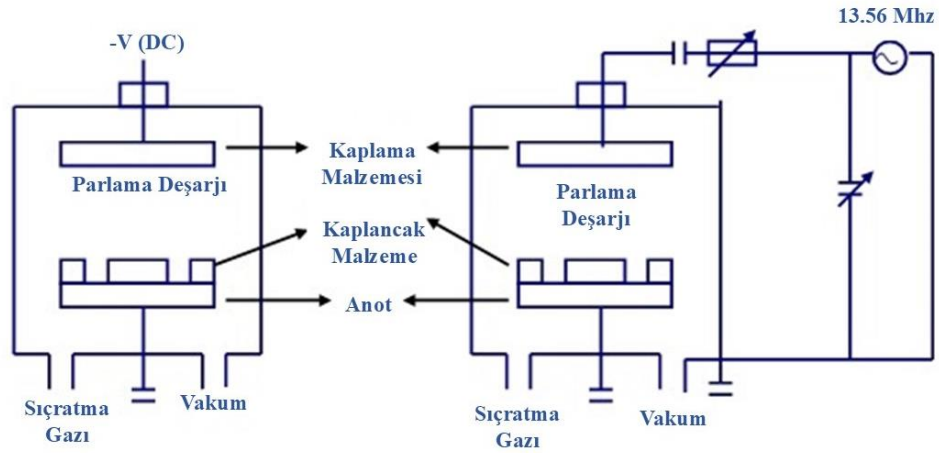
1933 yılında Robertson ve Clapp, RF ışıması sırasında cam yüzeylerin püskürtüldüğünü fark etmiş ve bu teknoloji, 1960'lardan itibaren dielektrik ince filmlerin

2. KAYNAK ÖZETLERİ

kaplanmasında kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde RF püskürtme sistemleri, ince film kaplama uygulamalarında vazgeçilmez bir yöntem haline gelmiştir.

Bu sistemlerde, güç kaynağı ile püskürtme odası arasındaki empedans farkını gidermek için bir eşleme ağı kullanılır. RF güç kaynaklarının standart empedansı 50Ω iken, ışıma bölgesinin empedansı $1-10 \text{ k}\Omega$ arasında değişir. RF frekansı arttıkça hedef yüzeyindeki potansiyel değişimlere bağlı olarak katot akımı da artar. Çoğu uygulamada, $13,56 \text{ MHz}$ frekans kullanılır. Ayrıca, RF elektrik alanı ikincil elektronlarla gaz molekülleri arasındaki çarpışma olasılığını artırdığı için çalışma basıncı 1 mTorr gibi düşük değerlere indirilebilir.

Sistemin tasarımı, hedef üzerinde negatif bir DC öngerilim oluşmasına olanak tanır ve bu da püskürtme işlemini etkin bir şekilde başlatır. Hedefin soğutulması için kullanılan suyun, elektriksel yalıtımı sağlayacak kadar yüksek bir öz dirence sahip olması önemlidir. RF püskürtme sistemi, özellikle düşük basınçlarda yüksek verimli ince film kaplama imkânı sunmasıyla ileri malzeme üretiminde kritik bir role sahiptir. (Wasa and Hayakawa 1992)



Şekil 2.12. Diyot sıratma sistemi a)DC Diyot sıratma sistemi b) RF Diyot sıratma sistemi (Wasa and Hayakawa 1992; George 1992)

2.6.7. Manyetik alanda sıçratma sistemi

Magnetron püskürtme, son yıllarda hızla gelişerek endüstride geniş bir yelpazede kullanılan kaplama yöntemleri arasında öne çıkmıştır. Bu yöntemin popülerleşmesindeki temel etken, çeşitli sektörlerde yüksek performanslı ve kaliteli ince film ihtiyaçlarının giderek artmasıdır.

Günümüzde, magnetron püskürtme ile üretilen kaplamalar, birçok durumda diğer fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleriyle yapılanlardan daha üstün performans göstermektedir. Üstelik, bu yöntemle üretilen ince kaplamalar, geleneksel kaplama teknikleriyle elde edilen daha kalın katmanlarla aynı işlevselliği sunarak malzeme tasarrufu ve verimlilik avantajı sağlamaktadır.

Bu özellikleri sayesinde magnetron püskürtme, aşınmaya dayanıklı sert kaplamalardan düşük sürtünmeli yüzeylere, korozyon koruyucu katmanlardan dekoratif tasarımlara ve özel optik ya da elektriksel özelliklere sahip filmlere kadar pek çok alanda önemli bir yere sahiptir.

Temel püskürtme sürecinde, hedef (veya katot) plakası, hedefin önünde bulunan bir ışıma plazması içinde üretilen enerjik iyonlarla bombardımana tutulur. Bu bombardıman, hedef atomlarının yüzeyden uzaklaştırılmasına, yani "püskürtülmesine," neden olur. Uzaklaştırılan atomlar daha sonra bir alt tabaka üzerinde yoğunlaşarak ince bir film oluşturabilir. Bu süreç, kontrollü bir ortamda ince film kaplamalarının oluşturulması için etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Kelly & Arnell, 2000).

Hedef yüzeyine iyon bombardımanı sırasında yüzeyden elektronlar salınır ve bu elektronlar plazmanın sürdürülebilirliği için önemli bir rol oynar. Ancak, temel püskürtme yöntemi düşük biriktirme hızları, yetersiz iyonlaşma verimliliği ve alt tabaka ısınması gibi sınırlamalar taşır. Bu sorunlar, magnetron ve dengesiz magnetron püskürtme yöntemlerinin geliştirilmesiyle önemli ölçüde çözülmüştür.

Magnetron püskürtme, hedef yüzeyine paralel bir manyetik alan kullanarak, yüzeyden salınan elektronların hareketini hedef çevresinde sınırlandırır. Bu durum,

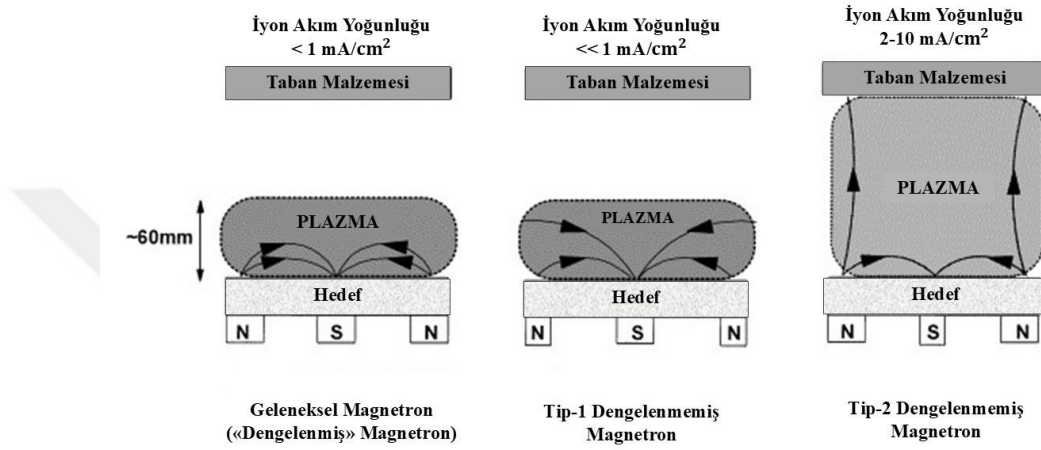
elektronların atomlarla çarpışarak iyonlaşma olasılığını artırır ve hedef bölgesinde yoğun bir plazma oluşmasını sağlar. Böylece daha yüksek iyon bombardımanı elde edilir, püskürtme ve biriktirme hızları artar. Magnetron yöntemi ayrıca, daha düşük basınçlarda (10^{-3} mbar) ve voltajlarda (-500V) çalışma imkânı sunarak enerji verimliliği sağlar.

Dengesiz magnetronlar, geleneksel magnetronlardan farklı olarak plazmayı daha geniş bir alana yayar. Bu sayede, büyük ve karmaşık yüzeylerde yoğun ve kaliteli kaplamalar biriktirmek mümkün hale gelir. Bu yöntem, düşük plazma yoğunluğu ve film kusurları gibi sorunları azaltarak kaplama işlemlerinin verimliliğini ve kalitesini artırır.

Sonuç olarak, magnetron püskürtme, geleneksel yöntemlere göre daha yüksek bir performans ve esneklik sunarak kaplama teknolojilerinde öncü bir yöntem haline gelmiştir (Musil and Kadlec 1990).

Dengesiz magnetronlarda, dış mıknatıs halkası, merkezi kutba göre daha güçlü olacak şekilde tasarlanır. Bu durumda, manyetik alan çizgilerinin tamamı merkezi ve dış kutuplar arasında kapanmaz; bazı çizgiler alt tabakaya doğru yönlendirilir ve yüzeyden salınan elektronlar bu çizgileri takip edebilir. Bu sayede plazma, sadece hedef bölgesinde sıkışıp kalmaz, aynı zamanda alt tabakaya doğru da akış sağlar. Sonuç olarak, alt tabakaya dış bir voltaj uygulamadan yüksek iyon akımları elde edilebilir. Daha önceki araştırmalar, bazı magnetron tasarımlarında manyetik alan çizgilerinin tamamen kapalı olmadığını ortaya koymuştur; aslında, pek çok magnetron tam anlamıyla dengeli değildir (Nyaiesh 1981).

Ancak, Windows ve Savvides, yaptıkları çalışmada manyetik yapılandırmayı sistematik bir şekilde değiştirerek bu etkinin önemini ilk ortaya koyanlardı. Onlar ve diğer araştırmacılar, dengesiz magnetron kullanıldığında, geleneksel bir magnetrona kıyasla yaklaşık on kat daha yüksek olan, yani 5 mA/cm^2 ve daha fazla alt tabaka iyon akım yoğunluklarının düzenli olarak elde edilebileceğini göstermiştir. Farklı magnetron modlarında elde edilen plazma hapsolme dereceleri ise şematik olarak karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.13. Manyetik alan sıştırma tekniklerinin gösterimi (Kelly and Arnell, 2000)

Temel püskürtme kaynağına kıyasla daha yüksek bir kaplama atomu akışı sağlayan dengesiz magnetron, aynı zamanda son derece verimli bir iyon kaynağı olarak da işlev görür. Alt tabakada çekilen iyon akımı, hedef akımıyla doğru orantılıdır ve birikim hızı da hedef akımına paralel olarak artar. Bu özellik, diğer iyon kaplama yöntemlerinden farklı olarak, alt tabakaya gelen iyon-atom oranının birikim hızı arttıkça değişmeden sabit kalmasını mümkün kılar.

Tip-1 ve Tip-2 dengesiz magnetron tasarımları, manyetik alan yapılarına göre farklılık gösterir. Tip-2 tasarımında, merkezi kutuptan daha güçlü olan dış kutup, manyetik alan çizgilerinin hedef yüzeyi etrafında yoğunlaşmasını sağlar ve bu, yüksek plazma yoğunluğu ve iyon akımı ile daha hızlı kaplama yapılmasına olanak tanır. Tip-1 tasarımında ise merkezi kutup, dış kutba göre daha güçlüdür, bu da manyetik alan çizgilerinin çoğunun odanın duvarlarına yönelmesine ve hedef bölgesinde düşük plazma yoğunluğu ile düşük iyon akımına yol açar. Bu nedenle Tip-1 tasarımı daha düşük kaplama hızlarıyla sonuçlanırken, belirli uygulamalarda (örneğin, yüksek yüzey alanına

sahip reaktif metalik filmler) kullanılabilir. Bu tür kaplamalar, katalizörler, kendiliğinden tutuşabilen cihazlar veya yansımayan kaplamalar gibi farklı alanlarda kullanılabilir.

Birleşik Krallık'ta, Teer Coatings Ltd., çoklu magnetron sistemlerinin potansiyelini erken bir dönemde fark ederek, 1990'ların başlarında ticari ve araştırma ölçeğinde CFUBMS sistemlerinin patentli bir tasarımını geliştirdi. Bu sistemlerde, dönen alt tabaka tutucusunun etrafında, dikey olarak karşılıklı yerleştirilmiş çift magnetron bulunur. Komşu magnetronlar birbirinin zıt kutuplarına sahip olup, manyetik alan çizgileri birbirine bağlanır. Bu tür sistemler, alt tabakaya yüksek iyon akımları iletme yeteneğine sahip olmalarıyla bilinir. Son yıllarda, magnetron tasarımındaki yenilikler ve nadir toprak elementleriyle güçlendirilmiş mıknatısların kullanımı, alt tabakada çekilen iyon akımlarının büyüklüğünde önemli artışlar sağlamıştır (Kelly and Arnell 2000).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışmada, magnetron sıçratma yöntemi ile büyütülen kaplamalar AISI 52100 taban malzeme üzerine büyütülmüştür. Taban malzemenin kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Taban malzemenin kimyasal kompozisyonu

AISI 52100 Çeliği					
C	Ni	Cr	Si	Fe	Mo
1,03	0,18	1,58	0,19	Denge	0,06

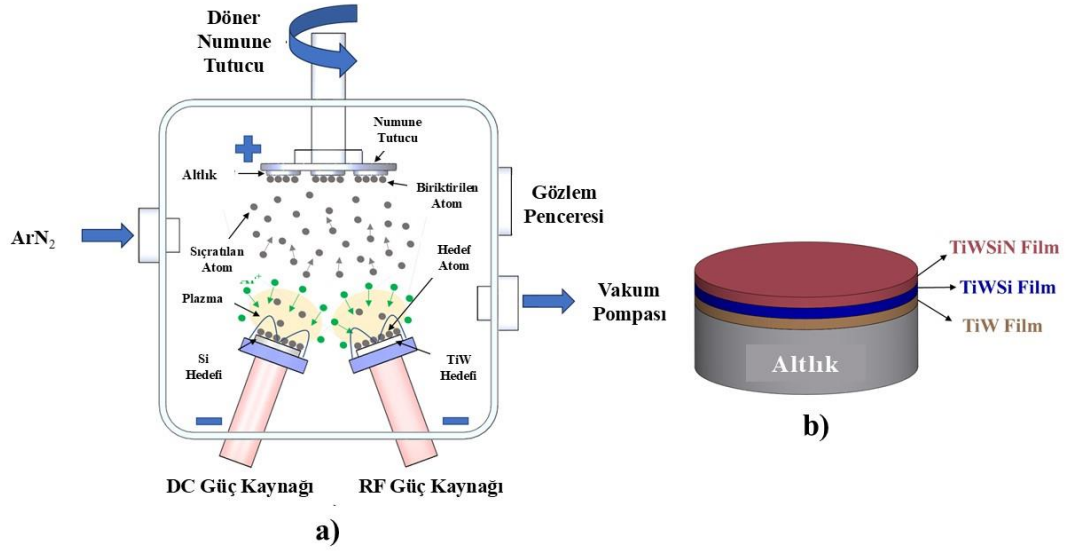
3.2. Kaplama Prosesleri

TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların üretilebilmesi için Çizelge 3.2. 'de ki parametreler kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. TiW/TiWSi/TiWSiN kaplama parametreleri

Kaplamalar	TiW hedef gücü (RF Watt)	Si hedef gücü (DC-Watt)	Azot (N ₂) akış oranı (sccm)	Argon (Ar)akış oranı (sccm)	Çalışma Basıncı (Pa)	Süre (Dk.)
TiW	75	-	-	50	1,33	60
TiWSi	75	20	-	50	1,33	60
TiWSiN	75	20	50	50	1,99	120

Kaplamaların yapısal ve tribolojik özelliklerini incelemek amacıyla çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Filmlerin mikro yapısı, faz analizi ve mekanik özellikleri detaylı olarak değerlendirilmiş, tribolojik performansları ise aşınma testleri ile belirlenmiştir. Magnetron sıçratma sistemi ve TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların yapısı Şekil 3.1.'de sunulmuştur.



Şekil 3.1. a) Magnetron sıçratma sistemi ve b) TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların yapısı

Taban malzemesi olan 52100 çelik numuneler, tel erozyon yöntemiyle 3 mm kalınlığında ve 30 mm çapında olacak şekilde kesilmiştir. Yüzey hazırlığı aşamasında, önce kaba, ardından ince taneli zımparalar kullanılarak yüzey pürüzlülüğü iyileştirilmiştir. Bu süreçte parlatma işlemi için Şekil 3.2.'de verilen zımpara makinesi kullanılmıştır. Numuneler sırasıyla 240, 400, 600, 800 ve 1200 mesh SiC zımparalarla aşındırma işlemi uygulanarak $Ra \leq 0,05 \mu m$ seviyesinde parlatılmış ve ardından etanol içeren bir ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Daha düşük pürüzlülük değerlerinin kaplamaların alt tabakaya olan yapışmasını olumsuz etkileyebileceği göz önünde bulundurularak, bu değer optimum kabul edilmiştir (Çicek ve Efeoglu 2016).



Şekil 3.2. Zımpara makinesi

TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalar, Şekil 3.3’de gösterilen Nanovak cihazı ile bir RF magnetron püskürtme sistemi kullanılarak biriktirilmiştir. Biriktirme işlemi sırasında, 2 inç çapında ve 0,25 inç kalınlığında TiW (%99,99 saflıkta) ve Si (%99,99 saflıkta) hedefleri ile yüksek saflıkta (%99,99) azot ve argon gazları kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Sıçratma sistemi

TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların biriktirilmesi esnasında, Si hedefine doğru akım (DC) enerjisi, TiW hedefine ise radyo frekans (RF) enerjisi uygulanarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Biriktirme işlemi boyunca, taban malzemeler dakikada 2 devir (rpm)/dakika hızla dönen bir tutucuya sabitlenmiştir. Sürecin başlangıcında, numunelere -800 V ön gerilim uygulanmış ve hazne basıncı 10^{-5} Pa seviyesine düşürülmüştür. Daha sonra, hazneye argon gazı verilerek taban malzeme yüzeylerindeki olası kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla yaklaşık 20 dakika süren iyon temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, taban malzemeler üzerine 1 saat boyunca TiW filmi biriktirilmiştir. Ardından, Si eklenerek 1 saat süreyle TiWSi filmi oluşturulmuştur. Son aşamada ise hazneye azot gazı verilmiş ve 2 saat boyunca TiWSiN filmi biriktirilmiştir.

3.3. Yapısal Özelliklerin Analizleri

3.3.1 XRD analizleri

Magnetron sıçratma tekniği ile büyütülen TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların kristal yapılarının incelenmesi için Şekil 3.4.'de gösterilen GNR Explorer X-ışını difraksiyon cihazı kullanılmıştır. XRD ölçümleri $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalga boyunda, Cu-K α radyasyon kaynağı kullanılarak 10-90° tarama açısında, 2 derece/dk. tarama hızında ve 0,1° tarama adımında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. XRD cihazı

3.3.2. SEM ve EDS analizleri

TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların SEM ve EDS analizleri Şekil 3.5'de gösterilen Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Ayrıca, kaplamaların kimyasal bileşimini belirlemek için enerji dağılım

spektrometresi (EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir. EDS ölçümleri her bir film için beş farklı bölgede yapılmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dispersiv spektrumu (EDS)

3.3.3. XPS analizleri

TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların yüzeylerinin elementel bileşimi ve kimyasal bağ yapıları Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bulunan Specs-Flex XPS cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Analizlerde Al K α radyasyon kaynağı (1486,71 eV) ile geniş tarama spektrumları 1 eV, yüksek çözünürlüklü bölge spektrumları ise 0,1 eV enerji çözünürlüğünde elde edilmiştir. XPS analizleri, 5×10^{-9} mbar temel basınç altında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında yük nötralizatörü kullanılmış olup, X-ışını spot boyutu eliptik şekilde ve yaklaşık 3-4 mm boyutlarındadır. Spektral piklerin analizi ve arka plan düzeltme işlemleri, CasaXPS ve Origin yazılım araçlarının kombinasyonu ile yapılmıştır.



Şekil 3.6. Specs-Flex XPS cihazı

3.3.4. Isıl işlem

Biriktirme işleminin ardından, TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalar, Şekil 3.7.'de gösterilen Proterm ASP 11/70/500 vakum ve atmosfer kontrollü tüp fırını kullanılarak sırasıyla 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarda 60 dakika boyunca ısıtılma tabi tutulmuştur. Isıl işlem öncesinde, tüp fırının iç basıncı yaklaşık 0,5 Pa seviyesine düşürülmüş ve ardından pozitif basınçlı bir ortam oluşturmak amacıyla yüksek saflıkta argon gazı sisteme verilmiştir.



Şekil 3.7. Atmosfer kontrollü ısıtılma fırını

Uygulanan tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak, filmler sırasıyla A, A-600, A-700, A-800 ve A-900 olarak adlandırılmıştır. (Çizelge 3.3.) Isıl işlem bittikten sonra soğuma işlemi tüp fırın içerisinde yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir.

Çizelge 3.3. Kaplama sonrası ısıt işlemler sıcaklıkları

Kaplama Sonrası Isıl İşlem Sıcaklıkları	Isıl İşlem Görmemiş	600°C	700°C	800°C	900°C
Kaplama Adı	A	A-600	A-700	A-800	A-900

3.4. Mekanik ve Tribolojik Özelliklerin Analizleri

3.4.1. Mikro sertlik

Filmlerin sertlik ölçümleri, 172° tepe açısına sahip bir Knoop uç ile donatılmış Buehler Micromet 2001 mikrosertlik test cihazı (Buehler Ltd.) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerin güvenilirliğini sağlamak amacıyla, her bir numune üzerinde beş farklı noktadan sertlik ölçümü alınmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır. Sertlik ölçme cihazı Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8. Mikro sertlik cihazı (Buehler Micromet 2001)

3.4.2. Aşınma testleri

TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların oda sıcaklığı aşınma testleri, Bruker-UMT (Bruker universal mechanical tester) aşınma cihazı (Şekil 3.9) kullanılarak reciprocating (ileri-geri) aşınma test yöntemi ile yapılmıştır. Aşınma testleri üç kez tekrarlanmış olup, benzer sonuçlar elde edilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen veriler Viewer programıyla işlenerek sürtünme katsayısı grafikleri elde edilmiştir.

$$\text{Aşınma Oranı (mm}^3\text{/N}\cdot\text{m)} = \frac{\text{Aşındırılan Hacim (mm}^3\text{)}}{\text{Uygulanan Yük(N)} \cdot \text{Aşınma Mesafesi(m)}} \quad (3.1)$$



Şekil 3.9. Bruker-UMT aşınma test cihazı

Aşınma deneyinde kullandığımız parametreler Çizelge 3.4’ de verilmiştir. Aşınma testleri 2 N yük ve 1200 saniye yükleme süresi ile birlikte Al₂O₃ (alümina) top kullanarak yapılmıştır.

Çizelge 3.4. Aşınma test parametreleri.

Parametreler	Değerler
Test türü	Lineer (İleri-Geri)
Ortam	Atmosfer Ortamı
Uygulanan yük (N)	2
Aşınma süresi (sn)	1200
Aşınma Hızı (mm/sn)	5
Aşınma Yolu (mm)	5
Sıcaklık (°C)	23±2
Karşı bilye malzemesi	Al ₂ O ₃
Karşı bilye çapı (mm)	5
Nem	%45
Aşındırma mesafesi (m)	12

3.4.3. 3D profilometre analizleri

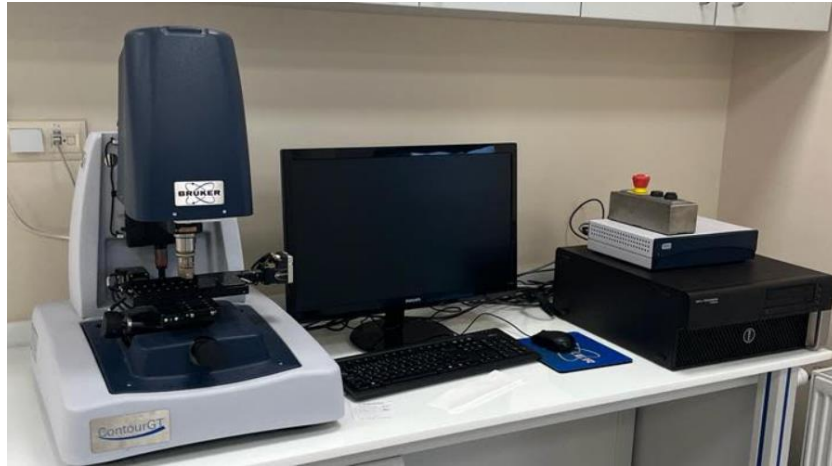
Aşınma testleri sonrası filmlerin aşınma izlerinin tespiti, sürtünme katsayısının belirlenmesi ve aşınma hacimlerinin hesaplanması için Şekil 3.10’da verilen Bruker Contour-GT 3D profilometre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.10. 3D profilometre cihazı

3.5. Adezyon Analizleri

TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların adezyon özelliklerini belirlemek için çizik testleri uygulanmıştır. Atatürk Üniversitesi bünyesinde bulunan CSM Instruments tarafından üretilen Revetest çizik test cihazı (Şekil 3.11) kullanılmıştır.



Şekil 3.11. Revetest çizik ve multi-pass çizik test cihazı

Çizik testi sırasında, TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarına artan yük modunda 0-100 N aralığında yük uygulanmış ve Rockwell-C ucu (120° tepe

3. MATERYAL ve YÖNTEM

açılı, 200 μm uç yarıçaplı) kullanılarak 10 mm boyunca çizik oluşturulmuştur. Yükleme hızı 100 N/dk. olacak şekilde ayarlanmış ve filmin taban malzemeden ayrıldığı kritik yük (L_c) değerleri belirlenmiştir.



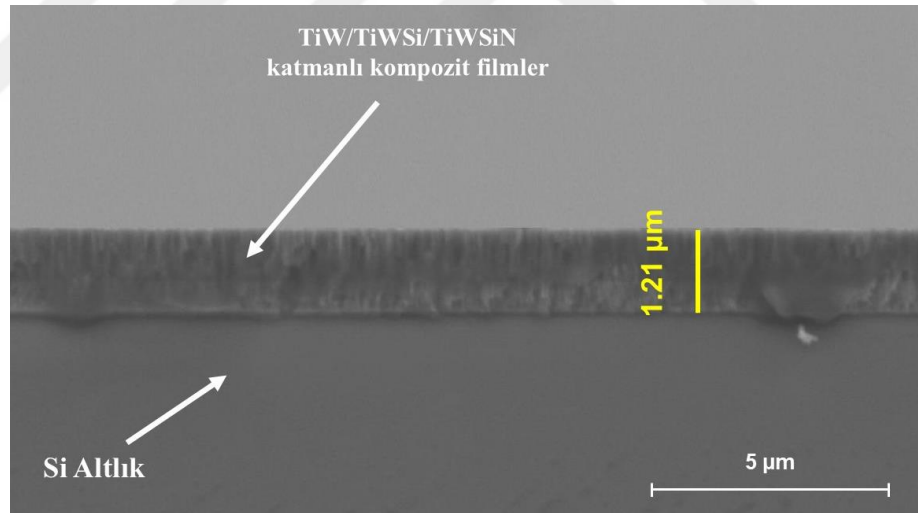
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Yapısal Özellikler

4.1.1. SEM analizleri

Magnetron sıçratma yöntemi ile AISI 52100 taban malzemeler üzerine büyütülen TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların mikro yapısal özellikleri ve film kalınlıklarını incelemek için SEM cihazı kullanılmıştır.

Si altlık üzerine biriktirilen TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalara ait SEM kesit görüntüsü Şekil 4.1.'de sunulmuştur. Yapılan ölçümler sonucunda film kalınlığı 1,21 μm olarak belirlenmiştir. Yapısal analizler, filmin yoğun ve sütunlu bir yapı sergilediğini ortaya koymuştur. Bu da magnetron sıçratma yönteminin iyi bir özelliği olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 4.1. SEM kesit görüntüsü

4.1.2. EDS analizleri

EDS analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.1. incelendiğinde, ısıtıl işlem uygulanan TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarda Ti, Si, N ve W elementlerinin atomik oranlarında belirgin bir azalma gözlemlenmiştir.

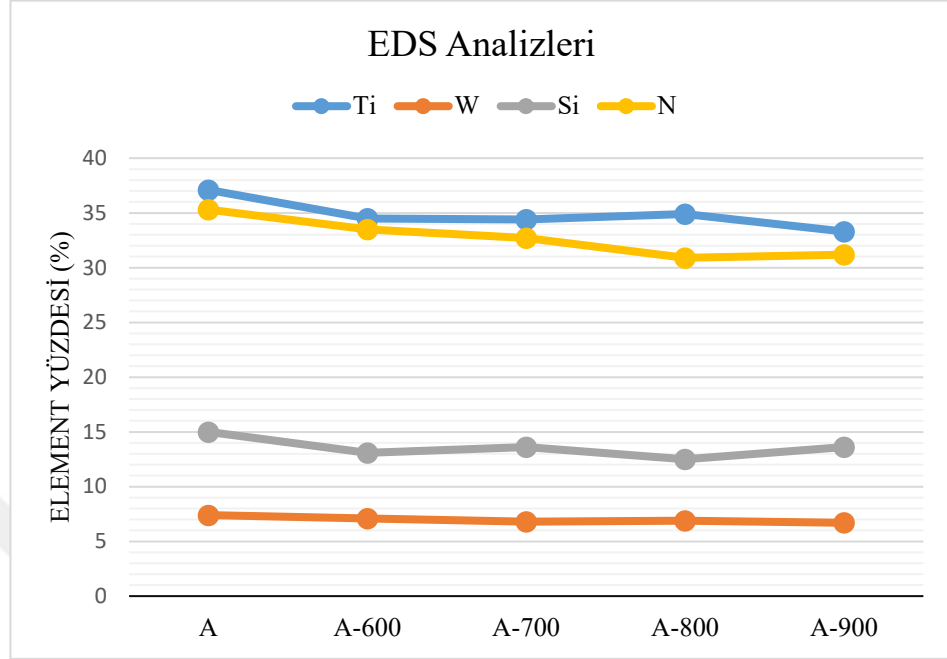
Çizelge 4.1. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların % atomik oranları

	Elementlerin Atomik Oranları (%)				
	Ti	W	Si	N	O
A (Isıl işlem görmemiş)	37,1	7,4	15,0	35,3	5,2
A-600 (600 °C)	34,5	7,1	13,1	33,5	11,8
A-700 (700 °C)	34,4	6,8	13,6	32,7	12,5
A-800 (800 °C)	34,9	6,9	12,5	30,9	14,8
A-900 (900 °C)	33,3	6,7	13,6	31,2	16,2

Wen Hu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da benzer şekilde, elde edilen filmlerde hedef ve kaplama arasında elementel sapmaların görüldüğünü belirtmiştir. Bu sapmaların, gaz saçılması, yeniden püskürtme ve farklı iyonlaşma oranları gibi nedenlerle oluştuğu ifade edilmiştir. Özellikle ağır kütleli W iyonlarının, Si atomlarının yeniden püskürtülmesini kolaylaştırarak filmdeki Si oranında azalmaya neden olduğu belirtilmiştir. Bu bulgular, elde edilen filmlerde gözlemlenen bileşim değişimlerinin hem biriktirme parametrelerinden hem de uygulanan ısıtma koşullarından etkilendiğini ortaya koymaktadır. (Hu et al. 2023).

Isıl işlem sıcaklığı arttıkça filmdeki oksijen içeriğinde ise belirgin bir artış gözlemlenmiştir (%5,2'den %16,2'ye). Oksijenin bu artışı, kaplama sırasında hedef malzemelerden eser miktarda geçmiş olabileceği veya atmosferle temas sonucu ince bir oksit tabakası oluşturmuş olabileceği düşünülmektedir. Sonuçlar, daha yüksek ısıtma işlem sıcaklıklarında oksijen içeriğinin arttığını göstermektedir. Ee ve arkadaşlarının analizleri de benzer şekilde, 550°C ve altındaki ısıtma sıcaklıklarında Ti-Si-N-O bileşenlerinin varlığını doğrulamıştır. Çalışmada tespit edilen oksijenin, filmlerin vakum ortamından çıkarıldıktan sonra atmosferik koşullara maruz kalmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu bulgular, elde edilen sonuçlarla tutarlılık göstermektedir: Artan ısıtma işlem sıcaklıklarıyla film yüzeyindeki oksijen içeriğinin yükselmesi (%5,2'den %16,2'ye), hem hedef malzemelerden gelen eser oksijenin difüzyonu hem de yüksek sıcaklıkta yüzeyde oluşan oksitlenme ile açıklanabilir. Dolayısıyla, her iki çalışma da ince filmlerdeki

oksijen varlığının kaçınılmaz olduğunu ve sıcaklıkla ilişkili yüzey reaktivitesinin bu artışta kritik bir rol oynadığını desteklemektedir. (Ee et al. 2006)



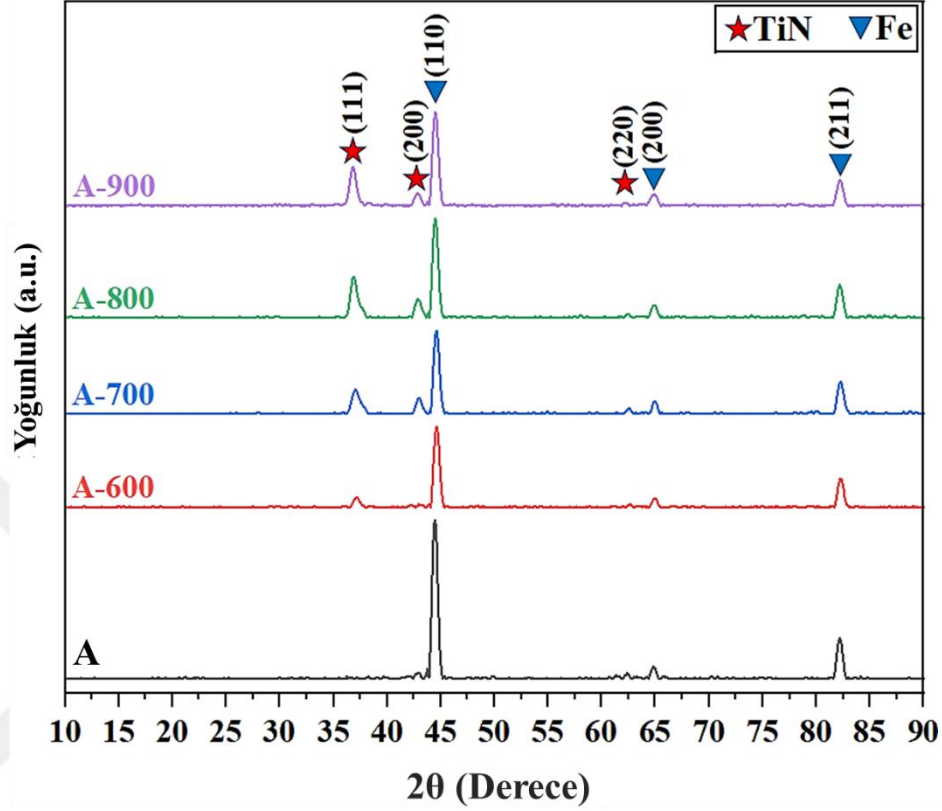
Şekil 4.2. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların ısıt işlem öncesi ve sonrası EDS sonuçları

4.1.3. XRD analizleri

AISI 52100 taban malzeme üzerine büyütülen TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarının kristal yapıya dönüştürmek amacıyla numunelere 600, 700, 800 ve 900°C de ısıt işlem uygulanmıştır. Isıt işlem sonrasında kaplamaların kristal yapısını analiz etmek için XRD analizleri yapılmıştır.

Şekil 4.3.'te ki, AISI 52100 çeliği üzerine biriktirilen TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların farklı sıcaklıklarda ısıt işlem uygulandıktan sonraki XRD grafikleri incelendiğinde; tüm filmlerde (110), (200) ve (211) düzlemlerinde taban malzemeden kaynaklanan Fe pikleri tespit edilmiştir. Benzer şekilde, Yılmaz ve arkadaşları, tarafından yapılan çalışmada da, D2 takım çeliği üzerine biriktirilen TiAlNiVN HEA filmlerinin XRD analizlerinde, taban malzemeye ait Fe piklerinin (110), (200) ve (211) düzlemlerinde gözlemlendiği bildirilmiştir (Yılmaz vd. 2024). Ayrıca, Cicek ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada da, 52100 çeliği üzerine kaplanan TiSiN filmlerinin XRD desenlerinde yaklaşık 44,5° ve 82,5° açılarında taban

malzemeden kaynaklanan Fe piklerinin gözlemlendiği ifade edilmiştir (Cicek vd. 2023). Bu bulgular, kullanılan çelik esaslı taban malzemelerin XRD desenlerinde Fe piklerinin sıklıkla karşılaşılan bir özellik olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.3. AISI 52100 çelik üzerine büyütülen TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların XRD grafiği

Biriktirilen film, büyük ölçüde amorf bir yapı göstermiştir. Ancak ısıtılma sonrasında, 2θ değerleri yaklaşık olarak $36,5^\circ$, $42,6^\circ$ ve $61,9^\circ$ olan üç belirgin kırınım tepesi ortaya çıkmıştır. Bu tepeler, kübik B1 NaCl tipi TiN fazına ait olup sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemleriyle ilişkilidir. Benzer şekilde, Peng ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, TiN kaplamada kübik B1 NaCl tipi yapıya ait (111), (200) ve (220) düzlemlerini temsil eden üç belirgin kırınım piki gözlemlenmiştir (Peng et al. 2020). Özellikle, TiN (200) fazı 700°C 'ye kadar amorf yapısını korumuş, ancak daha yüksek tavlama sıcaklıklarında daha belirgin hâle gelmiştir. Buna karşılık, TiN (111) fazı, ısıtılma işlem sıcaklığı arttıkça daha yoğun bir kristal yapı sergilemiştir. Ayrıca, XRD desenlerinde silisyum nitrür veya titanyum silisit kristal fazlarına ait herhangi bir kırınım tepesine rastlanmamıştır. Bu durum, Si'nin ya amorf bir fazda bulunduğunu ya da TiN katı çözeltisinin bir parçası olarak yer aldığını göstermektedir. He ve arkadaşları

tarafından yapılan çalışmada da benzer şekilde, TiN filmlerine Si katkısı ile gözlemlenen sertlik artışının α -Si₃N₄ fazının oluşumuyla değil, XRD ve TEM analizleriyle gösterildiği üzere Si atomlarının katı çözelti sertleşmesi yoluyla yapıya dahil olmasıyla gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu durum, Si katkısının amorf bir fazda ya da TiN örgüsü içinde çözünmüş hâlde yer aldığını desteklemektedir (He et al. 1996).

Ti-Si-N esaslı kaplamalarda, Si atomlarının Ti atomlarına göre iyonlaşmasının daha zor olması nedeniyle, Si₃N₄ fazının çekirdeklenmesi ve büyümesi TiN'e kıyasla daha yavaş gerçekleşmektedir. TiN fazı çekirdeklenip büyürken, Si₃N₄ fazı TiN'in arayüzünde oluşur ve bu durum TiN kristallerinin büyümesini sınırlar. Ayrıca, amorf Si₃N₄ fazının oluşumu, TiN kristallerinin tercihli yönelimini değiştirerek tane boyutunun azalmasına katkı sağlar. Yang ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada çok katmanlı arayüzlerin ve amorf Si₃N₄ fazının çatlak ilerlemesini sınırlandırarak kaplamaların kırılma tokluğunu önemli ölçüde artırdığını belirtmişlerdir. Özellikle, amorf Si₃N₄ yapısının varlığı sayesinde H^3/E^2 (H: Sertlik (GPa), E: Elastisite Modülü (GPa)) oranının belirgin biçimde yükseldiği ve bu durumun, metal/seramik esaslı kaplamalarda nano yapı tasarımının mekanik dayanımı artırmada etkili bir yaklaşım olduğunu ortaya koyduğu ifade edilmiştir (Yang et al. 2025). Duan ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, TiSiN film oluşumu sırasında Si₃N₄ fazının TiN'in arayüzünde gelişerek kristal büyümesini sınırladığını, bu durumun film yapısını incelttiğini ve yüzey pürüzlülüğünü etkilediğini belirtmişlerdir (Duan et al. 2020).

TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarda gözlemlenen TiN tepelerinin geniş ve düşük yoğunluklu olması, filmlerin ince taneli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, filmlerde baskın olarak gözlemlenen TiN (111) ve (200) fazlarının ortalama tane boyutunu hesaplamak için Scherrer formülü kullanılmıştır ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.'de sunulmuştur.

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cdot \cos\theta} \quad (4.1)$$

Denklem 4.1'de, β ortalama tane boyutunu, K şekil faktörünü (0,94), λ X-ışını dalga boyunu (Cu K α ışınımı için 0,15405 nm; bakır anodundan elde edilen, yaygın

kullanılan bir X-ışını türüdür), t maksimum yoğunluğun yarı yüksekliğinde düzeltilmiş tepe genişliğini (radyan) ve θ ise Bragg açısını temsil etmektedir.

Çizelge 4.2. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların tane boyutu

	Tane Boyutu			
	A-600	A-700	A-800	A-900
TiN (111)	12,6	9,8	11,9	12,5
TiN (200)	-	13,6	12,8	12,6

Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, Çizelge 4.3’de sunulmuştur. A ve A-700 filmleri 0,155 μm ile en düşük Ra değerini göstererek en pürüzsüz yüzeye sahipken, A-600 filminde bu değer 0,164 μm ’ye yükselmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda tavlanan A-800 ve A-900 filmlerinde ise Ra değerleri sırasıyla 0,300 μm ve 0,284 μm olarak artmış, böylece ısıtma işlem sıcaklığının yüzey pürüzlülüğünü belirgin şekilde artırdığı görülmüştür.

Çizelge 4.3. Yüzey pürüzlülüğü (Ra, μm) değerleri

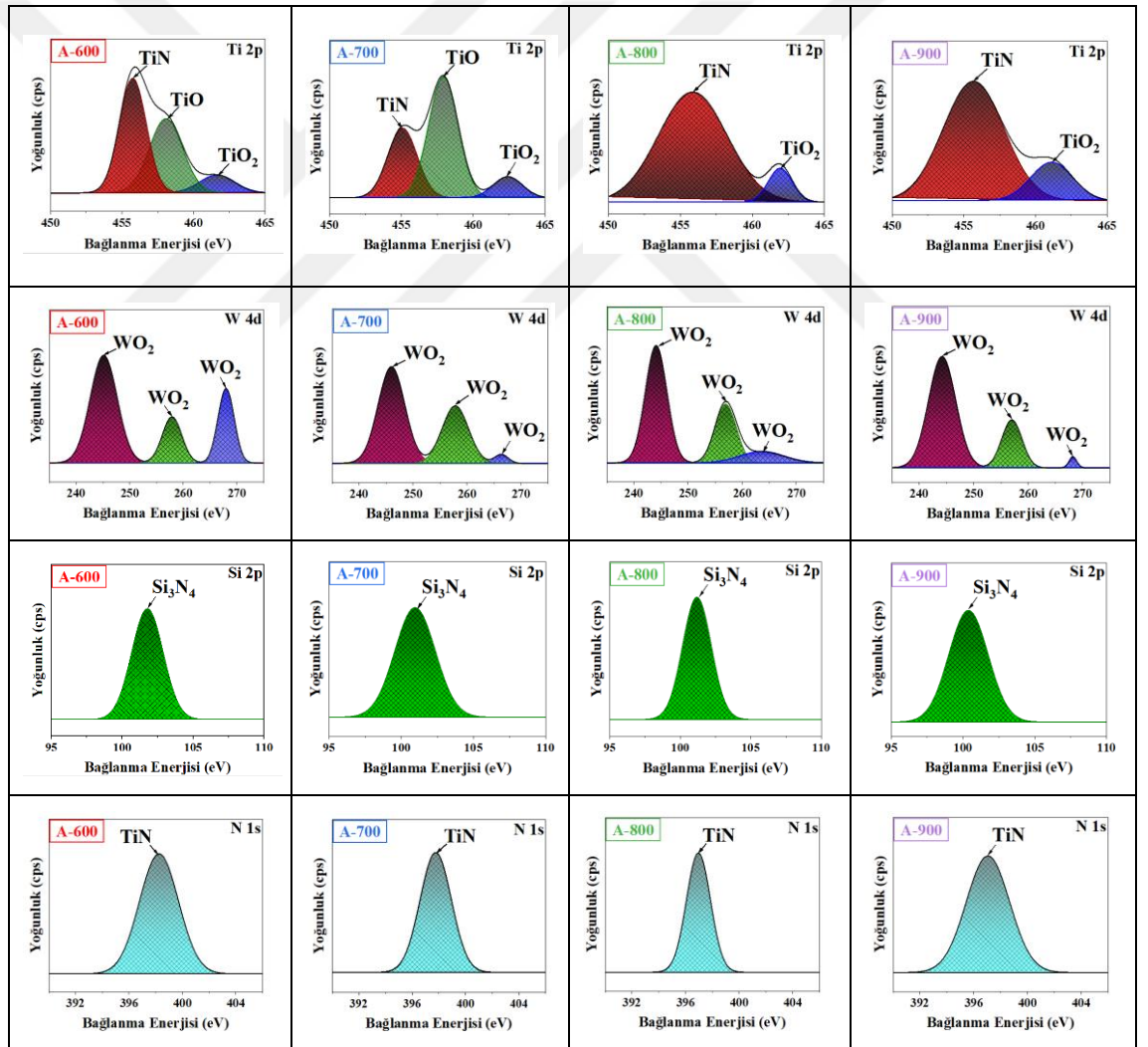
Kaplamalar	Yüzey Pürüzlülüğü(Ra, μm)
A	0,15
A-600	0,16
A-700	0,15
A-800	0,30
A-900	0,28

4.1.4 XPS analizleri

Şekil 4.4.’te, A-600, A-700, A-800 ve A-900 filmlerine ait Ti 2p, W 4d, Si 2p ve N 1s XPS spektrumları sunulmuştur. Tüm filmlerin Ti 2p spektrumlarında, 455,1–455,7 eV aralığındaki bağlanma enerjileri (BE) ile TiN oluşumu tespit edilmiştir. Özellikle 455,0 eV civarındaki baskın pikler, yüzeyde biriken karbon tabakası yerine malzemenin temel elektron enerji seviyesi veya boşluk enerjisi referansı gibi doğrulanmış yöntemlerle ölçümlerin yapıldığını göstermektedir (Greczynski et al. 2020). Bu tutarlılık, kimyasal bağ durumlarının doğru tanımlanmasında enerji ölçeği kalibrasyonunun kritik önemini vurgulamaktadır. A-600 ve A-700 filmleri için sırasıyla 458,1 eV ve 457,9 eV enerji değerlerinde TiO₂’ya ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Bu bulgular, ısıtma işlem sonrası artan oksijen içeriğine bağlı olarak film yüzeyinde TiO ve TiO₂ fazlarının oluştuğunu rapor eden Melik ve arkadaşlarının çalışmasıyla da

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

örtüşmektedir. Söz konusu çalışmada, XPS analizleri sonucunda D-750 filminde TiO, D-800 ve üzeri sıcaklıklarda ise TiO₂ fazlarının geliştiği belirtilmiştir. Melik ve arkadaşlarının, bu faz dönüşümünün, artan oksijen miktarının bir sonucu olduğunu ifade etmişlerdir (Melik vd. 2024). İlaveten, tüm filmlerin Ti 2p spektrumlarında, 461,5–462,1 eV bağlanma enerjisi aralığında TiO₂ (titanyum dioksit) oluşumları gözlemlenmiştir. Ren ve arkadaşlarının çalışmasında, benzer şekilde hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO₂ örneklerinin Ti 2p spektrumu 454–465 eV arasında kaydedilmiş ve özellikle Ti 2p_{1/2} pikinin 463,2 eV’den 462,4 eV’ye kaymasıyla yüzeyde kısmi Ti³⁺ oluşumu ve oksitleşme gösterilmiştir. Bu durum, bizim gözlemlediğimiz 461,5–462,1 eV aralığındaki TiO₂ pikiyle örtüşmektedir (Ren et al. 2015).



Şekil 4.4. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarının Ti 2p, W 4d, Si 2p ve N 1s XPS spektrumları

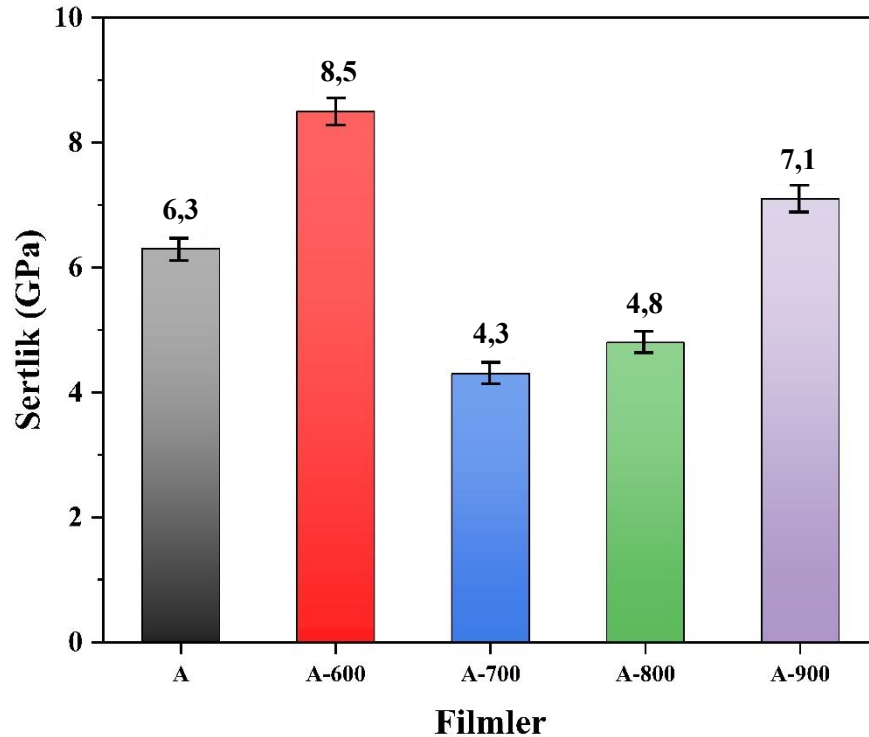
A-800 ve A-900 filmlerinde, yüksek tavlama sıcaklıkları nedeniyle yapıdaki oksijen içeriğinin artması sonucunda, TiO'nun tamamen TiO₂'ye dönüştüğü sonucuna varılabilir. Bu durum, Hierro-Oliva ve arkadaşlarının UHV koşullarında Ti₆Al₄V yüzeyinin XPS ile izlenmesi sonucunda da doğrulanmıştır; başlangıçta TiO ve Ti₂O₃ fazları hâkimken, oksidasyon ilerledikçe TiO piki kaybolup TiO₂ piki baskın hale gelmiştir (Hierro-Oliva vd. 2014).

W 4d spektrumlarının analizi, tüm örneklerde tungsten dioksitin (WO₂) üç farklı bağlanma enerjisi (BE) değerinde bulunduğunu göstermiştir. Yang ve arkadaşları, NiW/SiO₂ katalizörlerinde W⁵⁺ ve W⁴⁺ türlerine karşılık gelen 252 eV ve 263 eV piki tespit etmiş (Yang et.al 2021). Benzer şekilde Terohid ve arkadaşları da WO₃ nanoliflerinde W⁶⁺, W⁵⁺ ve W⁴⁺ türlerinin sırasıyla yaklaşık olarak 252 eV, 263 eV ve 35,8 eV'de karakteristik kaymalarla ortaya çıktığını bildirmiştir. Bu çalışmalar, farklı oksidasyon durumlarındaki tungsten türlerinin bir arada bulunabileceğini göstermektedir (Terohid et.al 2018) Si 2p spektrumlarının analizi, tüm numunelerde 101–101,6 eV aralığında yalnızca Si₃N₄'a karşılık gelen pikler ortaya çıkarmıştır. N 1s spektrumları ise 397,2–398 eV aralığında TiN pikleri sergilemiştir.

4.2. Mekanik Özellikler

TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların sertlik değerleri Şekil 4.5.'te sunulmuştur. Kaplanan filmin sertliği $6,3 \pm 0,3$ GPa olarak ölçülmüştür. Sertlik değerlerinde, ısıtılmanın artan etkisine bağlı olarak değişimler gözlemlenmiştir. A-600 numaralı film, $8,5 \pm 0,4$ GPa ile en yüksek sertlik değerini göstermiştir. Buna karşılık, A-700 ve A-800 filmlerinin sertlik değerlerinde yaklaşık %50–56 oranında azalma meydana gelmiştir. A-900 filmi ise A-600'den sonra $7,1 \pm 0,4$ GPa ile ikinci en yüksek sertlik değerine sahip olmuştur. A-600 filminin yapısında bulunan TiN (111) fazı, bu yüksek sertlik değerine katkı sağlamıştır. Literatürde yapılan benzer çalışmalar, NaCl yapılı TiN (111) ve TiN (200) fazlarının birlikte kristalleştiği filmlerde, TiN (111) fazının baskınlığının sertliği olumlu yönde etkilediğini, buna karşılık TiN (200) fazının ise sertliği düşüren bir etkiyle ilişkilendirildiğini bildirmiştir. Azushima ve arkadaşları, NaCl tipi TiN kristalinde (111) düzleminin (200) düzlemine göre daha yüksek yüzey enerjisine sahip olduğunu ve bu nedenle daha aktif bir yönelim gösterdiğini belirtmişlerdir.

Yaptıkları auger elektron spektroskopisi çalışmasında, (111) tercihli yönelime sahip TiN kaplamaların, (200) yönelime sahip olanlara kıyasla daha yüksek bir püskürtme hızına (yaklaşık 1,4 kat) sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu durum, (111) düzlemindeki atomların kafesten ayrılmasının daha kolay olduğunu ve böylece yüzeye daha kolay bağlanarak oksit tabakası oluşturma eğiliminde olduklarını göstermektedir. Bu bulgular, TiN (111) fazının yapısal olarak daha aktif ve uygulama açısından daha işlevsel bir yönelim olabileceğini ortaya koyarak, bu fazın hâkim olduğu filmlerde gözlemlenen yüksek sertlik değerlerini dolaylı olarak desteklemektedir (Azushima et al. 2008). Bai ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, taban malzeme sıcaklığının artmasına bağlı olarak sertlik değerlerinde belirgin bir artış gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Bu artışın, TiN(111) düzlemine ait tercihli kristal yönelimin baskın hale gelmesiyle ya da katmanlar arası elastik modül farkı ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Özellikle 200°C ile 300°C arasında sertlikteki hızlı artışın, TiN(111) yöneliminin hâkim olmasından kaynaklandığı bildirilmiştir. Bu durum, çok katmanlı yapılarda modül farkına dayalı mekanizma çerçevesinde yaklaşık 3 GPa’lık bir sertlik artışı sağlayabilmektedir (Bai et al. 2012).



Şekil 4.5. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların sertlik değerleri

Ek olarak, uygulanan yük altında, NaCl yapılı nitrür kaplamalarda (111) ve (200) düzlemleri için Schmid faktörlerinin sırasıyla 0 ve 0,5 olduğu bilinmektedir. (111)

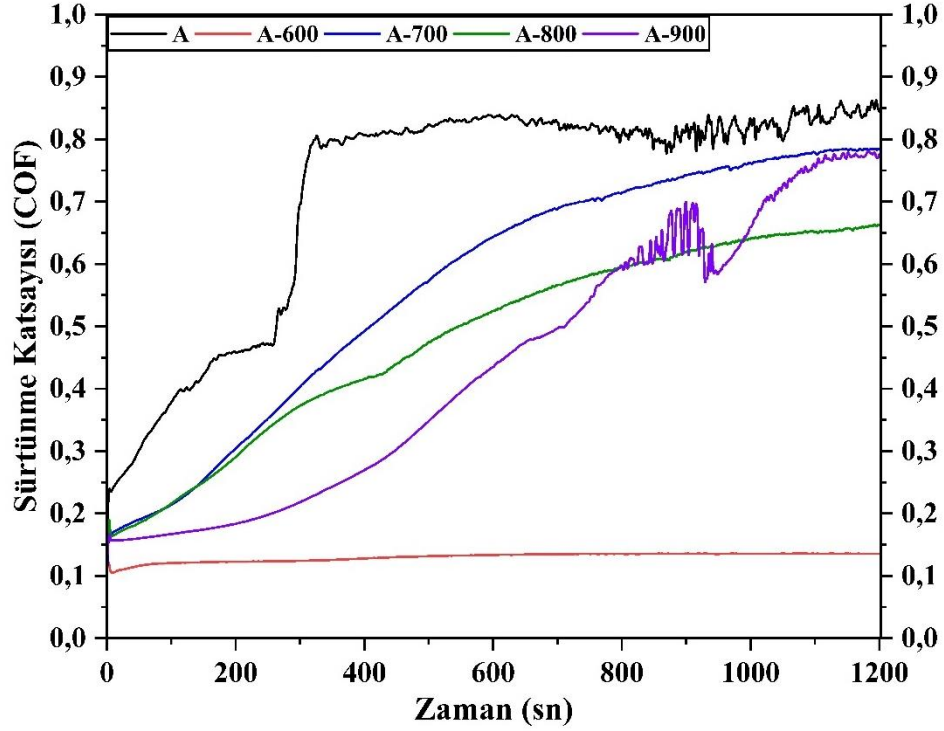
düzleminin (200) düzlemine göre daha düşük Schmid faktörüne sahip olması, bu yönelimde dislokasyon hareketinin engellenmesine ve dolayısıyla malzemede daha yüksek sertlik değerleri elde edilmesine katkı sağlar. Qi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, NaCl kristal yapısına sahip nitrür kaplamalarda, uygulanan yük altında (111), (220) ve (200) düzlemleri için sırasıyla 0 - 0,25 ve 0,5 Schmid faktörlerinin hesaplandığı bildirilmiştir. Bu bağlamda, en düşük Schmid faktörüne sahip olan (111) düzleminin, plastik deformasyona karşı daha dirençli olduğu ve bu nedenle diğer düzlemlere kıyasla daha yüksek sertlik gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca, geometrik sertleştirme etkisi çerçevesinde, (111) düzlemine ait doku katsayısının artmasıyla birlikte sertlikte de artış beklendiği ifade edilmiştir (Qi et al. 2011).

Tane boyutu hesaplamalarına dayanarak sertlik değerlendirmesi yapmak her zaman sağlıklı sonuçlar vermeyebilir. Çünkü sertlik yalnızca tane boyutu ile değil, aynı zamanda yapıdaki diğer mikro yapısal faktörlerle de ilişkilidir. Bununla birlikte, genel olarak sertlik artışı, tane boyutunun küçülmesine bağlanmaktadır. Bu durum, Hall–Petch etkisi olarak bilinen mekanizmayla açıklanır; yapıdaki tane sınırı sayısının artması, dislokasyon hareketlerini zorlaştırarak malzemenin sertliğini artırır. Özellikle güçlü arayüzlere sahip kararlı nanoyapıların oluşumu, bu mekanizmayı daha da belirginleştirerek kaplamaların yüksek sertlik göstermesine katkı sağlar. (Miletić et al. 2014). Ancak bu ilişki, tane boyutunun yaklaşık 16 nm’den büyük olduğu durumlarda geçerliliğini korur. Daha küçük tanelerde dislokasyon hareketi sınırlanır ve deformasyon büyük ölçüde tane sınırı kayması yoluyla gerçekleşir. Bu durumun, sertliğin azalmasına neden olduğu öne sürülmektedir. Sanders ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, tane boyutu <10 nm ile >100 nm arasında değişen 30’dan fazla nanokristalin bakır numunesi üzerinde yapılan sertlik ölçümleri, Hall–Petch ilişkisiyle genel bir uyum göstermiştir. Ancak yaklaşık 16 nm’ye ulaşıldığında bu ilişki zayıflamış ve sertlikte bir doygunluk gözlemlenmiştir. Araştırmacılar, bu durumun deformasyon mekanizmasında bir değişikliğe işaret ettiğini veya küçük tane boyutlarına ulaşmak için uygulanan işlem farklılıklarından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde, tane boyutunun belirli bir eşik değerinin altına düşmesi durumunda dislokasyon hareketinin kısıtlandığı ve deformasyonun ağırlıklı olarak tane sınırı kayması yoluyla gerçekleştiği, dolayısıyla sertlikte azalmaya yol açabileceği anlaşılmaktadır (Sanders et al. 1997).

Ayrıca hem döküm malzemelerde hem de ince filmlerde SiN_x ara yüzeylerinin tane sınırı kaymasını baskıladığı ve böylece sertliğin artırılmasına katkı sağladığı tespit edilmiştir. Bu durumu destekleyen çalışmalar, TiN ve SiN_x katmanlarından oluşan nanoyapılı çok katmanlı filmlerde belirgin sertlik artışları olduğunu göstermektedir. Söderberg ve arkadaşları, SiN_x ara katman kalınlığının 0,3 nm ve TiN kalınlığının 4,5 nm olduğu sistemlerde yaklaşık 33 GPa'la ulaşan maksimum sertlik değerleri elde etmişlerdir (Söderberg et al. 2006). Benzer şekilde, Chen ve arkadaşları da TiN kalınlığı 2 nm ve SiN_x kalınlığı 0,5 nm olan örneklerde 45 GPa'yı aşan sertlik değerleri rapor etmişlerdir (Chen et al. 2001). Her iki çalışmada da, SiN_x ara yüzeylerinin TiN tabakası üzerinde düzenli ve uyumlu bir şekilde büyüme gösterdiği, bunun da sertlik artışında önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Bu bulgular, TiN_x ve SiN_x ara yüzeylerinin tane sınırı kaymasını baskılayarak sertliğin artırılmasına katkı sağladığını gösteren diğer çalışmaları desteklemektedir. Veprek ve arkadaşları, nc-TiN/a- Si_3N_4 /TiSi₂ sistemlerinde oksijenin etkisini minimuma indiren titanyum-silisit (TiSi₂) gibi metal-silisyum bileşiklerinden oluşan fazın, ultra sertlik değerlerinin elde edilmesinde önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. (Veprek et al. 2007).

4.3. Tribolojik Özellikler

TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalara ait tribolojik test sonuçlarından elde edilen sürtünme katsayısı (COF) grafikleri Şekil 4.6.'da verilmiştir. A filmde, karşı bilye malzemesi ile film birbirine uyum sağladıktan sonra COF değeri yaklaşık 300. saniyede kararlı bir seyir izlemeye başlamış ve ortalama en yüksek değeri olan 0,72'ye ulaşmıştır. A-700, A-800 ve A-900 filmlerine ait COF değerleri ise 0,44 ile 0,57 arasında değişmiştir. Buna karşılık, A-600 filmine ait COF grafiği yaklaşık 100. saniyeden sonra belirgin şekilde kararlı bir seyir izlemiş ve 0,13 seviyesine ulaşmıştır. Azushima ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, birlikte büyüyen TiN (111) ve TiN (200) fazlarına sahip ince filmlerin tribolojik performansı araştırılmıştır. Bu çalışmada, tercihli tane yönelimi TiN (200) olan filmlerin daha yüksek COF değerleri sergilediği gözlemlenmiştir (Azushima et al. 2008). Bu bağlamda, ürettiğimiz A-600 filminin A-700, A-800 ve A-900 filmlerine kıyasla daha düşük COF değeri göstermesi, film yapısının TiN (111) tercihli tane yönelimini desteklemesine bağlanabilir.



Şekil 4.6. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların sürtünme katsayısı (COF) grafikleri

Şekil 4.7’de TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalara ait aşınma izlerinin tribolojik test sonuçları ile birlikte bu izlerden elde edilen EDS analiz bulguları sunulmuştur. A filmi ile A-900 filmine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, aşınma izi genişliklerinin sırasıyla 178,3 μm ve 168,1 μm ile en yüksek değerlere ulaştığı görülmüştür. Ayrıca bu filmlerde gözlemlenen aşınma kalıntıları, aşındırıcı (abraziv) aşınma mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir.

Aşınma izi profil analizleri sonucunda, A filminin tamamen aşındığı, A-900 filminin ise kaplamadan önemli ölçüde ayrılma (delaminasyon) gösterdiği belirlenmiştir. Bu gözlemleri destekler biçimde, ilgili bölgelerden alınan EDS analizlerinde tabana ait Fe elementinin tespit edilmesi, film-tabaka bütünlüğünün bozulduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, aşınma izlerinde Al elementi bulunmaması, karşı bilye malzemesi olan Al_2O_3 ’ten filme herhangi bir malzeme transferi gerçekleşmediğini ortaya koymaktadır.

A-700 ve A-800 filmlerine ait aşınma izi görüntülerinde ise, aşınma oluklarının oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durum, aşınma sırasında ortaya çıkan parçacıkların etkisiyle üçüncü-cisim abrasiv aşınma mekanizmasının devreye girmesinden kaynaklanmış

olabilir. Özellikle A-800 filminin aşınma izlerinde çatlaklar, tabakadan ayrılmalar ve çukurcuk oluşumları (pitting) gözlenmiştir. Bu kusurların bulunduğu bölgelerden elde edilen EDS analizlerinde, az miktarda Fe elementinin saptanması, A-800 filminin yapısal bütünlüğünün zayıflamaya başladığını göstermektedir.

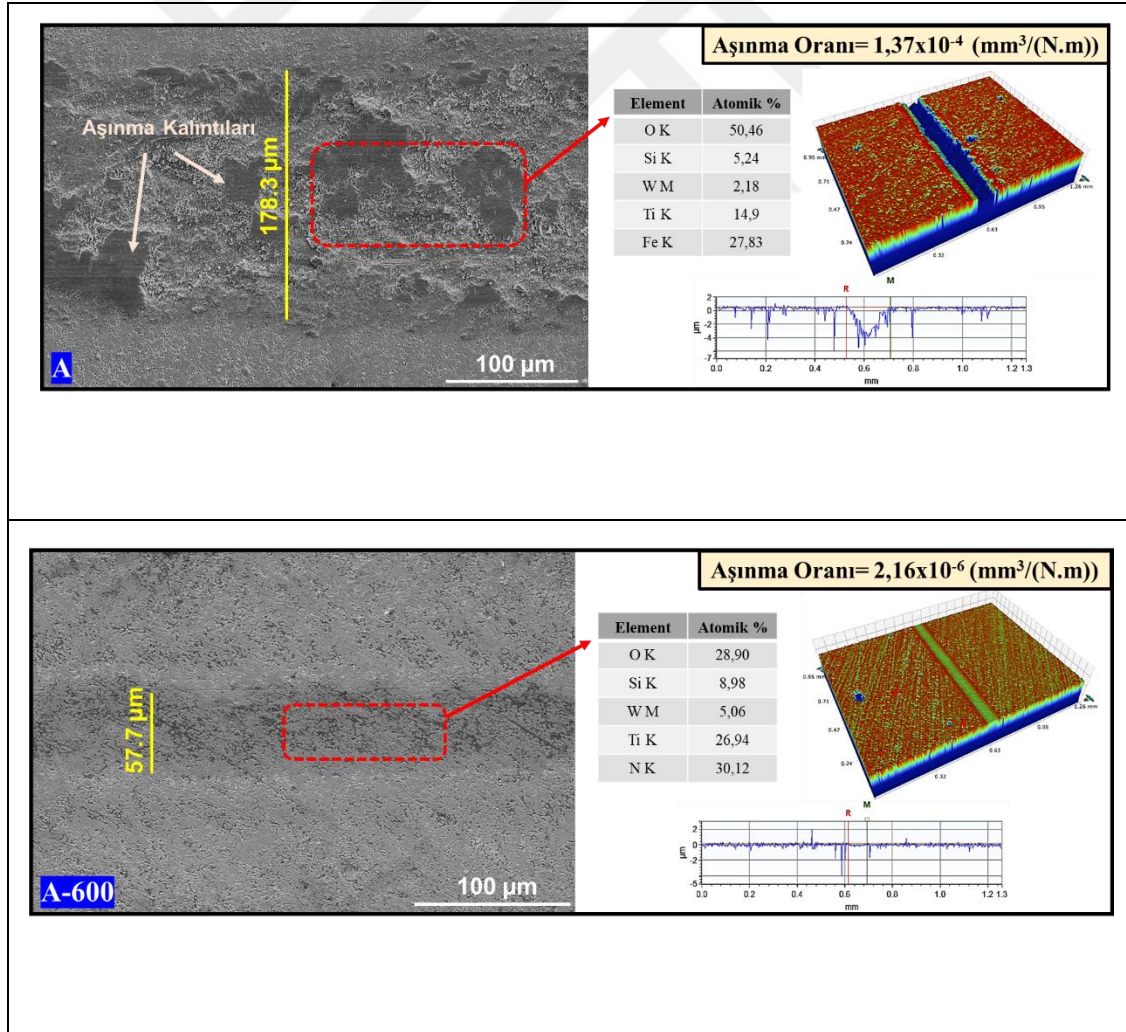
A-600 filmine ait aşınma izlerinin değerlendirilmesi sonucunda, iz genişliğinin 57,7 μm ile en düşük değere sahip olduğu belirlenmiştir. Hem SEM hem de üç boyutlu yüzey görüntüleri, bu filmde herhangi bir yüzey kusuru bulunmadığını ortaya koymuştur. Aşınma izi düzgün bir profile sahip olup, elde edilen aşınma derinliği grafiğine göre 0,25 μm olan maksimum aşınma derinliği film kalınlığını geçmemektedir.

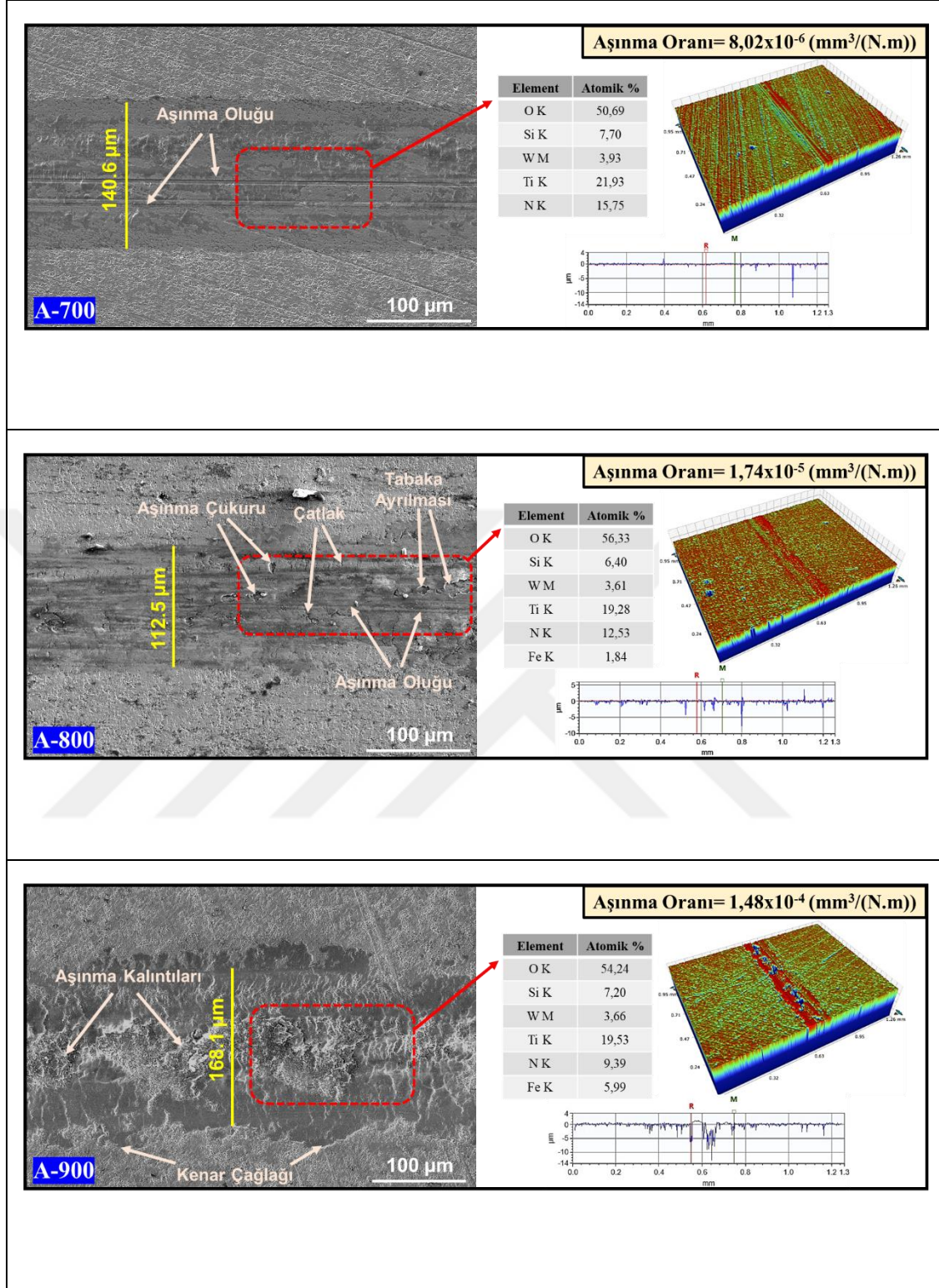
Aşınma oranları değerlendirildiğinde, A ve A-900 filmlerinin aşınma oranlarının $10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ seviyelerinde kaldığı belirlenmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalarda da TiN kaplamalarda aşınma izleri boyunca gözlenen açık renkli bölgelerin genellikle oksitlenmiş alanlara karşılık geldiği ve bu bölgelerin daha yumuşak yapıda olmaları nedeniyle daha yüksek aşınma oranlarına neden olabildiği bildirilmiştir (Hsu et al. 2014). Bu durum, özellikle yüksek sıcaklık veya yüksek sürtünmeli koşullar altında TiN tabakalarının oksitlenmeye eğilimli olduğunu ve bu nedenle tribolojik performanslarının olumsuz etkilenebileceğini göstermektedir. Bu bağlamda, TiN tabakasının üzerine Si_3N_4 benzeri amorf bir fazın dahil edilmesi, oksidasyona karşı daha dirençli bir yapı sunarak aşınma direncini artırabilir. A-600 filmine ait aşınma oranı belirgin bir düşüş göstererek $2,16 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ seviyesine ulaşmıştır. Aşınma izine ait EDS analizi, oksijen içeriğinin %28,9 ile en düşük seviyede olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, 600°C’de oluşan pasif oksit tabakasının yüzeyde koruyucu bir bariyer görevi üstlendiğini ve böylece aşınma direncini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. A-700 ve A-800 filmleri için aşınma oranları sırasıyla $8,02 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ve $1,74 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ olarak hesaplanmıştır. Aşınma izlerinin belirgin şekilde gözlemlenmesi, aşınma mekanizmasının değişmeye başladığını ve yüzeyde oksidasyonun ilerlediğini göstermektedir. 700°C’de, oluşan oksidasyon ürünleri aşınma mekanizmasına katkıda bulunurken yüzey bütünlüğü kısmen korunmuştur. Ancak 800°C’de aşırı oksidasyon, gevrek bir oksit tabakasının oluşmasına neden olmuş ve bu durum aşınma direncini olumsuz etkilemiştir. A-900 filminin aşınma oranı $1,48 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ seviyesine ulaşarak en yüksek değerlerden biri olmuştur. Aşınma izlerinde gözlemlenen gevrek

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

çizgiler ve kenar çatlakları, malzemenin aşırı oksidasyon nedeniyle mekanik bütünlüğünü kaybederek gevrek hale geldiğini göstermektedir. Bu sıcaklıkta oksidasyon, yapısal zayıflamaya yol açacak düzeyde ilerlemiş ve malzemenin aşınma direnci ciddi şekilde azalmıştır.

Sonuç olarak, 600°C’de gerçekleşen oksidasyonun aşınma direncini artırdığı belirlenmiştir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda (700°C ve üzeri), oluşan oksidasyon ürünlerinin gevrek hale gelmesi çatlak oluşumuna ve aşınma mekanizmasının bozulmasına yol açmış, bu da aşınma oranlarının artmasına neden olmuştur. Elde edilen bulgular, kaplama sonrası uygulanan ısıt işlemlerin TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların tribolojik performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini ortaya koymakla birlikte, en iyi sonuçların elde edilebilmesi için optimal ısıt işlem sıcaklığının dikkatli şekilde seçilmesinin kritik olduğunu göstermektedir.

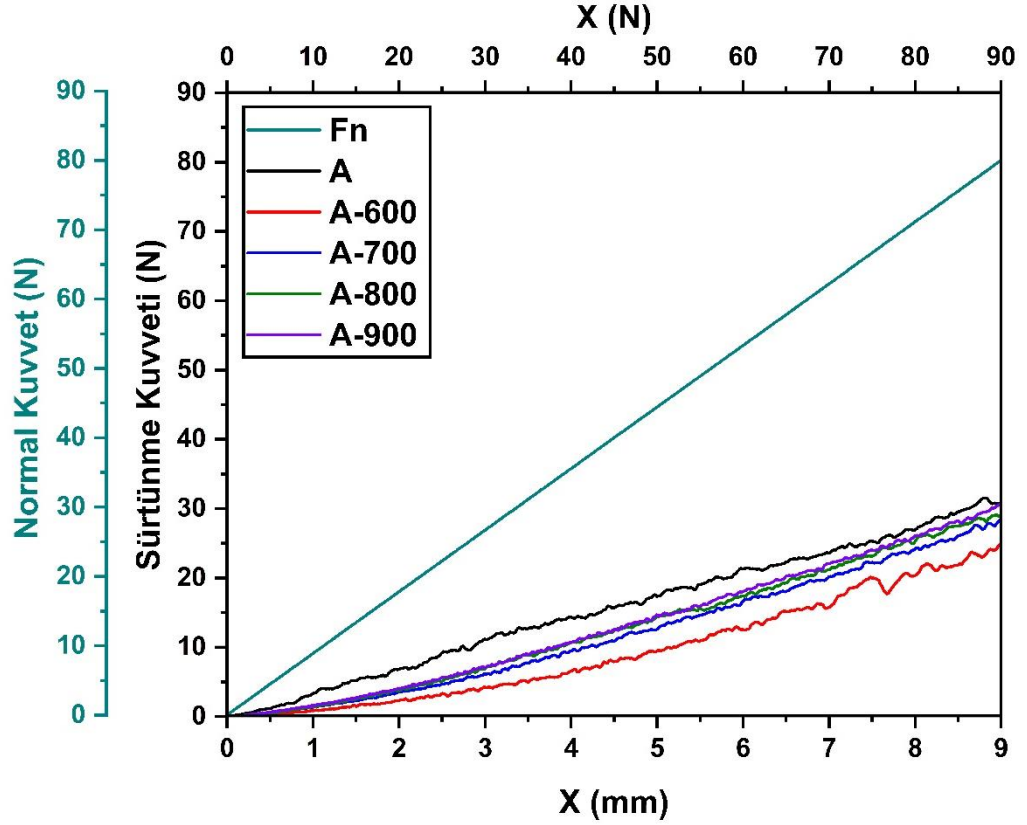




Şekil 4.7. TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların iz genişlik SEM ve 3D görüntüleri

Şekil 4.8.'de, ısıtıl işlem uygulanmamış ve ısıtıl işlem uygulanmış TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalara ait çizik testi grafiklerini sunulurken, Şekil 4.9.'da ise bu testler sonucunda oluşan çizik izlerinin optik mikroskop

görüntülerini göstermektedir. Çizik testi, artan mekanik yüklere karşı ince filmlerin yapışma dayanımını ve mekanik dayanıklılığını belirlemede önemli bir yöntemdir. Bu çalışmada test, çizik başına 10 mm uzunlukta olacak şekilde 10 N artan yükleme modunda gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların yapışma dayanımını değerlendirmek amacıyla genellikle kritik yük (L_c) değeri kullanılır; bu değer, tabaka ayrılması gibi ciddi hasarların başladığı noktayı ifade eder. Ancak, kaplama–taban sisteminin doğası gereği bu değer kesin olarak belirlenmesi her zaman mümkün olmayabilir. Yaklaşık 60 N’lik normal kuvvetin üzerinde yapışma (adezif) ve bütünlük (kohezif) türünde hasarlar meydana gelmesine rağmen, kaplamalar taban malzeme yüzeyine bağlı kalmaya devam etmiştir. Bu davranış, kaplama ile taban malzeme arasındaki mekanik zıtlığa bağlanabilir; çünkü taban malzemesi göreceli olarak daha yumuşak iken, kaplanmış film yüksek sertlik göstermektedir. Kaplama ve taban malzeme arasındaki bu mekanik fark, arayüzey kararlılığını artırarak yüksek uygulanan yüklere rağmen tamamen ayrılmayı engellemektedir. Benzer şekilde, Gülten ve arkadaşları, Nb ve V katkılı CrYN kaplamaların 150 N’ye kadar olan yüklemelerde yüzeyden tamamen ayrılmadan yapışmaya devam ettiğini ve yalnızca L_{c1} düzeyinde (40 N) ilk çatlak oluşumunun gözlemlendiğini bildirmiştir. Ayrıca, kaplama sertliğinin taban malzemeye kıyasla daha yüksek olmasının, arayüzeyde mekanik bütünlüğü koruyarak yapışmanın devamlılığını sağladığını belirtmişlerdir (Gülten vd. 2024).

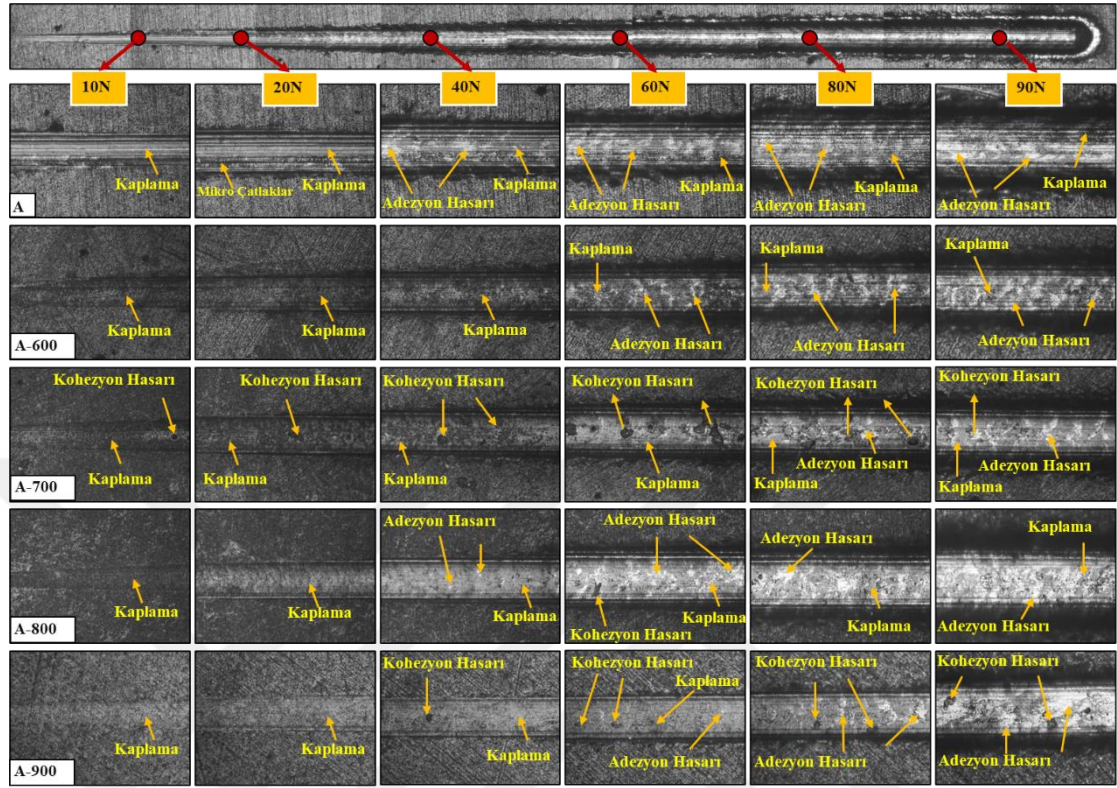


Şekil 4.8. Kaplama sonrası ısıl işlem görmemiş ve görmüş TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların çizik testi sonuçları

Kaplama sonrası işlem görmemiş TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarda, meydana gelen hasarlar mikro çatlaklarla birlikte gözlemlenmiş ve artan yüklerle birlikte gevrek kırılmaların başladığını ortaya koymuştur. Öte yandan, ısıl işlem uygulanmış TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarda herhangi bir mikro çatlığa rastlanmamış; bu durum, tavlama işlemi sonrasında tokluğun ve yapısal bütünlüğün arttığını göstermektedir. Ayrıca, 700°C ve 900°C'de işlem görmüş filmlerde hem adezif (yapışma kaynaklı) hem de kohezif (malzeme bütünlüğü içinden) hasarlar gözlemlenmiştir. Bu durum, ilgili sıcaklıklarda ısıl işlem nedeniyle kaplamanın iç bütünlüğünün bozulduğunu ve bunun mikroyapı değişimi ya da gerilim dağılımındaki farklılıklardan kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. Isıl işlem görmüş bu filmlerde kohezif hasarların artması, sürtünme katsayısındaki yükselişle de ilişkilidir ve bu parametre, aşınma direncinin ve tribolojik performansın belirlenmesinde önemli bir bileşendir. Yüksek sıcaklıkta tavlanan filmlerde sürtünme katsayısındaki artış; malzeme transferindeki yoğunluk ve kayma hareketi sırasında oluşan yerel gerilim birikiminden kaynaklanmaktadır. Bu durum, ısıl işlemin kaplama yapışmasını iyileştirirken, aynı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

zamanda yüzey etkileşimlerini değiştirebileceğini ve yüksek yük altında tribolojik performansı potansiyel olarak etkileyebileceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.9. Kaplama sonrası ısıtılmış işlem görmemiş ve görmüş TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların çizik izlerinin görüntüleri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalar, magnetron sıçratma yöntemiyle başarıyla üretilmiş yapısal, kimyasal, mekanik ve tribolojik özellikleri sistematik olarak değerlendirilmiştir. SEM ve EDS analizleri, tabaka sınırlarının netliğini ve element dağılımındaki homojenliği ortaya koyarken; XRD ve XPS sonuçları kontrollü ısıtma işlemleriyle oluşan nanokristal fazların yapısı ve boyutları hakkında detaylı bilgi vermiştir. Mikrosertlik ve çizik testleri, kademeli geçişli mimarinin mekanik dayanımı anlamlı ölçüde artırdığını doğrulamıştır. Aşınma testleri ve sürtünme katsayısı ölçümleri, bu yapının aşınma direncini belirgin biçimde yükseltip sürtünmeyi azalttığını göstermiştir. Bu bulgular, TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarının endüstriyel aşınma koruması uygulamalarında etkili bir seçenek olduğunu kanıtlamaktadır.

- Büyütülen TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamaların SEM analizleri sonucunda, yaklaşık 1,21 μm kalınlığa sahip olduğu belirlenmiş, yapının yoğun ve kolonlu bir morfoloji sergilediği gözlemlenmiştir. Bu özellik, magnetron sıçratma yönteminin ince film üretiminde başarılı bir yapı bütünlüğü sağladığını göstermektedir.
- EDS analizleri, artan ısıtma işlem sıcaklıklarıyla birlikte kaplamalarda Ti, Si, N ve W element oranlarının azaldığını, buna karşılık oksijen oranının artış eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, yüksek sıcaklıkta hem hedef malzeme kaynaklı difüzyon hem de atmosferik oksidasyon etkilerinin belirleyici olduğunu göstermektedir. Ayrıca, W elementinin yüksek sıcaklıklarda bile oranını büyük ölçüde koruduğu tespit edilmiştir.
- Isıtma işlem öncesi büyük ölçüde amorf yapıda olan TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalar, 600–900 °C aralığındaki ısıtma işlem sonrası 2 θ değerleri yaklaşık olarak 36,5°, 42,6° ve 61,9° açılarında kübik B1 NaCl tipi TiN fazının (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait belirgin kırınım tepeleri ortaya çıkarmıştır.

- Tüm kaplamalarda AISI 52100 çeliğe ait Fe pikleri (110), (200) ve (211) düzlemlerinde tespit edilerek, çelik altlığın XRD desenlerindeki baskınlığı doğrulanmıştır.
- Si_3N_4 veya TiSi fazlarına ait herhangi bir tepe gözlenmemiş; bu durum, Si'nin ya amorf bir fazda ya da TiN katı çözeltisi içinde çözünmüş olarak kaplamalarda bulunduğunu göstermektedir.
- Scherrer formülü ile hesaplanan ortalama tane boyutları, TiN (111) için 9,8–12,6 nm; TiN (200) için 12,6–13,6 nm aralığında değişerek, kaplamaların ince taneli yapıda olduğunu ortaya koymuştur.
- Ti 2p ve W 4d spektrumları, tüm TiW/TiWSi/TiWSiN kademeli kompozit kaplamalarda 455,1–455,7 eV aralığında TiN; A-600 ve A-700 için sırasıyla 458,1 eV ve 457,9 eV'de TiO; 461,5–462,1 eV'de TiO_2 fazlarının varlığını; ayrıca WO_2 piki ile ~252 eV ve ~263 eV'de $\text{W}^{5+}/\text{W}^{4+}$ oksidasyon durumlarını ortaya koymuştur.
- Si 2p (101–101,6 eV) yalnızca Si_3N_4 , N 1s (397,2–398 eV) ise TiN piki vererek kaplamalardaki Si ve N bağlanma durumlarının kararlı olduğunu doğrulamıştır.
- 600 °C'de uygulanan tavlama işlemi, ince taneli yapıyı (9,8–12,6 nm) ve Schmid faktörü en düşük olan TiN (111) düzlemi için 0 değeri sayesinde A-600 filminin $8,5 \pm 0,4$ GPa ile en yüksek sertlik değerine ulaşmasını sağlamış; oysa Schmid faktörleri sırasıyla (220) için 0,25 ve (200) için 0,5 olan diğer düzlemler üzerindeki kayma kolaylığı, 700–800 °C aralığında TiN (200) fazındaki artışla birlikte sertlikte %50–56 oranında düşüşe yol açmış, 900 °C'de ise yüzeyde oluşan TiO_2 fazının katkısıyla sertlik $7,1 \pm 0,4$ GPa'ye kısmen toparlanmıştır.
- İnce Si_3N_4 ara katmanları ve TiSi₂ fazının oluşturduğu nanoyapılı çok katmanlı arayüzler, özellikle Schmid faktör değeri 0 olan 111 düzlemi başta olmak üzere 0,25 ve 0,5 değerlerine sahip 220 ve 200 düzlemlerinde dislokasyon hareketini etkili biçimde kısıtlayarak Hall–Petch mekanizmasını güçlendirmiş; bu sayede

TiN 111 yöneliminin hâkim olduğu kaplamalarda mekanik dayanım ve sertlik önemli ölçüde artmıştır.

- COF incelemelerinde, A filmi için COF 0,72 seviyesine ulaşırken, A-600 filmi COF 0,13 ile en düşük değeri; A-700, A-800, A-900 filmleri ise 0,44–0,57 aralığında sabit seyretmiştir.
- A-600 film, 57,7 µm aşınma izi genişliği ve $2,16 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ hacimsel aşınma oranıyla en iyi aşınma direncini göstermiştir. A-700 ve A-800 filmlerinde ise sırasıyla $8,02 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ve $1,74 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ hacimsel aşınma oranları elde edilmiştir.
- A-900 filminde aşınma oranı $1,48 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ olarak artarken, kaplamada katman ayrılması ve kenar çatlaklarının oluşması film bütünlüğünün bozulduğunu göstermiştir.
- Çizik testlerinde, A filmlerde mikro çatlaklar ve gevrek kırılmalar gözlenirken; ısıtıl işlem görmüş filmlerde (özellikle A-600 ve A-800) adezif ve kohezif hasarlar tespit edilmiş, ancak kaplama taban malzemeden ayrılmamıştır. Yaklaşık 60 N’da başlayıp 100 N’a kadar devam eden bu hasarlar, ısıtıl işlemin yapısal tokluğu artırdığını; ancak yüksek sıcaklıklarda (700–900°C) mikroyapı gerilimi ve oksidasyonun arayüzey bütünlüğünü olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir.

Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular doğrultusunda, kaplama parametrelerinin geliştirilmesine yönelik olarak bazı öneriler sunulabilir. Öncelikle, 600 °C civarında uygulanan tavlama işlemi, kaplamaların hem sertlik hem de düşük sürtünme katsayısı bakımından en dengeli performansı göstermesini sağlamıştır. Buna karşılık, 700 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda aşınma direnci ve yapı bütünlüğünde belirgin kayıplar gözlemlenmiştir. Bu nedenle, tavlama sıcaklığının dikkatli şekilde optimize edilmesi gerekmektedir. Ayrıca, argon ve azot gazı akış oranları, çalışma basıncı ve hedef güçleri gibi parametrelerin her biri ayrı ayrı değiştirilerek, kaplama bileşimi ve mikro yapısı üzerindeki etkilerinin sistematik olarak değerlendirilmesi önerilmektedir. Son olarak, yüksek sıcaklıklarda oksijen içeriğinin artmasını önlemek amacıyla, kaplama

öncesi yüzey temizliği ve vakum koşullarına daha fazla özen gösterilmeli; gerekirse iyon temizleme süresi artırılmalı ya da daha uygun vakum koşulları sağlanmalıdır.



KAYNAKLAR

- Abegunde, O. O., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., Akinlabi, S., & Ude, A. U. (2019). Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*, 6(2), 174–199.
- Azushima, A., Tanno, Y., Iwata, H., & Aoki, K. (2008). Coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations under dry condition. *Wear*, 265(7), 1017–1022.
- Bai, X. M., Zheng, W. T., Guo, X. J., & She, H. (2012). Microstructure, Interface and Hardness of Ti/TiN Nanolayered Coatings. In *Key Engineering Materials (Vols. 531–532, pp. 645–650)*. Trans Tech Publications, Ltd.
- Baran, Ö. 2007. Kapalı Alan Dengelenmemiş Magnetron Sıçratma (CFUBMS)Yöntemiyle Nüyütölmüş MoS2 - Nb Kompozit Filmlerin Farklı Ortamlarda Tribolojik Özelliklerinin Araştırılması.Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, 56, Erzurum.
- Baran, Ö., Bidev, F., Çiçek, H., Kara, L., Efeoğlu, İ., & Küçükömeroğlu, T. (2014). Investigation of the friction and wear properties of Ti/TiB2/MoS2 graded-composite coatings deposited by CFUBMS under air and vacuum conditions. *The 41st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, 260, 310–315.
- Bhushan, B., and Gupta, K.B., 1991. *Handbook of Tribology: materials, coatings and surface treatments*, USA, 1140
- Bilgin, E. E. (2019). Magnetron sıçratma yöntemi ile kaplanmış TiN filmlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özellikleri üzerinde taban malzeme sıcaklığının etkisi. Yüksek lisans tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı,54,Erzurum.
- Bunshah, R. F. (1982). *Deposition technologies for films and coatings: Developments and applications*. Noyes Publications.
- Bunshah, R. F. (1994). *Handbook of deposition technologies for films and coatings: Science, technology and applications (2nd ed.)*. Noyes Publications.
- Chen, Y.-H., Lee, K. W., Chiou, W.-A., Chung, Y.-W., & Keer, L. M. (2001). Mechanical properties of TiN/SiN_x multilayer films. *Surface and Coatings Technology*, 146(1-3), 209–214.
- Cicek, H., Acar, Y. E., Duran, S., Yilmaz, A. M., & Cakir, M. (2023). Structural and tribological properties of TiSiN films with different Si content. *Thin Solid Films*, 783, 140059.

- Cicek, H., & Efeoglu, I. (2016). Fatigue and adhesion properties of martensite 91 and austenite phases of TiNi shape memory thin films deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 308, 174–181.
- Demir, S. F. 2007. CrN kaplamalara antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla Ag ve AgPd katkılanırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, 66, İstanbul.
- Devaraju, A. (2015). A critical review on different types of wear of materials. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 6(11), 77-83.
- Duan, L., Wu, H., Guo, L., Xiu, W., & Yu, X. (2020). The effect of phase on microstructure and mechanical performance in TiAlN and TiSiN films. *Materials Research Express*, 7(6), 066401.
- Ee, Y. C., Chen, Z., Law, S. B., Xu, S., Yakovlev, N. L., & Lai, M. Y. (2006). Copper diffusion in Ti–Si–N layers formed by inductively coupled plasma implantation. *Applied Surface Science*, 253(2), 530–534.
- Faraji, G., Kim, H. S., & Kashi, H. T. (2018). Introduction. In G. Faraji, H. S. Kim, & H. T. Kashi (Eds.), *Severe plastic deformation* (pp. 1–17). Elsevier.
- George, J. (1992). *Preparation of thin films*. Marcel Dekker, Inc.
- Greczynski, G., & Hultman, L. (2020). X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Progress in Materials Science*, 107, 100591.
- Gross, M. E., & Martin, P. M. (2010). Vacuum polymer deposition. In P. M. Martin (Ed.), *Handbook of deposition technologies for films and coatings* (3rd ed., pp. 532–553). William Andrew Publishing.
- Gülten, G., Yaylali, B., Efeoglu, I., Totik, Y., Kelly, P., & Kulczyk-Malecka, J. (2024). Effect of Nb and V doped elements on the mechanical and tribological properties of CrYN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 477, 130297.
- He, J. L., Chen, C. K., & Hon, M. H. (1996). Micro structure and properties of TiSiN films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 44(1), 9–16.
- Hierro-Oliva M, Gallardo-Moreno AM, González-Martín ML. XPS analysis of Ti6Al4V oxidation under UHV conditions. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2014;45:6285–90.
- Holmberg K, Mathews A (1994) Coatings tribology: a concept, critical aspects and future directions. *Thin Solid Films* 253: 173–178.
- Hu, W., Du, J., Liu, Z., Sun, X., & Chen, L. (2023). Structure, Mechanical and Thermal Properties of TiSiWN Coatings. *Coatings*, 13(1), 119.

- Jain, N., Sawant, M., Nikam, S., & Jhavar, S. (2016). Metal Deposition: Plasma-Based Processes (p. 19).
- Jehn, H. A. (2000). Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications. *Proceedings of the 2nd Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering*, 131(1), 433–440.
- Jost, H. P. (1990). Tribology—origin and future. *Wear*, 136(1), 1-17.
- Keleş, A., Çiçek, H., Baran, Ö., Totik, Y., & Efeoglu, İ. (2017). Determining the critical loads of V and Nb doped ternary TiN-based coatings deposited using CFUBMS on steels. *The 44th International Conference on Metallurgical Coatings And Thin Films (ICMCTF)*, 332, 168–173.
- Kelly, P. J. and Arnell, R. D. 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159-172.
- Kiyotaka, W., & Shigeru, H. (1992). *Handbook of sputter deposition technology*. Hardcover.
- Krim, J., 2002, Surface science and the atomic- scale origins of friction: what once was *Wear*, (19), 329-342.
- Leydecker, S. (2008). *Nano materials: In architecture, interior architecture and design*. Walter de Gruyter.
- Li, L. H., Fu, R. K. Y., Poon, R. W. Y., Kwok, S. C. H., Chu, P. K., Wu, Y. Q., Zhang, Y. H., Cai, X., Chen, Q. L., & Xu, M. (2004). Evaporation–glow discharge hybrid source for plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 186(1), 165–169.
- Macías, H. A., Yate, L., Coy, L. E., Olaya, J. J., & Aperador, W. (2018). Effect of nitrogen flow ratio on microstructure, mechanical and tribological properties of TiWSiN_x thin film deposited by magnetron co-sputtering. *Applied Surface Science*, 456, 445–456.
- Macías, H. A., Yate, L., Coy, E., Aperador, W., & Olaya, J. J. (2021). Insights and optimization of the structural and mechanical properties of TiWSiN coatings using the Taguchi method. *Applied Surface Science*, 558, 149877.
- Marchin, N.; Ashrafizadeh, F. Effect of carbon addition on tribological performance of TiSiN coatings produced by cathodic arc physical vapour deposition. *Surf. Coat. Technol.* 2021, 407, 126781.
- Martín-Palma, R. J., & Lakhtakia, A. (2013). Vapor-deposition techniques. In A. Lakhtakia & R. J. Martín-Palma (Eds.), *Engineered biomimicry* (pp. 383–398). Elsevier.
- Martin, P. (2011). *Introduction to surface engineering and functionally engineered materials*. John Wiley & Sons.

- Massola, C. P., Chaves, A. P., & Albertin, E. (2016). A discussion on the measurement of grinding media wear. *Journal of Materials Research and Technology*, 5(3), 282–288.
- Mattox, D. M. (1998). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: Film formation, adhesion, surface preparation, and contamination control* (1st ed.). Noyes Publications.
- Mattox, D. M. (2010). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing* (2nd ed.). William Andrew.
- Miletić, A., Panjan, P., Škorić, B., Čekada, M., Dražič, G., & Kovač, J. (2014). Microstructure and mechanical properties of nanostructured Ti–Al–Si–N coatings deposited by magnetron sputtering. *Selected Papers from the Society of Vacuum Coaters 56th Annual Technical Conference - SVC TechCon 2013*, 241, 105–111.
- Mitterer, C., Holler, F., Üstel, F., and Heim, D., 2000. Application of hard coatings in aluminum die casting-soldering, erosion and thermal fatigue behaviour, *Surface and Coatings Technology*, 125, 233-239
- Musil, J., Kadlec, S., Vyskocil, S., and Poulek, V., 1989. Reactive deposition of hard coatings, *Surface and Coatings Technology*, 39/40, 301-314
- Musil, J., & Kadlec, S. (1990). Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances. *Vacuum*, 40(5), 435–444.
- Nyaiesh, A. R. (1981). The characteristics of a planar magnetron operated at a high power input. *Thin Solid Films*, 86(2), 267–277.
- Peng, S., Xu, J., Li, Z., Jiang, S., Munroe, P., Xie, Z.-H., & Lu, H. (2020). A reactive-sputter-deposited TiSiN nanocomposite coating for the protection of metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. *Ceramics International*, 46(3), 2743–2757.
- Phillips, R. W., & Raksha, V. (2003). *Methods for producing enhanced interference pigments* (U.S. Patent No. 6,524,381). U.S. Patent and Trademark Office.
- Powell, C. F., Oxley, J. H., & Blocher, J. M., Jr. (1966). Vapor deposition. *Journal of Materials Science*, 113(2), 266–269.
- Qi, Z. B., Sun, P., Zhu, F. P., Wang, Z. C., Peng, D. L., & Wu, C. H. (2011). The inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline ZrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(12), 3692–3697.
- Ren R, Wen Z, Cui S, Hou Y, Guo X, Chen J. Controllable synthesis and tunable photocatalytic properties of Ti3+-doped TiO2. *Sci Rep* 2015;5:10714.
- Ricciardi, S. (2012). *Surface chemical functionalization based on plasma techniques*. Lambert Academic Publishing.

- Sahul, M.; Smyrnova, K.; Haršáni, M.; Čaplovič, L.; Pogrebnjak, A.; Sahul, M.; Kusý, M.; Babincová, P.; Vopát, T. Effect of lanthanum addition on the structure evolution and mechanical properties of the nanocomposite Ti-Si-N coatings. *Mater. Lett.* 2020, 276, 128180.
- Sanders, P. G., Eastman, J. A., & Weertman, J. R. (1997). Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. *Acta Materialia*, 45(10), 4019-4025.
- Santecchia, E., Hamouda, A. M. S., Musharavati, F., Zalnezhad, E., Cabibbo, M., & Spigarelli, S. (2015). Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings. *Ceramics International*, 41(9, Part A), 10349–10379.
- Sano, H., Ishida, R., Kura, T., Fujita, S., Naka, S., Okada, H., & Takai, T. (2015). Transparent organic light-emitting diodes with top electrode using ion-plating method. *IEICE Transactions on Electronics*, 98(C), 1035–1038.
- Seshan, K. (2002). *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*. Noyes Publications.
- Seshan, K. (2012). *Handbook of thin film deposition* (3rd ed.). William Andrew. Waltham, MA: Elsevier Inc.
- Söderberg, H., Molina-Aldareguia, J. M., Hultman, L., & Odén, M. (2006). Nanostructure formation during deposition of TiNSiN_x nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 100(5), 054303.
- Stachowiak, G. W., & Batchelor, A. W. (1993). Engineering tribology (Chapter 1, pp. 2–10). In *Engineering tribology* (1st ed.). Elsevier.
- Stachowiak, G., & Batchelor, A. W. (2013). *Engineering Tribology*. 884. Butterworth-Heinemann.
- Stoiber, M., Panzenbock, M., Mitterer, C., and Lugmair, C., 2001. Fatigue properties of Ti-based hard coatings deposited onto tool steels, *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 117-124
- Swain, B., Bhuyan, S., Behera, R., Mohapatra, S. S., & Behera, A. (2021). Wear: A serious problem in industry. *IntechOpen*.
- Szkliniarz, A.; Moskal, G.; Szkliniarz, W.; Swadźba, R. Alüminize etme yöntemi ile modifiye edilmiş Ti-47Al-2W-0.5Si alaşımının oksidasyon direncinin iyileştirilmesi. *Surf. Coat. Technol.* 2015 , 277 , 270–277.
- Teer. 1991. Teer US Patent, Teer Coatings Ltd, 290 Hartlebury Trading Estate, Hartlebury, Worcestershire DY10 4JB, UK. *Journal*, (Issue).
- Terohid SAA, Heidari S, Jafari A, Asgary S. Effect of growth time on structural, morphological and electrical properties of tungsten oxide nanowire. *Applied Physics A* 2018;124:1–9.

- Trajkovska-Petkoska, A., & Nasov, I. (2014). Surface engineering of polymers: Case study: PVD coatings on polymers. *Zaštita Materijala*, 55(1), 3–10.
- Veprek, S., Argon, A. S., & Zhang, R. F. (2007). Origin of the hardness enhancement in superhard nc-TiN/a-Si₃N₄ and ultrahard nc-TiN/a-Si₃N₄/TiSi₂ nanocomposites. *Philosophical Magazine Letters*, 87(12), 955–966.
- Wasa, K. (2012). Sputtering systems. In *Handbook of sputtering technology* (pp. 77–139). Elsevier.
- Wasa, K., & Hayakawa, S. (1992). *Handbook of sputter deposition technology* (1st ed.). William Andrew, an imprint of Elsevier.
- Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). Thin film processes. In K. Wasa, M. Kitabatake, & H. Adachi (Eds.), *Thin film materials technology* (pp. 17–69). William Andrew Publishing.
- Xu, J.; Wang, G.d.; Lu, X.; Liu, L.; Munroe, P.; Xie, Z.-H. Mechanical and corrosion-resistant properties of Ti–Nb–Si–N nanocomposite films prepared by a double glow discharge plasma technique. *Ceram. Int.* 2014, 40, 8621–8630.
- Yang F, Komarneni MR, Libretto NJ, Li L, Zhou W, Miller JT, et al. Elucidating the structure of bimetallic NiW/SiO₂ catalysts and its consequences on selective deoxygenation of m-cresol to toluene. *ACS Catal* 2021;11:2935–48.
- Yang, J., Shou, D., Zhao, N., Tang, Y., Cao, H., Qi, F., & Ouyang, X. (2025). Interfacial structure, mechanical properties, and corrosion resistance of Cr/TiSiN nanomultilayer coating by filtered cathode vacuum arc technique. *Journal of Manufacturing Processes*, 136, 267–281.
- Yılmaz, A. M., Çiçek, H., Duran, S., Gülten, G., & Efeoğlu, İ. (2024). Investigation of hardness, tribological and adhesion properties of TiAlNiVN HEA films heat treated at different temperatures. *Tribology International*, 197, 109739.
- Zhang, X., Ding, Y., Ma, H., Zhao, R., Wang, L., & Zhang, F. (2023). Microstructure and Mechanical Properties of Co-Deposited Ti-Ni Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Coatings*, 13(3), 524.
- Zor, M., *Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS₂ Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri, Doçentlik Tezi*, Ankara, 198