



**TiNi/MAX KOMPAKT KAPLAMALARIN
ÜRETİLMESİ, YAPISAL, MEKANİK, TRIBOLOJİK
VE KENDİ KENDİNİ ONARMA ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Semih DURAN

**Doktora Tezi
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK**

**2024
Her hakkı saklıdır.**



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

**TiNi/MAX KOMPAKT KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ, YAPISAL,
MEKANİK, TRİBOLOJİK VE KENDİ KENDİNİ ONARMA
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Semih DURAN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK

Ana Bilim Dalı: Makine Mühendisliği

Erzurum

2024

Her hakkı saklıdır

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.

10 / 09 / 2024

Semih DURAN

ÖZET

DOKTORA TEZİ

TiNi/MAX KOMPAKT KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ, YAPISAL, MEKANİK, TRIBOLOJİK VE KENDİ KENDİNİ ONARMA ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Semih DURAN

Erzurum Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK

Bu çalışmanın amacı TiNi/MAX filmlerin bal peteği desenine sahip formlarda ve çok katmanlı yapılarda bir araya getirilerek yeni nesil kompakt koruyucu kaplamaların üretilmesidir. Bu çalışma kapsamında magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak Ti_2AlN MAX fazı filmleri üretilmiştir ve üzerine plazma aşındırma yöntemiyle bal peteği deseni kazandırılmıştır. Daha sonra petek iç kısımları TiNi filmler ile doldurularak tek katmanda ikili kaplama sistemi geliştirilmiştir. Bunun yanında Ti_2AlN ve TiNi filmlerden oluşan çok katmanlı filmler de üretilmiştir. Üretilen bu filmlerin yapısal, mekanik, tribolojik, adezyon, yorulma ve kendi kendini iyileştirebilme özellikleri araştırılmıştır. Çok katmanlı filmlerde katman sayısının artışına bağlı olarak mekanik ve tribolojik özelliklerin arttığı görülmüştür. Bal peteği desenli filmler ise özellikle yüksek sıcaklık koşullarında üstün tribolojik performans sergilemiştir. Çok katmanlı filmlerde artan katman sayısı katmanlar arasındaki toplam ara yüzey gerilimini arttırdığından dolayı adezyon özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir. Bal peteği desenli filmlerde, R1-M2 filminin taban malzeme ile daha iyi bir arayüz oluşturduğu tespit edilmiştir. Filmlerin kendi kendini iyileştirebilmesi için en uygun sıcaklık değeri $800^{\circ}C$ olarak belirlenmiştir. Çok katmanlı filmlerde katman kalınlıkları azaldıkça TiNi-MAX sistemi daha iyi bir uyum ortaya koymuş ve filmlerin iyileşme performansı artmıştır. Özellikle bal peteği desenine sahip R1-M2 filminin hasarlı bölgelerinde ısıtıl işlem sonrasında iyi derecede iyileşmeler görülmüş ve O, Ti ve Al elementlerinin tespit edilmesi, Ti_2AlN filminin kendi kendini iyileştirebilme yeteneğine sahip olduğunu açıkça göstermiştir.

2024, 146 sayfa

Anahtar Kelimeler: TiNi, Ti_2AlN , Bal peteği, Magnetron sıçratma, Kendi kendini iyileştirme

ABSTRACT

PhD. Thesis

PRODUCTION of TiNi/MAX COMPACT COATINGS, INVESTIGATION of THEIR STRUCTURAL, MECHANICAL, TRIBOLOGICAL and SELF- HEALING PROPERTIES

Semih DURAN

Erzurum Technical University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK

The aim of this study is to produce new generation compact protective coatings by combining TiNi/MAX films in honeycomb patterns and multilayer structures. Within the scope of this study, Ti_2AlN MAX phase films were produced using the magnetron sputtering method and honeycomb patterns were etched on these films using plasma etching. Subsequently, the honeycomb interiors were filled with TiNi films to develop a dual coating system in a single layer. Additionally, multilayer films consisting of Ti_2AlN and TiNi films were also produced. The structural, mechanical, tribological, adhesion, fatigue, and self-healing properties of these films were investigated. It was observed that the mechanical and tribological properties improved with the increase in the number of layers in multilayer films. The honeycomb patterned films, on the other hand, exhibited superior tribological performance, especially under high temperature conditions. In multilayer films, the increased number of layers negatively affected the adhesion properties due to the increased total interfacial stress between the layers. In honeycomb patterned films, it was determined that the R1-M2 film formed a better interface with the substrate material. The optimal temperature for the self-healing of the films was determined to be 800°C . As the layer thicknesses decreased in multilayer films, the TiNi-MAX system showed better compatibility and the healing performance of the films improved. Particularly, significant improvements were observed in the damaged areas of the R1-M2 film with a honeycomb pattern after heat treatment, and the detection of O, Ti, and Al elements clearly indicated that the Ti_2AlN film possesses self-healing capabilities.

2024, 146 page

Keywords: TiNi, Ti_2AlN , Honeycomb, Magnetron sputtering, Self-healing

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasında bilgi ve deneyimleriyle bana her zaman yol gösteren, hoşgörü ve sabırla her konuda yanımda olan, her türlü yardım ve desteği sağlayan değerli danışman hocam Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na, Prof. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK'e ve Dr. Öğr. Üyesi Gökhan GÜLTEN'e teşekkür ederim.

Deneyisel ve teorik çalışmalarım boyunca her daim yanımda olan Ahmet Melik YILMAZ'a, Muhammet ÇAKIR'a, Ozan BİNGÖL'e ve bu tezin hazırlanmasında emeği geçen herkese içtenlikle teşekkür ederim.

Doktora tezim süresince "TÜBİTAK 1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı" kapsamında sağladığı destek için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren ve hayatımın her anında yanımda olduğunu bildiğim başta annem Hürü DURAN'a, babam Adem DURAN'a ve abim Salih DURAN'a teşekkür ederim. Ayrıca gösterdiği destek, sabır ve anlayışıyla her zaman yanımda olan değerli eşim Hatice Esra DURAN'a, canım oğlum Mustafa Eren DURAN'a, Kadir ASLAN'a, Gülizar ASLAN'a ve Rabia ASLAN'a teşekkür ederim.

Semih DURAN
Eylül 2024

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	10
2.1. NiTi Şekli Hafızalı Alaşımlar	10
2.2. MAX Fazı Alaşımlar.....	12
2.3. Kuramsal Temeller.....	14
2.3.1. Şekil hafıza özelliği.....	14
2.3.2. Martenzitik dönüşüm davranışı.....	15
2.3.3. NiTi alaşımlı ince filmler	17
2.3.4. MAX fazı	22
2.3.5. İnce film kaplama teknikleri	25
2.3.6. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği	26
2.3.7. Çok katmanlı (multilayer) kaplamalar	34
2.3.8. İnce filmlerin büyüme mekanizması.....	35
2.3.9. İnce film şekillendirme işlemleri	38
3. MATERYAL ve YÖNTEM	45
3.1. Taban Malzemelerin Kaplamaya Uygun Hale Getirilmesi	45
3.2. MAX Fazı Filmlerin Magnetron Sıçratma Yöntemi ile Üretilmesi	46
3.3. MAX Fazı Filmlere Bal Peteği Deseninin Verilmesi	48
3.3.1. MAX fazı filmlerin pozitif fotorezist ile kaplanması.....	48
3.3.2. Fotorezist kaplamaya bal peteği deseni maskesi uygulanması	50
3.3.3. Develop uygulaması ile fotorezist kaplamaya bal peteği deseni verilmesi.....	52
3.3.4. Plazma aşındırma ile MAX fazı filme bal peteği deseni verilmesi.....	53
3.4. TiNi Filmlerin Bal Peteği Desenli MAX Fazı Filmlerin Üzerine Büyütülmesi	57
3.5. TiNi/MAX Çok Katmanlı Kaplamaların Üretilmesi.....	59

3.6. TiNi/MAX Kaplamaların Isıl İşlemi	61
3.7. Yapısal Özellikler.....	61
3.7.1. XRD analizleri	61
3.7.2. SEM ve EDS analizleri	62
3.7.3. XPS analizleri.....	63
3.7.4. DSC analizleri	63
3.8. Mekanik Özellikler.....	64
3.9. Adezyon ve Yorulma Özellikleri	64
3.10. Tribolojik Özellikler.....	66
3.10.1. Oda sıcaklığında yapılan aşınma analizleri.....	66
3.10.2. Yüksek sıcaklıkta yapılan aşınma analizleri	67
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	69
4.1. Ti ₂ AlN MAX Fazı Filmlerin Yapısal Analizleri.....	69
4.1.1. SEM analizleri.....	69
4.1.2. EDS analizleri	70
4.1.3. XRD analizleri	73
4.2. MAX Fazı Filmlere Verilen Bal Peteği Deseninin Yüzey Morfolojisi.....	76
4.3. TiNi Film ile Doldurulan Bal Peteği Desenli MAX Fazı Filmlerin Yapısal Analizleri.....	81
4.3.1. SEM analizleri.....	81
4.3.2. EDS analizleri	83
4.3.3. XRD analizleri	84
4.4. Bal Peteği Yapısı Üzerinde Oluşan Yükseltelerin Mekanik Aşındırılması.....	86
4.5. TiNi/MAX Çok Katmanlı Filmlerin Yapısal Analizleri	87
4.5.1. SEM analizleri.....	87
4.5.2. EDS analizleri	89
4.5.3. XRD analizleri	89
4.6. TiNi/MAX Filmlerin Isıl İşlem Sonrası Yapısal Analizleri.....	91
4.6.1. SEM ve EDS analizleri	91
4.6.2. XRD analizleri	93
4.6.3. TiNi filminin DSC analizi.....	97
4.6.4. XPS analizleri.....	98
4.7. TiNi/MAX Çok Katmanlı ve Bal Peteği Filmlerin Mekanik Özellikleri.....	100
4.8. TiNi/MAX Çok Katmanlı ve Bal Peteği Filmlerin Tribolojik Özellikleri.....	102

4.8.1. Oda sıcaklığında yapılan aşınma testleri.....	102
4.8.2. Yüksek sıcaklıkta yapılan aşınma testleri	110
4.9. TiNi/MAX Çok Katmanlı ve Bal Peteği Filmlerin Adezyon Özellikleri	115
4.9.1. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin çizik test sonuçları.....	115
4.9.2. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin çizik test sonuçları.....	116
4.10. TiNi/MAX Çok Katmanlı ve Bal Peteği Filmlerin Yorulma Özellikleri.....	117
4.10.1. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin multi-pass çizik test sonuçları	117
4.10.2. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin multi-pass çizik test sonuçları.....	119
4.11. TiNi/MAX Filmlerin Kendi Kendini Yenileme/Onarma Özellikleri.....	121
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	128
KAYNAKLAR	132



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

Å	Angström
°	Derece
λ	Dalga boyu
°C	Santigrat derece
θ	Kırınım açısı
A	Akım birimi, Amper
eV	Elektron volt
f	Frekans
K	Kelvin
μm	Mikrometre
Pa	Basınç birimi, Pascal
rpm	Bir dakikadaki devir sayısı
sccm	Bir dakikadaki standart gaz akış debisi
V	Gerilim birimi, Volt

Kısaltmalar

BE	Bağlanma enerjisi
CFUBMS	Kapalı dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemi
COF	Sürtünme katsayısı
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDS	Enerji dağılım spektrometresi
ICP	Endüktif bağlaşımlı plazma
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
ŞHA	Şekil hafızalı alaşımlar
XRD	X-Işını difraksiyon spektroskopisi
XPS	X-Işını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Şekil hafızalı alaşımların tarihsel süreci	1
Şekil 1.2. Şekil hafızalı alaşımların uygulama alanları ve karakterizasyon yöntemleri. ..	2
Şekil 1.3. Makroskobik faz dönüşümü gösterimi	3
Şekil 1.4. Mikroskobik faz dönüşümü gösterimi	3
Şekil 1.5. Şekil hafızalı malzemelerde üretilen gerilme-şekil değişimi	4
Şekil 1.6. Seramiklerde çatlak iyileştirme mekanizmaları.....	7
Şekil 1.7. Çatlak iyileştirme yeteneğinin gösterimi	8
Şekil 2.1. ŞHA'nın faz dönüşümleri	14
Şekil 2.2. Martenzitik dönüşüm	15
Şekil 2.3. Şekil hafıza etkisinin gösterimi	16
Şekil 2.4. ŞHA'ya ait örnek bir süper elastik gerilme-gerinme eğrisi	17
Şekil 2.5. %52 oranında Ti içeren NiTi filmlerin faz dönüşümleri	19
Şekil 2.6. İçerik bakımından farklı NiTi filmlerin DSC eğrileri.....	20
Şekil 2.7. NiTi alaşım sistemine ait faz diyagramı	21
Şekil 2.8. Ti-52Ni alaşımının sıcaklık-zaman-dönüşüm eğrisi.....	22
Şekil 2.9. MAX fazlarını oluşturan elementler	23
Şekil 2.10. Farklı n değerlerindeki $M_{n+1}AX_n$ fazlarının kristal yapılarının gösterimi ...	24
Şekil 2.11. Ti_3AlC_2 MAX fazı alaşımında çatlak iyileşmesinin gösterimi.....	25
Şekil 2.12. Yüzey kaplama tekniklerinin sınıflandırılması.....	26
Şekil 2.13. PVD teknikleri	28
Şekil 2.14. Sıçratma tekniğinin gösterimi.....	29
Şekil 2.15. Sıçratma tekniği	30
Şekil 2.16. Manyetik alanda sıçratma mekanizması.....	31
Şekil 2.17. Manyetik alan sıçratma tekniklerinin gösterimi	33
Şekil 2.18. Kapalı alan dengelenmemiş magnetron sıçratma tekniğinin şematik gösterimi.....	34
Şekil 2.19. Katman sayısına göre çatlak ilerleme durumu.....	35
Şekil 2.20. İnce film büyüme modellerinin gösterimi	36
Şekil 2.21. Yapısal bölge modelleri	37
Şekil 2.22. Fotolitografi işleminin gösterimi	39
Şekil 2.23. Fotorezist kaplama işleminin gösterimi.....	40
Şekil 2.24. Pozitif ve negatif fotorezist uygulaması ile desenleme	41
Şekil 2.25. Aşındırma yöntemlerinin sınıflandırılması.....	42
Şekil 2.26. Reaktif iyon ile aşındırmanın gösterimi	43
Şekil 3.1. Numunelerin zımparalama ve parlatma işlemi	46

Şekil 3.2. Kapalı dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemi	46
Şekil 3.3. Taban malzemelerin tutucu üzerindeki yerleşimi.....	47
Şekil 3.4. Dönel kaplama cihazı	49
Şekil 3.5. MAX fazı filmlere uygulanan fotorezist işlemi.....	50
Şekil 3.6. Fotolitografi cihazı	51
Şekil 3.7. Bal peteği tasarımı	51
Şekil 3.8. Yüzeye işlenen bal peteği deseni	52
Şekil 3.9. Pozitif fotorezist kaplı bal peteği deseni verilmiş olan malzeme yüzeyi	52
Şekil 3.10. RF manyetik alanda sıçratma sistemi ve kaplama sonrası film yüzeyinin optik görüntüsü.....	53
Şekil 3.11. Endüktif bağlaşımlı plazma aşındırma	55
Şekil 3.12. Bal peteği desenli bir Ti_2AlN MAX fazı filmi üretim adımları.....	56
Şekil 3.13. Magnetron püskürtme sistemi ve TiNi ile doldurulacak petek filmlerin yapısı	57
Şekil 3.14. TiNi/MAX bal peteği kaplamaların şematik gösterimi	58
Şekil 3.15. TiNi/MAX çok katmanlı kaplamalar için magnetron püskürtme sistemi	59
Şekil 3.16. TiNi/MAX çok katmanlı kaplamaların şematik gösterimi	60
Şekil 3.17. Atmosfer kontrollü ısıtma işlem fırını	61
Şekil 3.18. GNR Explorer X-ışını difraksiyon cihazı	62
Şekil 3.19. Quanta FEG 250 SEM ve EDS cihazı	62
Şekil 3.20. Specs-Flex XPS cihazı.....	63
Şekil 3.21. Perkin Elmer Diamond DSC test cihazı	64
Şekil 3.22. Sertlik Cihazları, (a) Mikro sertlik, (b) Nano sertlik	64
Şekil 3.23. Revetest çizik ve multi-pass çizik test cihazı	65
Şekil 3.24. Çizik testi şematik gösterimi	65
Şekil 3.25. Multi-pass çizik testi şematik gösterimi	66
Şekil 3.26. Bruker-UMT aşınma test cihazı.....	66
Şekil 3.27. CSM pin-on-disk test cihazı	67
Şekil 3.28. 3D profilometre cihazı	68
Şekil 4.1. SEM kesit görüntüleri, (a) R1 filmi, (b) R2 filmi, (c) R3 filmi.....	70
Şekil 4.2. R1-M2 filmlerinin tavlama öncesi ve sonrası EDS sonuçları	72
Şekil 4.3. R1-Inc filmlerinin tavlama öncesi ve sonrası EDS sonuçları.....	72
Şekil 4.4. M2 üzerine büyütülen filmlerin XRD grafiği.....	73
Şekil 4.5. Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerin XRD grafiği	74
Şekil 4.6. Farklı tavlama sıcaklıklarındaki R1-M2 filmlerine ait XRD grafikleri.....	75
Şekil 4.7. Farklı tavlama sıcaklıklarındaki R1-Inc filmlerine ait XRD grafikleri	76
Şekil 4.8. Cr ve Ni koruyucu maske filminin gösterimi	77
Şekil 4.9. Plazma aşındırma işleminden önce filmlerin yüzey durumları	77

Şekil 4.10. R1 filmlerin bal peteği yapısının SEM görüntüleri, (a) M2, (b) Inconel 718	78
Şekil 4.11. R1-M2 filminde plazma aşındırma sonrası bal peteği oluşumu	79
Şekil 4.12. R1-Inc filminde plazma aşındırma sonrası bal peteği oluşumu.....	80
Şekil 4.13. Plazma aşındırma sonrasında bal peteği yapısının SEM görüntüleri, (a) R1-Inc, (b) R1-M2	81
Şekil 4.14. TiNi filmin SEM kesit görüntüsü	82
Şekil 4.15. Ti ₂ AlN MAX fazı filmlerinin üzerine biriktirilen TiNi filmlerin SEM kesit görüntüleri, (a) R1-M2, (b) R1-Inc.	83
Şekil 4.16. Ti ₂ AlN MAX fazı filmlerinin üzerine biriktirilen TiNi filmlerin EDS sonuçları (a) R1-M2, (b) R1-Inc.	84
Şekil 4.17. M2 üzerine büyütülmüş bal peteği desenli TiNi/MAX filminin ısıt işlem öncesi XRD grafiği.....	85
Şekil 4.18. Inconel 718 üzerine büyütülmüş bal peteği desenli TiNi/MAX filminin ısıt işlem öncesi XRD grafiği.	85
Şekil 4.19. Mekanik aşındırma (10 sn.) sonrası filmlerin SEM ve 3D profilometre görüntüleri, (a) R1-M2, (b) R1-Inc.	86
Şekil 4.20. Mekanik aşındırma sonrasında TiNi/MAX filmlerden alınan SEM kesit görüntüleri ve EDS sonuçları.	87
Şekil 4.21. Çok katmanlı TiNi/MAX filmlerin SEM kesit görüntüleri	88
Şekil 4.22. M2 üzerine büyütülmüş TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıt işlem öncesi XRD grafikleri.....	90
Şekil 4.23. Inconel 718 üzerine büyütülmüş TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıt işlem öncesi XRD grafikleri.	90
Şekil 4.24. ısıt işlem sonrası SEM ve EDS analizleri, (a) R1-M2, (b) R1-Inc.....	91
Şekil 4.25. ısıt işlem sonrası TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin SEM yüzey görüntüleri, (a) M2 10K, (b) M2 16K, (c) M2 20K, (d) Inc 10K, (e) Inc 16K, (f) Inc 20K.....	92
Şekil 4.26. TiNi filminin ısıt işlem sonrası XRD grafiği.....	93
Şekil 4.27. M2 üzerine büyütülmüş bal peteği desenli TiNi/MAX filminin ısıt işlem sonrası XRD grafiği.	95
Şekil 4.28. Inconel 718 üzerine büyütülmüş bal peteği desenli TiNi/MAX filminin ısıt işlem sonrası XRD grafiği.	95
Şekil 4.29. M2 üzerine büyütülmüş TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıt işlem sonrası XRD grafikleri.....	96
Şekil 4.30. Inconel 718 üzerine büyütülmüş TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıt işlem sonrası XRD grafikleri.	97
Şekil 4.31. TiNi filmin DSC analizi	98
Şekil 4.32. Ti ₂ AlN filminin XPS spektrumları, (a) Ti 2p, (b) Al 2p, (c) N 1s.....	99
Şekil 4.33. TiNi filminin XPS spektrumları, (a) Ni 2p, (b) Ti 2p.....	100
Şekil 4.34. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin sertlik ve elastisite modülü değerleri ..	101

Şekil 4.35. TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin oda sıcaklığında aşınma sonrası sürtünme katsayısı grafikleri.	104
Şekil 4.36. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin aşınma hızları, sürtünme katsayıları ve H/E oranları.	105
Şekil 4.37. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin aşınma izi SEM görüntüleri	107
Şekil 4.38. Bal peteği yapısına sahip TiNi/MAX filmlerin aşınma izlerinin SEM görüntüleri	109
Şekil 4.39. TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin yüksek sıcaklıkta aşınma sonrası COF grafikleri.	111
Şekil 4.40. TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği filmlerin yüksek sıcaklık aşınma hızları ve COF değerleri.	112
Şekil 4.41. TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin yüksek sıcaklık sonrası aşınma izi SEM görüntüleri.	113
Şekil 4.42. Çok katmanlı TiNi/MAX filmlerin çizik testi sonuçları.....	116
Şekil 4.43. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin çizik test sonuçları	117
Şekil 4.44. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin multi-pass çizik testi sonuçları.....	118
Şekil 4.45. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin multi-pass çizik testi sonuçları	120
Şekil 4.46. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin üzerindeki hasarların 1000°C ısıtma işlem sonrası SEM ve EDS sonuçları.	122
Şekil 4.47. Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin üzerindeki hasarların ısıtma işlem öncesi SEM, ısıtma işlem sonrası SEM ve EDS sonuçları.....	123
Şekil 4.48. M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin üzerindeki hasarların ısıtma işlem öncesi SEM, ısıtma işlem sonrası SEM ve EDS sonuçları.	124
Şekil 4.49. M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmler üzerindeki çatlakların ısıtma işlem öncesi SEM, ısıtma işlem sonrası SEM ve EDS sonuçları.	125
Şekil 4.50. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin üzerindeki hasarların ısıtma işlem öncesi SEM, ısıtma işlem sonrası SEM ve EDS sonuçları.....	126

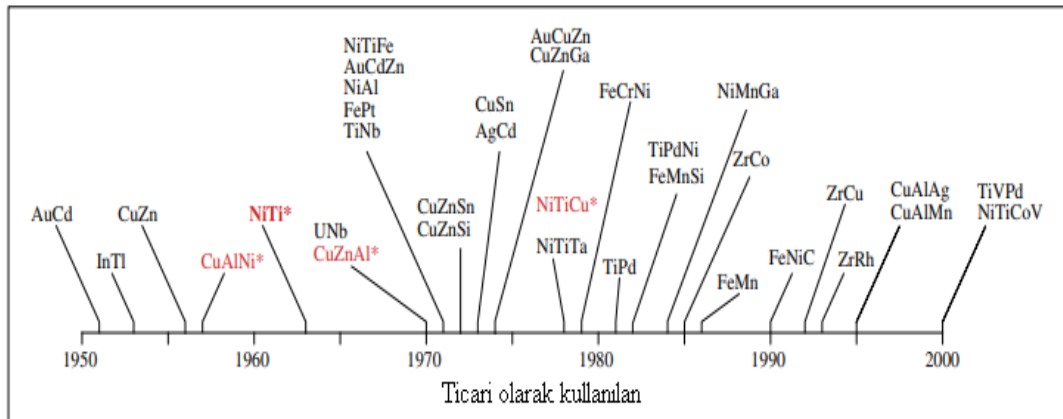
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. ŞHA'yı üretmek için kullanılan farklı teknikler.....	5
Çizelge 2.1. MAX fazlı alaşımların sınıflandırılması.....	23
Çizelge 2.2. Aşındırma sonrası oluşan bileşiklerin bağ enerjisi	44
Çizelge 2.3. Aşındırma işlemiyle oluşan bileşiklerin kaynama noktaları.....	44
Çizelge 3.1. Taban malzemelerin kimyasal kompozisyonları (% ağı.)	45
Çizelge 3.2. Kaplama parametreleri.....	48
Çizelge 3.3. Cr ve Ni Kaplama parametreleri.....	55
Çizelge 3.4. Endüktif bağlaşımlı plazma aşındırma parametreleri	56
Çizelge 3.5. TiNi filmlerin kaplama parametreleri.....	58
Çizelge 3.6. Çok katmanlı filmlerde TiNi ve Ti ₂ AlN katmanlarının kaplama parametreleri	60
Çizelge 3.7. Oda sıcaklığında yapılan aşınma test parametreleri	67
Çizelge 3.8. Yüksek sıcaklık aşınma test parametreleri	68
Çizelge 4.1. Kaplama kalınlıkları	69
Çizelge 4.2. R1, R2 ve R3 kaplamalarının % atomik oranları.....	71
Çizelge 4.3. TiNi/MAX filmlerin ısıtıl işlem öncesi % atomik oranları.....	89
Çizelge 4.4. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıtıl işlem sonrası % atomik oranları....	93
Çizelge 4.5. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin sertlik ve elastisite modülü değerleri.	102
Çizelge 4.6. TiNi/MAX bal peteği desenli filmlerin aşınma hızları, COF değerleri ve H/E oranları.	108

1. GİRİŞ

Metalik malzemeler, tarih boyunca insanlığın en önemli ihtiyaçlarını karşılama konusunda önde gelen malzeme gruplarından birisi olmuştur. İnsanlar, metallerin hayatımıza girdiği eski çağlardan günümüze kadar, ihtiyaçları doğrultusunda farklı özelliklere sahip metalleri geliştirebilmek için birçok farklı yöntem kullanmışlardır. Döküm, alaşımlandırma, plastik şekillendirme ve daha birçok farklı teknik sayesinde metalleri fiziksel ve kimyasal açıdan farklı şekillerde, özelliklerde geliştirmeyi başarmışlardır. Teknolojinin geçmişten günümüze gelişimi ile metallerin kullanım alanının daha da artması, pek çok farklı uygulama alanlarının ortaya çıkması malzeme yapısının ve özelliklerinin geliştirilmesi konusunu kaçınılmaz bir hale getirmiştir. Bu doğrultuda malzeme bilimi önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Özellikle farklı mühendislik uygulamalarında ihtiyaç duyulan termal, mekanik, elektronik vb. pek çok özelliğin karşılanması durumu söz konusu olduğunda malzeme bilimciler için fonksiyonel malzemelerin yer aldığı grupta bulunan şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA) oldukça dikkat çekici olmuştur (Kumar and Lagoudas 2008).

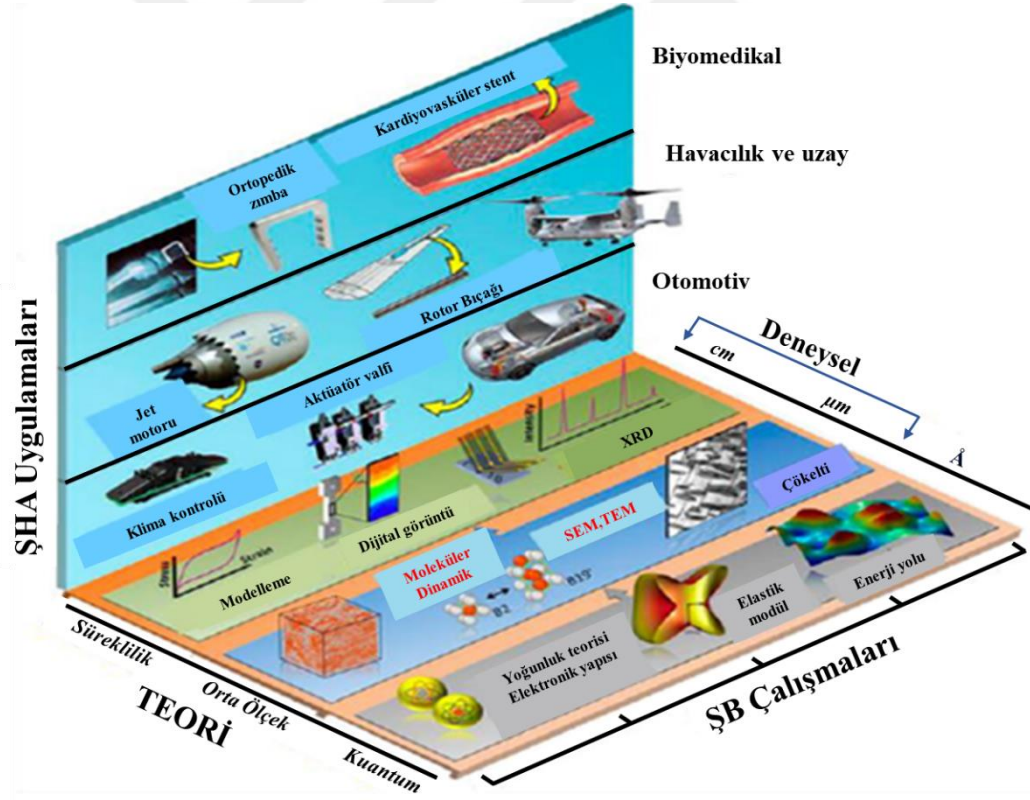
1932 yılında ilk defa Arne Ölander tarafından AuCd alaşımında şekil hafıza özelliği görülmüştür. 1938 yılında bu özelliğin pirinç malzemede de olduğu gözlemlenmiş fakat bu durum 1960'lı yıllara kadar pek fazla bir ilgi görmemiştir (Ölander 1932). Şekil hafızalı alaşımların tarihsel süreci Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Şekil hafızalı alaşımların tarihsel süreci (Shaw et al. 2008)

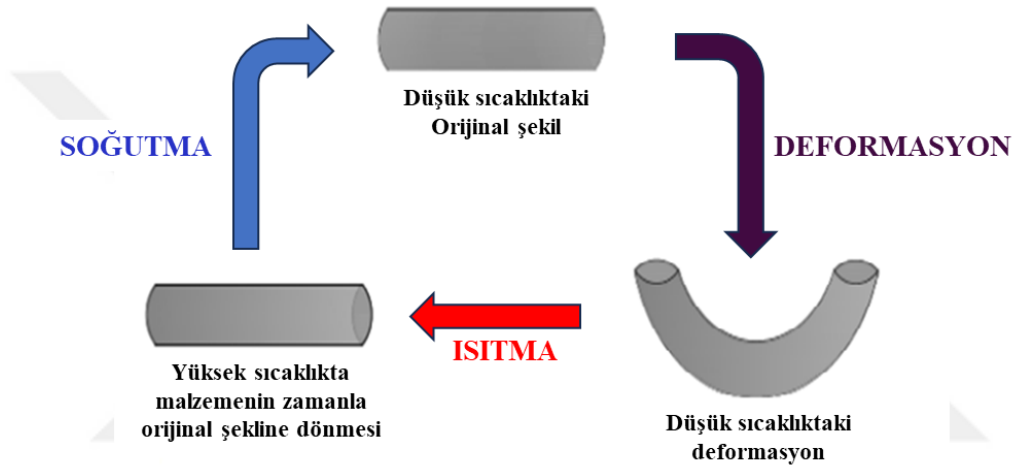
1.GİRİŞ

1963 yılında Amerikan Deniz Kuvvetleri'ne ait bir araştırma laboratuvarı olan Naval Ordnance Laboratory'de, William Buehler ve Frederick Wang tarafından tesadüfen nikel titanyum (NiTi) alaşımının şekil hafıza özelliğinin olduğu anlaşılmış ve böylece bu alaşım üzerinde pek çok çalışma yapılmaya başlanmıştır. Sonraki yıllarda bu alaşımın süper elastiklik, biyouyumluluk, kimyasal dayanım gibi önemli özelliklere sahip olduğunun belirlenmesi ile birlikte medikal, otomotiv, robotik, havacılık ve uzay sanayi gibi birçok alanda kullanımı artmaya başlamıştır. Medikal alanda kullanılan cerrahi aletler, diş telleri, damar tıkanıklığı tedavisindeki stentler; havacılık ve uzay sanayiinde hareketlendirici ve robotik elemanlar; otomotiv endüstrilerinde sönümleyici elemanlar, kavrama elemanları, ince film uygulamaları vb. pek çok uygulamada kendine yer bulmuştur (Şekil 1.2). Günümüzde ise bu alaşımlar fazlaca kullanılmaya devam etmektedir (Tan et al. 2003; Sun et al. 2012; Mohd et al. 2014; Concilio 2015; Engeberg 2015).

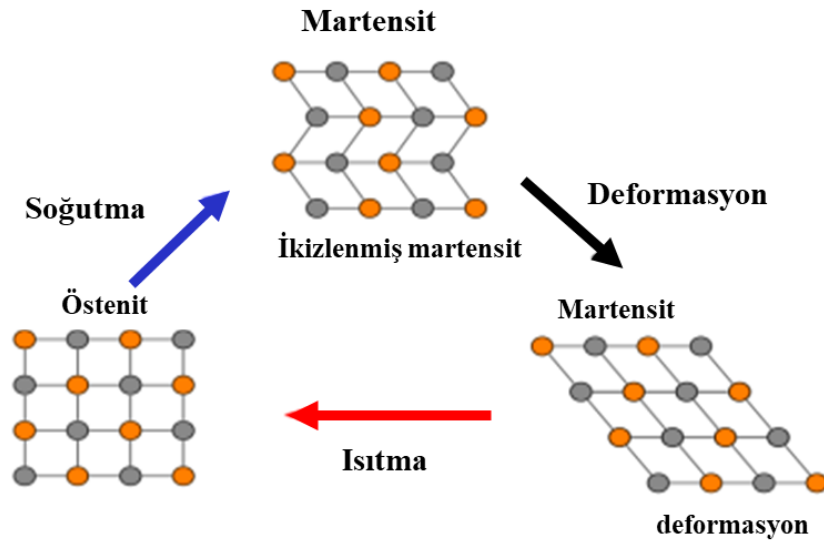


Şekil 1.2. Şekil hafızalı alaşımların uygulama alanları ve karakterizasyon yöntemleri (Chowdhury et al. 2016).

Şekil hafızalı alaşımlar, sıcaklık veya gerilme değişimi neticesinde bir fazdan diğerine dönüşebilir ve bu süreçte atomik yapıları ile mikro yapılarına değişiklikler meydana gelir. Sahip oldukları ağırlıklarına ve hacimsel büyüklüklerine göre oldukça fazla miktarda güç ve kuvvet üretebilirler. Bu sayede ısıtma ve soğutma işlemleri sırasında büyük oranlarda gerilim veya şekil değişimi gösterebilirler. Bunun bir sonucu olarak malzemede kalıcı bir deformasyon olmaksızın %4-8 oranında şekil değişikliği gözlenebilir (Miyazaki et al. 2009; Dye 2015). ŞHA için geçerli olan faz dönüşümlerinin makroskobik ve mikroskobik gösterimi Şekil 1.3. ve 1.4'te şematik olarak gösterilmiştir.

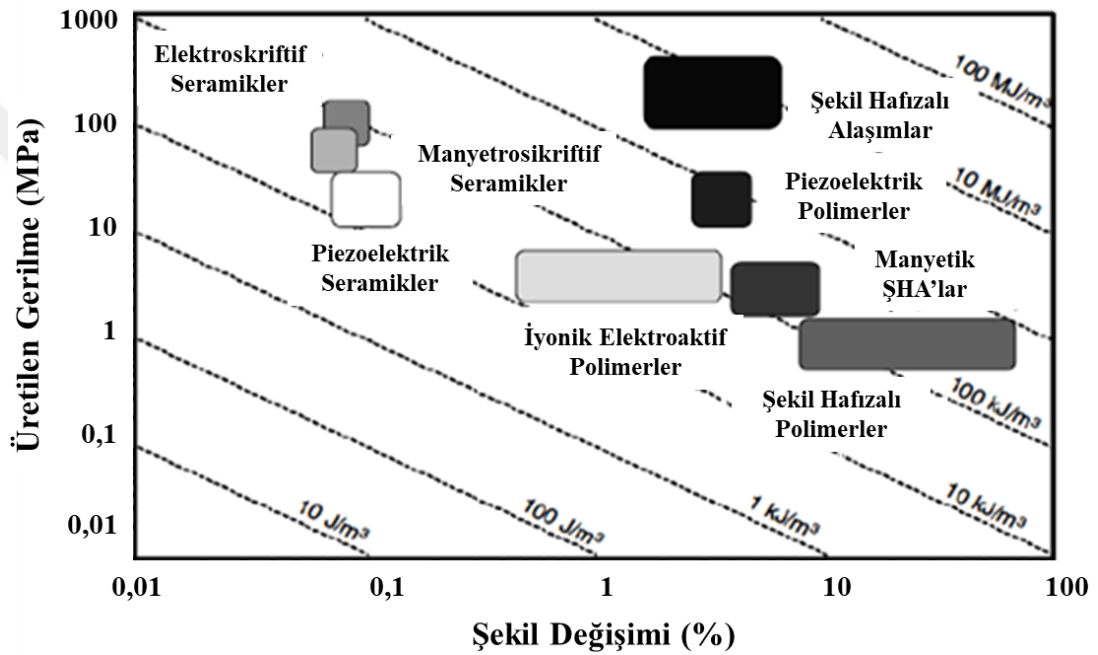


Şekil 1.3. Makroskobik faz dönüşümü gösterimi (Özkul vd 2020)



Şekil 1.4. Mikroskobik faz dönüşümü gösterimi (Özkul vd 2020)

Şekil hafızalı alaşımlar, belli bir yüke maruz kalsalar dahi sıcaklıklarının belli bir değere ulaşmasıyla beraber şekil değişimi sağlayabildiklerinden büyük miktarda enerji yoğunluğuna sahiptirler. Şekil 1.5'te şekil hafızasına sahip alaşımların diğer şekil hafızasına sahip malzeme gruplarına kıyasla sahip olduğu şekil değişim miktarları ve ürettiği gerilim değerleri gösterilmiştir. Şekil hafızasına sahip bu alaşımlar ayrıca histeristik şekil bellek etkisi sebebiyle üzerine gelen yükün bir kısmını sönümle ve boşaltma özelliğine sahiptir. Bu sayede hareket, algılama, darbe veya titreşim sönümleme vb. uygulamalar için tercih edilmektedir (Kumar and Lagoudas 2008).



Şekil 1.5. Şekil hafızalı malzemelerde üretilen gerilme-şekil değişimi (Kumar and Lagoudas 2008).

Şekil hafızalı alaşımların yer aldığı uygulamalarda sıcaklık aralığı ve diğer birçok fiziksel parametre büyük önem taşımaktadır. Bu özelliklerin belirlenmesi ve iyileştirilmesi bu alanı malzeme bilimciler arasında aktif bir araştırma alanı haline getirmiştir. Araştırmacılar, ısıtılma işlemi, mekanik işlem, farklı soğutma teknikleri, yüzey iyileştirme vb. birçok yöntemin şekil hafızalı alaşımların fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini araştırmaya devam etmektedir (Kök et al. 2016; Saedi et al. 2016; Ibrahim et al. 2018). Bu doğrultuda farklı özelliklere sahip şekil hafızalı alaşımların hazırlanması için birkaç yöntem vardır (Çizelge 1.1.). Bu tür malzemeler, termo elastisite, süper elastisite ve yüksek sönümleme kapasitesi gibi çeşitli özellikler sergileyebilir, bu da bu tür malzemelerin neden benzersiz olduğunu gösterir (Qader et al. 2019).

Çizelge 1.1. ŞHA'yı üretmek için kullanılan farklı teknikler (Qader et al. 2019)

		Avantajları	
Döküm		Vakum ark yeniden eritme	Yüksek homojenlik ve saflık
		Vakum indüksiyonlu eritme	Tek parti eritme ve düşük maliyet
		Elektron ışını ile eritme	Yüzey ve yığın geometrisinde esneklik
Toz Metalurjisi	Konvansiyonel Süreçler	Konvansiyonel sinterleme	Mikroyapıda düşük yoğunluklu boşluklar
		Yüksek sıcaklık sentezi	Yüksek gözenekli ve biyomedikal uygulamalar için ŞHA
		Sıcak izostatik presleme	Temel toz karışımları için kullanım
		Kıvılcım plazma sinterleme	İnce taneler ve yoğun yapılar, standart karbon içeriği
		Metal enjeksiyon kalıplama	Yüksek gözenekli ŞHA oluşturma
	Katmanlı Üretim	Seçici lazer sinterleme	İşleme gereksizsin karmaşık yapılar üretme
		Seçici lazer ergitme	Yaklaşık tam yoğunluklu fonksiyonel parça imalatı
		Lazerle tasarlanmış ağ şekillendirme	Şekil, boyut ve gözenekliliği kontrol etme, yeni mikroyapılara ve yüksek saflığa sahip alaşımlar üretme
		Elektron ışını ile eritme	Karmaşık geometriler ve düşük maliyet

Genel olarak şekil hafızasına sahip olan malzemeler Cu esaslı, Fe esaslı ve NiTi esaslı olmak üzere farklı gruplar altında incelenmektedir. Bunlar arasında NiTi esaslı olan şekil hafızalı alaşımlar, daha işlevsel olması ve biyouyumluluk gibi önemli özelliklere sahip olması açısından uygulamada kendisine çok daha geniş bir yer bulmaktadır. İlaveten NiTi esaslı alaşımlar 500 MPa seviyelerine kadar gerilme oluşturabilmekte ve yaklaşık %7 oranında çift yönlü şekil değişimi sergileyebilmektedir (Tanaka et al. 2010).

NiTi esaslı filmler birçok farklı uygulama alanında yerini alırken özellikle mikro elektromekanik sistem (MEMS) uygulamaları için dikkat çekici olmuştur. Mikro valfler, optik anahtarlar, mikro basınç sensörleri, mikro aktüatörler vb. uygulamalarda kullanılmıştır. Bunun yanı sıra standart litografi tekniklerinden faydalanarak şekillendirilebilmesi ile bu filmler litografi temeline dayanan farklı uygulamalarda gelecekte çokça tercih edilecektir (Varadan and Varadan 2000; Wu and Schetky 2000).

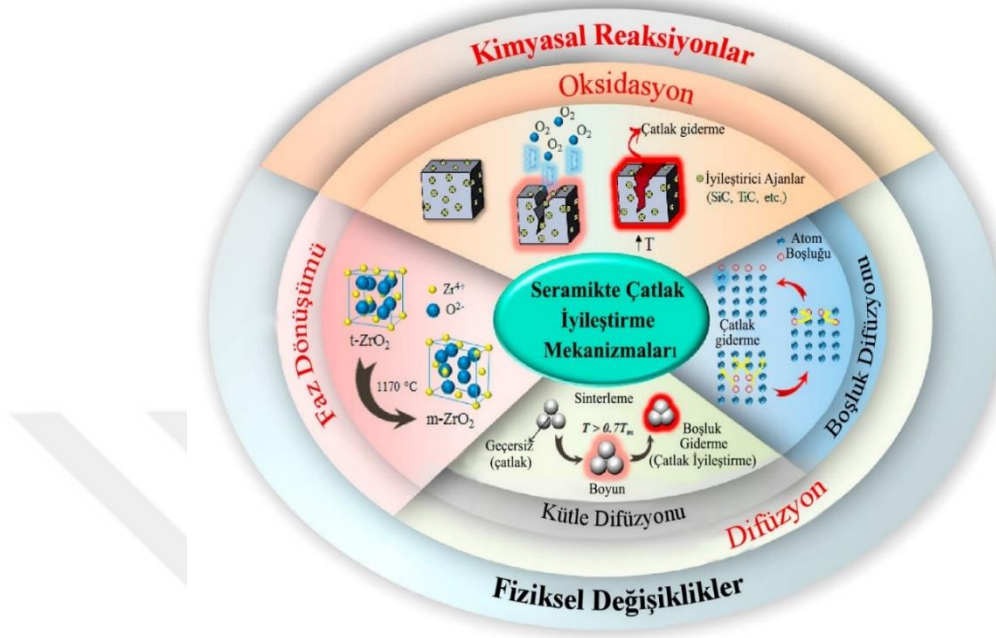
Kendi kendini iyileştirme prosesi bir malzemenin herhangi bir dış etken müdahalesi olmadan bağımsız olarak bozulmamış özelliklerini geri kazanma ve orjinal haline geri getirme yeteneğidir. Günümüzde birçok bilimsel çalışma kendi kendini iyileştiren bir konsept geliştirerek mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerin bütünlüğünü ve güvenilirliğini artırmaya odaklanmıştır. Özellikle polimer ve polimer kompozitler, kemikler gibi biyolojik sistemler, çimento içerikli seramikler vb. malzemelerde kendi kendini iyileştirme uygulamalarının örneklerini görmek mümkündür. Kendi kendini iyileştiren metalik malzemeler söz konusu olduğunda ise pasif oksidasyon, difüzyon ve şekil hafızalı alaşımlar (SMA) ile köprüleme mekanizması başarılı uygulamalardan bazıları olarak sayılabilir (Tavangarian et al. 2018).

Seramik malzemeler termal ve mekanik gerilmelere karşı duyarlıdır. Seramiklerin kırılma oluşu nedeniyle bazı durumlarda uygulamaları sınırlı olabilir. Örneğin, yüksek sıcaklıklı uygulamalarda, termal şok gibi sıcaklığın hızlı artması ve azalması mikro çatlaklar üretebileceğinden, bu durumda anlık ve doğru bir müdahale yapılmadığı takdirde malzemede yapısal bir hata meydana gelebilir. Yıkıcı şekilde sonuçlanabilecek bu hataları önlemek, yapının bütünlüğünü ve hizmet ömrünü korumak için çatlak oluşumunun önüne geçmek gerekir. Bunun için araştırmacılar temelde üç farklı yol izlemişlerdir (Tavangarian et al. 2018).

1. İkincil partiküller, faz dönüşümleri, mikroyapı kontrolü vb. işlemlerle seramiklerin kırılma tokluğunu artırmak
2. Çatlakları incelemek ve harici olarak onarmak için tahribatsız yöntemler uygulamak
3. Çatlak iyileştirme kabiliyetine sahip gelişmiş seramikler üretmek

Son yıllarda en dikkat çekici olan ve birçok çalışmada karşımıza çıkan yöntem seramiklerin çatlak iyileştirme özelliğinden faydalanmak olmuştur. Seramik malzemelerde çatlak iyileşmesi, fiziksel değişiklikler veya kimyasal reaksiyonlar ile meydana gelmektedir. Kimyasal reaksiyon ile meydana gelen çatlak iyileştirme mekanizması oksidasyon mekanizmasıdır. Fiziksel değişimler neticesinde ise faz dönüşüm mekanizması ve difüzyon mekanizması karşımıza çıkmaktadır. Şekil 1.6'da

seramiklerde meydana gelen çatlak iyileştirme mekanizmaları gösterilmektedir (Tavangarian et al. 2018).



Şekil 1.6. Seramiklerde çatlak iyileştirme mekanizmaları (Tavangarian et al. 2018)

Difüzyon mekanizması seramiklerin çatlak iyileştirme işleminde meydana gelen bir mekanizmadır. Seramiklerin çoğu yapısında bulunan küçük çatlakları iyileştirebilme yeteneğine sahiptir. Çatlağı yapı içerisindeki bir dizi boş kafes bölgesi veya bir grup boşluk olarak düşünecek olursak, yüksek sıcaklık etkisiyle difüzyon mekanizması devreye girer ve yapıdaki boşluklar seramik yüzeyine göç eder. Bir diğer difüzyon oluşumunda ise yapıdaki atomların toplu halde çatlaklı bölgelere göç ederek çatlağın kapanması söz konusu olabilir. Böylece yapıdaki çatlak ortadan kaldırılarak hatasız bir yapı elde edilmiş olur. Bununla birlikte tam çatlak iyileşmesini sağlamak için yüksek sıcaklıklarda ($>0,7 T_m$) uzun süreler boyunca ısıtım işlemi gereklidir (Bain 1963).

Faz dönüşümü mekanizması, zirkonyada (zirkonyum dioksit) çatlak iyileşmesine neden olan mekanizmadır. Tetragonal zirkonya $1170^\circ C$ sıcaklığında monoklinik zirkonyaya dönüşür. Bu durum ise çatlağın kendi kendini iyileştirmesine yardımcı olan bir hacim genişlemesidir (Wang and Stevens 1988; Jun et al. 2004).

Oksidasyon mekanizması için iki olasılık mevcuttur. Birincisi olasılıkta yapıda bulunan bir iyileştirici ajan (SiC, TiC vb.) oksijen ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek bir oksit oluşturur. Oluşan oksidasyon ürünlerinin hacmi orijinal malzemenin hacminden fazladır. Böylece oksidasyon ürünlerinden kaynaklanan hacimsel genişleme ile çatlaklar iyi bir şekilde doldurulabilir. İkinci olasılıkta ise, iyileştirici elemanlar önce atmosfer ile reaksiyon girer. Sonrasında oksidasyon ürünleri ile matris arasında bir reaksiyona meydana gelir. Sonuç olarak iyileşme sürecini destekleyen başka bileşikler oluşturur. Böylece çatlak açıklıklarını doldurabilen ve iyileşme durumunu artıran camsı bir faz oluşur. (Roy et al. 2014).

Oksidasyon mekanizması yoluyla çatlak iyileşmesinin gerçekleşebilmesi için iki temel bileşenin aynı anda sağlanması gerekmektedir. Bu parametreler, yeterince yüksek bir sıcaklık ve ortamda bulunması gereken oksijendir. Bu parametrelerden herhangi biri olmazsa malzemede çatlak iyileşmesi meydana gelmez. Örnek olarak Şekil 1.7’de bir SiC takviyeli seramik matris kompozit gösterilmektedir. Görüldüğü gibi kompozitin oksijen varlığında yüksek sıcaklık değerlerinde tavlanması ile ilk aşamada iyileştirici ajan yani SiC okside olmaktadır. Kimyasal tepkime sonrasında oluşan silisyum oksit (SiO_2) hacimsel olarak daha geniş olması sebebiyle çatlağın kapanmasını sağlar ve yüzeyde oluşan bu tabaka daha fazla oksidasyonun oluşmasını engelleyebilir. Ayrıca oluşan SiO_2 malzeme ile ayrı olarak tepkimeye girebilir ve camsı bir faz meydana gelerek çatlağın tamamen iyileşmesi sağlanmış olur (Petrovic and Jacobson 1976; Nam 2013).



Şekil 1.7. Çatlak iyileştirme yeteneğinin gösterimi (Tavangarian et al. 2018)

Bu tez çalışmasında, bal peteği yapısına sahip ve çok katmanlı olacak şekilde iki farklı kompozisyonda yeni nesil kompakt koruyucu kaplamalar üretilmiştir. Üretilen bu kaplamalar, akıllı malzemeler biri olan TiNi alaşımları ile kendi kendini iyileştirebilen/onarabilen Ti_2AlN MAX fazı alaşımlarından oluşmaktadır. Özellikle, bal peteği yapısı kazandırılan TiNi/MAX filmler için, fotolitografi ve plazma aşındırma yöntemleri kullanılarak tek katmanda ikili kaplama sistemi geliştirilmiştir.

TiNi/MAX kaplamaların yapısal, mekanik, tribolojik, yapışma, yorulma ve kendi kendini iyileştirme özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu kaplamalar, magnetron sıçratma yöntemi ile M2 ve Inconel 718 taban malzemeler üzerine biriktirilmiştir. Belirlenen uygun ısıtma işlem parametreleri ile MAX fazı özelliğine sahip Ti_2AlN ve oda sıcaklığında östenit yapıya sahip TiNi filmleri elde edilmiştir. Filmlerin mikroyapısal özellikleri XRD (X-Işını Difraksiyon spektroskopisi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS (Enerji Dağılım Spektrometresi) analizleri ile belirlenmiştir. Ayrıca XPS (X-Işını fotoelektron spektroskopisi) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizleri ile bu filmlerin varlığı doğrulanmıştır. TiNi/MAX filmlerin mekanik özellikleri mikro ve nano sertlik ölçme yöntemleri ile tespit edilmiştir. Uygulanan aşınma testleri ile filmlerin oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta tribolojik performansları araştırılmıştır. Çizik ve multi-pass çizik testleri ile filmlerin yapışma ve yorulma davranışları değerlendirilmiştir. Ayrıca filmlerin kendi kendini iyileştirebilme yetenekleri incelenmiştir.

Bu çalışma, yeni nesil akıllı ve kendini iyileştirebilen kaplama sistemlerinin geliştirilmesine önemli katkılar sağlamaktadır. Elde edilen bulgular, malzeme mühendisliği alanında gelecekteki araştırmalara yol gösterici nitelikte olup, endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. NiTi Şekli Hafızalı Alaşımlar

Süper elastik davranışı ve şekil hafıza etkisine sahip olmasından dolayı NiTi alaşımları popüler bir araştırma konusu haline gelmiştir. Ayrıca bu alaşımların sahip olduğu yüksek miktarlardaki şekil değişimi geri kazanımı ve yüksek aşınma direnci gibi özellikleri NiTi alaşımlarını mühendislik uygulamaları için önemli hale getirmiştir. Zhang and Farhat (2009) çalışmalarında, NiTi alaşımlarının süper elastisite konusunda net bir şekilde anlaşılabilmesi için birçok çalışma yapılması gerektiğini belirtmiştir. Yaptıkları çalışmada, süper elastik NiTi alaşımlarının aşınma, sürtünme, mikro mekanik ve mikroyapısal çalışmaları yapılmış ve saf Ti ve Ni ile karşılaştırılmıştır. Test edilen NiTi alaşımları arasında aşınma anlamında bir fark olmamasına rağmen NiTi alaşımının direnci sırasıyla saf Ti ve Ni'den yaklaşık 30 ve 10 kat daha fazladır. Ayrıca NiTi için gözlemlenen baskın aşınma mekanizmasının, çevrimsel yüklemenin bir sonucu olarak yüzey altı çatlaklarının aşınması ve delaminasyonu olduğu ortaya konulmuştur.

Çiçek and Efeoglu (2016), NiTi esaslı ince filmlerin mikro aktüatörler, mikro aynalar ve mikro pompalar gibi mikro elektro mekanik sistemler (MEMS) uygulamalarının giderek arttığını ifade etmiştir. Üstelik bu filmlerin alt tabakaya yapışması ve yorulma direncinin bu uygulamalar için özellikle önemli olduğunu belirtmiştir. Yaptıkları çalışmada, NiTi şekil hafızalı ince filmlerin sahip olduğu martenzit ve östenit fazlarının yapışma ve yorulma özelliklerini araştırmıştır. NiTi filmleri, magnetron sıçratma tekniği kullanarak bakır ve Si levhalar üzerine biriktirmişlerdir. Filmlerin yapısal analizleri için SEM, XRD ve EDS cihazlarından faydalanmışlardır. Bunların yanı sıra, filmlerin yapışma ve yorulma özellikleri için aşamalı ve çok geçişli çizik testleri yapmışlardır. Faz dönüşüm sıcaklıkları ve histerezisi diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlemişlerdir. Sonuçta, NiTi filmin östenit fazının yapışma ve yorulma direncinin martenzit fazına göre daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Bakır altlık üzerine biriktirilen NiTi ince filmlerin Si altlık üzerine biriktirilenden en az on kat daha yüksek yapışma ve yorulma direnci sağladığını tespit etmişlerdir.

Fu et al. (2003), farklı işlem parametreleri ile silisyum altlık üzerine, bir adet Ti50Ni50 hedefi ve bir adet Ti hedefini birlikte kullanarak magnetron sıçratma tekniği ile NiTi ince filmler üretmiştir. NiTi ince filmlerdeki artık gerilmeleri test edebilmek için eğme test yöntemini kullanmışlardır. Tespit edilen artık gerilmelerin, film biriktirme sıcaklığına, gaz basıncına, ısıtma işlem sıcaklığına ve kimyasal kompozisyona önemli ölçüde bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Isıtma işlem ile elde edilen kristal yapıdaki NiTi ince filmlerin sahip olduğu bu gerilmelerin, östenit fazdan martenzite geçişte azaldığı, martenzit fazdan östenit faza geçişte ise arttığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, üretilen ince filmin sahip olduğu Ni/Ti oranlarının artık gerilmelerin oluşumunda daha baskın bir rol oynadığını gözlemlemişlerdir.

Çiçek (2015) çalışmasında, kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma tekniğini kullanarak bakır altlık malzemesi üzerine NiTi esaslı kristal yapıya sahip ince filmler üretmiştir. Bu filmlerin yorulma davranışını, mekanik özelliklerini, adezyonunu ve şekil hafıza özelliğini belirlemiştir. Kristal yapıyı direk olarak elde edeceği parametreleri belirledikten sonra NiTi ince filmler büyüttür. Büyütülen filmlerin, yapısal özelliklerini tespit etmek için SEM, XRD, EDS ve DSC analizleri yapmıştır. Mekanik özelliklerini, adezyon özelliklerini ve yorulma davranışlarını belirlemek için sırasıyla mikro sertlik, çizik ve multi-pass çizik testleri gerçekleştirmiştir. Sonuç olarak eşit atomlu (Ti%50, Ni%50) ince filmler üretmek için NiTi hedefe ilaveten birde saf Ti hedef kullanmak gerektiğini ve ısıtma işlemi gerek kalmaksızın direk olarak kristal yapıya sahip NiTi ince filmler üretilabileceğini ortaya koymuştur.

Surbled et al. (2001) çalışmalarında, argon atmosferinde geleneksel diyot sıçratma tekniği kullanarak NiTi ince filmler üretmiştir. Isıtılmamış altlıklar üzerine biriktirilen filmler amorf yapıdadır. Bu filmleri kristal yapıya dönüştürmek ve SMA malzeme elde etmek için, numuneler 600- 1000 K arasındaki çeşitli sıcaklıklarda 15 dk süre ile $5,3 \times 10^{-5}$ Pa vakum basıncında 20 K/min ısıtma ve soğutma oranlarında tavlama yapılmıştır. Filmin ısıtma işlem sıcaklıklarının ve bileşim oranlarının dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ti bakımından zengin filmlerin oda sıcaklığından daha yüksek dönüşüm sıcaklıkları gösterdiğini, Ni bakımından zengin filmlerin dönüşüm sıcaklıkları ise ortam sıcaklığının altında olduğunu ifade etmiştir. Ayrıca 693 K, 873 K ve 1023 K de tavlama yapıldıktan sonra, Ni bakımından zengin filmlerde dönüşüm sıcaklıklarının hemen

hemen benzer olduğu, Ti bakımından zengin filmlerde ise dönüşüm sıcaklıklarında bir artış olduğu gözlenmiştir. Üstelik Ti bakımından zengin filmlerin 600 K üzerindeki sıcaklıklarda şekil hafıza özelliği sergilediği görülmüştür.

Reddy and Udayashankar (2017) çalışmalarında, Ni ve Ti ayrı elementel hedefler kullanarak DC magnetron püskürtme tekniği silikon (100) altlıklar üzerine biriktirilen neredeyse eşit atomlu (%50,3 Ni ve %49,7 Ti) NiTi ince filmler elde etmişlerdir. Filmler, çeşitli sıcaklıklarda, yani 350, 450, 550 ve 650°C’de bir saat süreyle tavlannmıştır. XRD analizleri ile kristallik derecesinin 550°C’ye kadar arttığını ancak 650°C’de azaldığını tespit etmişlerdir. Ortalama pürüzlülük değerinin 350°C’den 550°C’ye kadar çekirdeklenme ve tane büyümesi nedeniyle arttığını ancak 650°C’de yeniden kristalleşme ile ikincil tane büyümesinin oluşması nedeniyle azaldığını görmüşlerdir. Sertlik ve elastiklik modülü değerlerinin 550°C’de maksimum 167 GPa seviyelerine kadar çıktığını ve 650°C’de ise 141 GPa seviyelerine kadar düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Li et al. (2018) çalışmalarında, DC magnetron püskürtme tekniği kullanarak ve akabinde tavlama işlemi ile düşük maliyetli sıcak preslenmiş Ti-Al-N hedeflerinden polikristal Al_2O_3 üzerinde tek fazlı Ti_2AlN kaplamalar hazırlamıştır. Kaplamanın kristalleşmesinin 500 °C ile 600 °C arasında başladığını ve 700°C’de 1 saat tavlamadan sonra tek fazlı polikristal Ti_2AlN kaplamaya dönüştüğünü tespit etmişlerdir.

2.2. MAX Fazı Alaşımlar

Yang et al. (2012) çalışmalarında, farklı bileşimlere sahip Ti-Al-N filmlerini darbeli magnetron sıçratma yöntemini kullanarak ve nitrojen akış hızını değiştirerek üretmiştir. Ardından bu filmleri 700°C’de atmosfer koşullarında ısıtılma işlemine tabi tutmuştur. Ti_2AlN fazının oluşumunun film bileşimine büyük ölçüde bağlı olduğu ifade edilmiş ve bu XRD sonuçları ile biriktirilen filmlerin hepsinde Ti_2AlN MAX fazının oluşmadığının görülmesi ile doğrulanmıştır. Ti_2AlN fazlarının katı hal reaksiyonu yoluyla tavlamadan sonra elde edilebileceği ortaya konulmuştur. Ayrıca filmlerdeki azot konsantrasyonunun faz oluşumunda anahtar rol oynadığı ve kritik değerin 22,5-29,6 aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Li et al. (2013) yaptıkları çalışmada, Cr_2AlC MAX fazlı alaşımın oksidasyon ve çatlak iyileştirme davranışını incelemiştir. 0,3–2,5 mm uzunluğunda ve 0,1–2 μm açıklığa sahip çatlakların 1100°C’de 100 saat boyunca iyileştirme konusunda iyi bir yetenek sergilediği görülmüştür. Hem çatlak uzunluğunun hem de iyileşme süresinin artık gerilmeleri ve geri kazanılan mukavemeti etkilediği belirtilmiştir. Başlangıçtaki küçük çatlaklar için, iyileştirilmiş numunenin mukavemetinin başlangıç mukavemetini aştığı görülmüştür. İyileşmiş çatlakta bulunan oksitlerin bileşiminin iyileşme süresi ile değiştiği tespit edilmiştir. Kısa sürede iyileşen çatlaklarda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ taneciklerinin karışımları bulunurken 1100°C’de uzun sürede iyileşen çatlaklarda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ olduğu bulunmuştur.

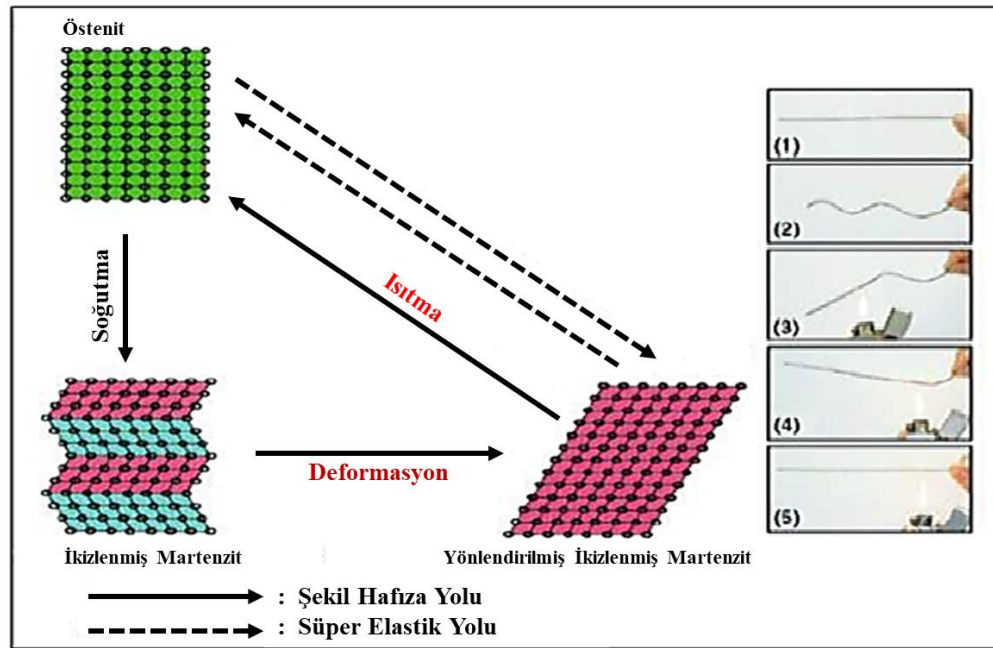
Ma et al. (2013) çalışmalarında, Ti_3AlC_2 MAX fazlı alaşımının, yüksek sıcaklıkta oksitleyici bir ortamda, yapısında bulunan küçük çatlakları oksidasyon ürünleri ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve TiO_2) ile kendiliğinden onarabildiğini tespit etmişlerdir. Bu kaplamalara yapılan aşınma testlerinde 0,3 gibi oldukça düşük seviyede sürtünme katsayısı (COF) değerleri ve aşınma sonrası oluşan izlerde iyileşmeler/onarımlar tespit edilmiştir.

Li et al. (2012) çalışmalarında, Ti_2AlC MAX fazlı alaşımın çoklu çatlak iyileşme durumunu incelemiştir. Bu nedenle çatlak oluşturmak için 3 noktadan eğme testinden faydalanmıştır. Ayrıca Knoop elmas uç kullanarak malzeme üzerinde girinti oluşturmuştur. Bu malzemeleri 2 saat boyunca 1200°C’de atmosfer ortamında bekleterek oluşturulan çatlakların iyileştirilmesi sağlanmıştır. Isıl işlemten sonra, aynı prosedürle aynı yerde başka bir kırık oluşturulmuş ve çatlakları iyileştirmek için benzer iyileştirme prosedürleri uygulanmıştır. Dördüncü kırılma ve iyileşme döngüsüne kadar, çatlakların tamamen iyileştirilebileceğini ancak iyileşme sürecinden sonra döngü sayısı arttıkça çatlağın daha da genişlediğini bu sebeple aynı iyileşme süreci ile çatlağı iyileştirmenin mümkün olmadığını ve 8 kırılma döngüsüne sahip bir numunenin tam iyileşmesi için 1200°C’de tavlanma süresinin 100 saate çıkarılması gerektiğini bildirdiler. Önce çatlak duvarlarına bitişik Al_2O_3 , ardından çatlağın ortasında TiO_2 oluştuğunu ve ayrıca daha küçük genişlikteki iyileşmiş çatlaklarda yine TiO_2 oluşumunu gözlemlemişlerdir .

2.3. Kuramsal Temeller

2.3.1. Şekil hafıza özelliği

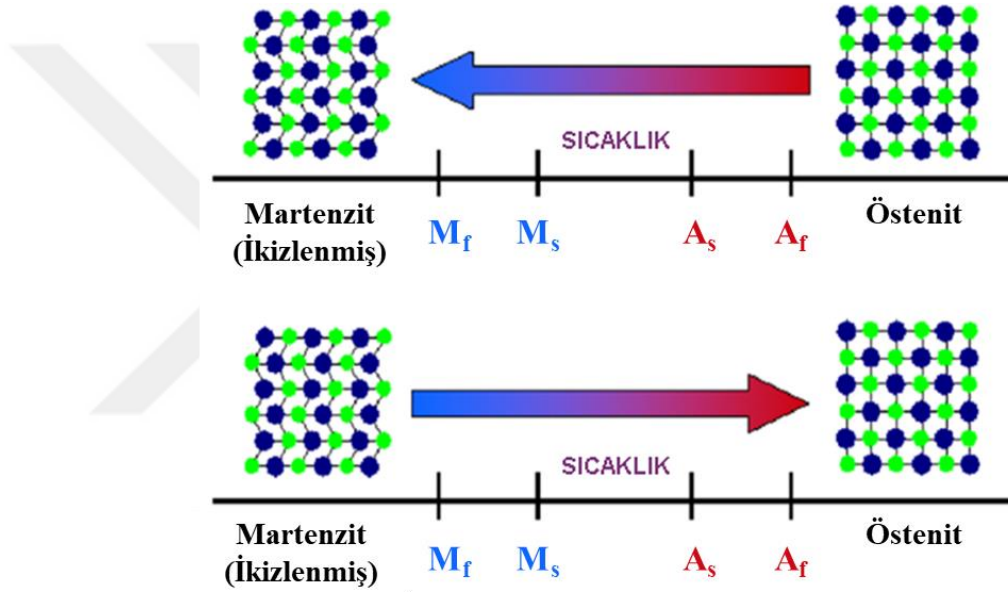
Malzemenin belli bir miktar deformasyona uğradıktan sonra termal, optik, elektrik veya mekanik bir etki sonucunda tekrar ilk şeklini kazanması durumuna şekil hafıza özelliği denilmektedir. Şekil hafızalı alaşımların bu özelliği, en az iki farklı temel faza sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil hafıza özelliğine sahip olan ve ticari anlamda da çokça tercih edilen en geniş kullanım alanına sahip malzemeler Ni-Ti alaşımlarıdır. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi bu alaşımlar düşük sıcaklıklarda martenzit fazda, yüksek sıcaklıklarda da östenit fazda bulunmak üzere iki temel fazdan oluşur. Yüksek sıcaklıklarda malzeme yüzey merkezli kübik (YMK) kristal kafes yapısındaki B2 östenit ana fazında iken düşük simetrideki B19’ martenzit fazı tetragonal, ortorombik veya monoklinik yapıda olabilir. Bu kafes yapıları sahip olduğu dislokasyonların kolay hareket edebilmesi için yeterince kayma sistemine sahip olmadığından deformasyon ikizlenmesi şeklinde gerçekleşir. Bu sebeple martenzitik yapı, ikizlenmiş ve yönlendirmeli ikizlenmiş martenzit olarak iki farklı şekilde ifade edilmektedir. Deformasyon sonrası sıcaklığı artırıldığında ise yapı östenit fazdaki orijinal şekline geri döner. (Otsuka and Kakeshita 2002; Antonucci and Martone 2015; Figueroa et al. 2020; Bignon et al. 2021).



Şekil 2.1. ŞHA'nın faz dönüşümleri (Otsuka and Kakeshita 2002)

2.3.2. Martenzitik dönüşüm davranışı

Şekil hafızalı alaşımlar, şekil hafıza etkisi ve süper elastisite olmak üzere iki farklı özelliğe sahiptir. Bu özellikler gerilme ve sıcaklığın etkilerine bağlı olarak martenzitik faz dönüşümünün (Şekil 2.2) meydana gelmesi ile ortaya çıkar. Martenzitik dönüşüm, bir fazdan diğer bir faza dönüşümü ifade eden difüzyonsuz bir katı hal dönüşümüdür. (Shaw and Kyriakides 1997; Orgéas and Favier 1998). Bu katı hal dönüşümünde malzemede bulunan atomlar kristal kafesteki yerlerini terk etmeden çok az bir yer değişikliği neticesinde yeni bir düzen oluşturur (Yamauchi et al. 2011).

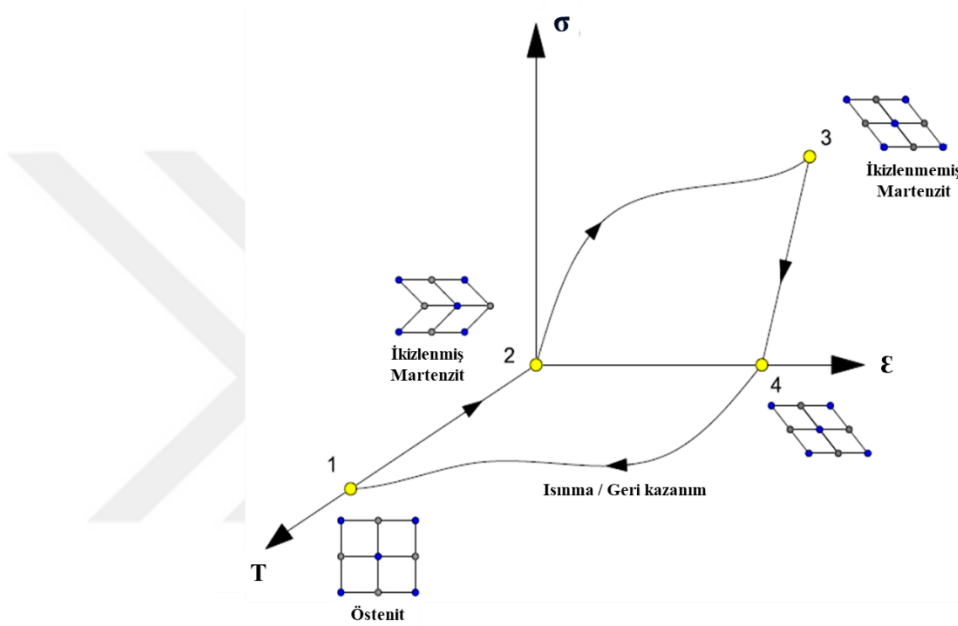


Şekil 2.2. Martenzitik dönüşüm (Kumar and Lagoudas 2008)

Faz dönüşüm sıcaklıkları temelde alaşıma ilave olarak katılan üçüncü veya dördüncü bir elemente, alaşımın kimyasal kompozisyonuna, uygulanan termal işlemlere bağlıdır. Ana fazın düzen derecesi, ana fazdaki tanelerin büyüklüğü ve mikro yapıda bulunan kusurlar da faz dönüşüm sıcaklıklarını birkaç derece etkileyebilir (MacQueron et al. 1991).

Şekil 2.3'te gösterildiği gibi şekil hafıza etkisi, M_f sıcaklığının altında ŞHA'nın martenzit fazda iken deforme edilmesi ve sonrasında A_f sıcaklığının üzerinde östenit fazda ilk şeklini geri kazanması durumudur. Şekil hafıza etkisinde faz dönüşümünü sağlayan itici güç sıcaklıktır. Ayrıca bu etki temelde termoelastik martenzitik dönüşüme dayanır. Aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi östenit fazdaki alaşım 1'den 2'ye

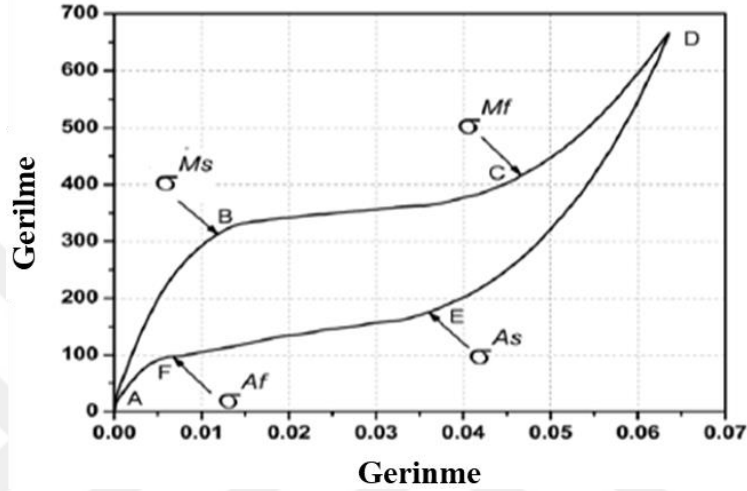
soğutulduğunda ikizlenmiş martenzit yapı meydana gelir fakat burada malzemede bir deformasyon değil sadece iç yapıda bir faz dönüşümü gerçekleşmiş demektir. Bunun nedeni atomların bulundukları kafes noktalarında yerlerini muhafaza etmesindendir. Ardından alaşıma bir yük uygulandığında 2'den 3'e bir deformasyon meydana gelir. 3'ten 4'e uygulanan yükün kaldırılması ile alaşımda kalıcı deformasyon söz konusudur. ŞHA bu haliyle A_f dönüşüm sıcaklığının üzerinde bir değere ısıtıldığında tekrar östenit faza döner ve orjinal şeklini yeniden kazanır (Saburi et al. 1980).



Şekil 2.3. Şekil hafıza etkisinin gösterimi (Özkul vd 2020)

Şekil hafıza etkisi tek yönlü ve çift yönlü etki olmak üzere ikiye ayrılır. Tek yönlü şekil hafıza etkisi en basit olan dönüşüm şeklidir. ŞHA M_f sıcaklığının altında plastik olarak deforme edilirse ve sonrasında A_f sıcaklığının üzerine ısıtılırsa maruz kaldığı deformasyonu yok ederek ilk şekline geri döner. Fakat bu alaşım tekrar M_f sıcaklığının altına soğutulursa deforme olduğu şekline geri dönemez. Sonuç olarak bu ŞHA için östenit fazda tek bir şekil hafıza özelliğine sahip olduğu söylenebilir. Eğer A_f sıcaklığının üzerine çıkarılarak orijinal şeklini geri kazanan alaşım tekrar M_f sıcaklığının altına soğutulursa deforme edilmiş şeklini alırsa bu durumda hem martenzit hem de östenit fazdaki şeklini hatırlayabildiğinden çift yönlü şekil hafıza etkisine sahip demektir (Gopinath et al. 2020).

Süper elastisite, farklı kristal yapıları arasındaki bir dönüşüm için ortaya çıkabilen ve doğrusal olmayan bir gerilme-şekil değiştirme davranışdır. Süper elastik davranışın faz dönüşümünü ortaya çıkaran itici güç kuvvettir. Süper elastisite özelliğine sahip bir alaşım A_f sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta östenit fazda iken herhangi bir sıcaklık değişimi olmaksızın, sadece maruz kaldığı yükün ortadan kalkması sonucunda orijinal formunu tekrar kazanabilir (Motahari and Ghassemieh 2007).



Şekil 2.4. ŞHA'ya ait örnek bir süper elastik gerilme-gerinme eğrisi (Kumar and Lagoudas 2008).

Şekil 2.4'te NiTi alaşımına ait süper elastisite özelliğinin oluşum mekanizması gösterilmektedir. Oluşan gerilmeye bağlı olarak $\sigma^{Ms} - \sigma^{Mf}$ aralığında meydana gelen faz dönüşümü ile ikizlenmiş martenzit oluşmuştur. Gerilme değerinin daha da fazla artırılması ile ikizlenmiş martenzitin elastik deformasyona uğradığı görülebilir. Bu durumda yükleme durumunda şekil değişimlerinin hem elastik hem de elastik olmayan şekil değişimleri olduğu söylenebilir. Uygulanan yükün sabit bir sıcaklıkta kaldırılmaya başlanması ile σ^{As} değerinde östenitik faz dönüşümü başlar. σ^{Af} seviyesine ulaşıldığında faz dönüşümü tamamlanmış olur ve şekil değişiminin geri kazanıldığı gözlenebilir (Kumar and Lagoudas 2008).

2.3.3. NiTi alaşımlı ince filmler

Şekil hafıza özelliğine sahip alaşımların ince film formunda üretilmeye başlanması özellikle MEMS uygulamaları için dikkat çekici olmuştur. Özellikle NiTi alaşımları ŞHA arasında sahip olduğu önemli özellikler bakımından birçok uygulamada

yerini almıştır. Bu alaşımlar büyük güç/ağırlık oranı sayesinde ürettiği güç miktarı, yüksek orandaki şekil değişimi kazanımı, düşük seviyedeki enerji tüketimi, iyi derecedeki korozyon ve elektrik direnci gibi önemli özellikleri bir arada bulundurmaktadır (Tabib-Azar et al. 1999).

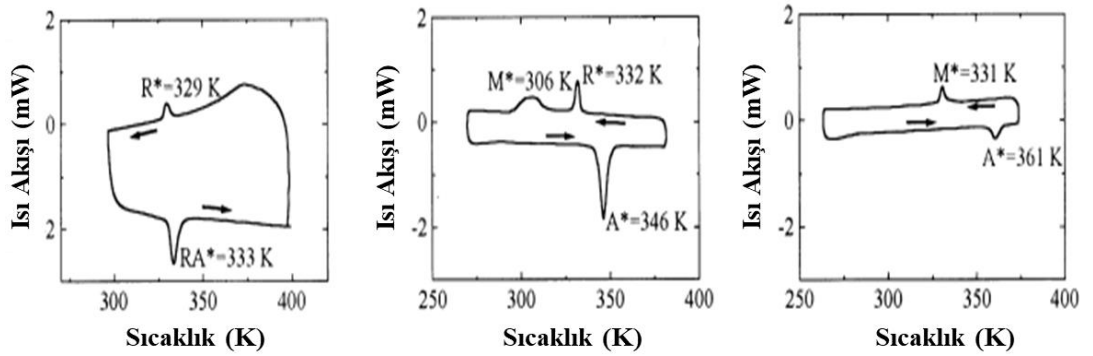
NiTi ince filmlerin tarihsel sürecine bakıldığında, ilk NiTi ince film üretimini Sekiguchi ve çalışma arkadaşlarının ilk defa 1983 yılında gerçekleştirdiğini görebiliriz. 1986 yılına gelindiğinde Kim ve arkadaşları NiTi ince filmi ilk kez manyetik alanda sıçratma tekniği ile üretmiş ve R-fazı dönüşümünü tespit etmiştir. 1990 yılında Walker ve çalışma arkadaşları yine sıçratma tekniğini kullanarak NiTi alaşımını film şeklinde üretmiştir. Fakat üretilen filmin kristal yapıda değil amorf yapıda olduğu fark edilmiştir. Yine aynı yılda, Bush ve Johnson DC manyetik alanda sıçratma tekniğini kullanmış ve eş atomlu NiTi filmi üretmiş sonrasında ise 723 K sıcaklıkta ısıtma işlemi gerçekleştirilerek kristal bir yapı elde etmiştir (Telli 2004; Otsuka and Ren 2005).

NiTi esaslı şekil hafızalı alaşımları film şeklinde üretmek mühendislik uygulamaları açısından farklı bir öneme sahiptir. Bu filmleri üretmek için birçok farklı teknik kullanılıyor olsa da en çok tercih edileni sıçratma tekniğidir. NiTi filmlerde süper elastik özellik, faz dönüşüm sıcaklıkları ve şekil hafıza davranışı filmin metalürjik özellikleri açısından (termomekanik işlemler, alaşım içeriği, kontaminasyonlar, ısıtma işlemler, yaşlandırma vb.), uygulama şartlarından (yükleme koşulları, ısıtma-soğutma oranı, çevrim miktarı, ısıtma iletimi, gerilme değeri vb.) ve sıçratma şartlarından (hedef sayısı, hedef gücü, altlık-hedef arası mesafe, çalışma basıncı, ortam sıcaklığı vb.) fazlaca etkilenir. (Namazu et al. 2006; Kishi et al. 2013; Pan et al. 2014).

NiTi esaslı ince filmlerin mikroyapı özelliklerinin ve kimyasal kompozisyonlarının çok iyi bir şekilde kontrol edilebilmesi ile bu filmlerin uygulama alanlarına göre istenilen seviyelerde şekil hafıza özelliği göstermesi, üstün mekanik özellikler taşıması sağlanabilir. Bu filmlerin üretiminin ardından kristal yapıları incelendiğinde amorf bir yapı ile karşılaşılmaktadır. Bu sebeple üretilen filmler ikinci bir işlem olarak ısıtma işlemine tabi tutulur. Isıtma işlemi genellikle vakum ortamında 500 ile 700°C aralığındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Böylece kristal bir iç yapı elde edilmiş olur. NiTi filmlerin şekil hafıza özelliğini ve süper elastik (psödoelastik) özelliğini

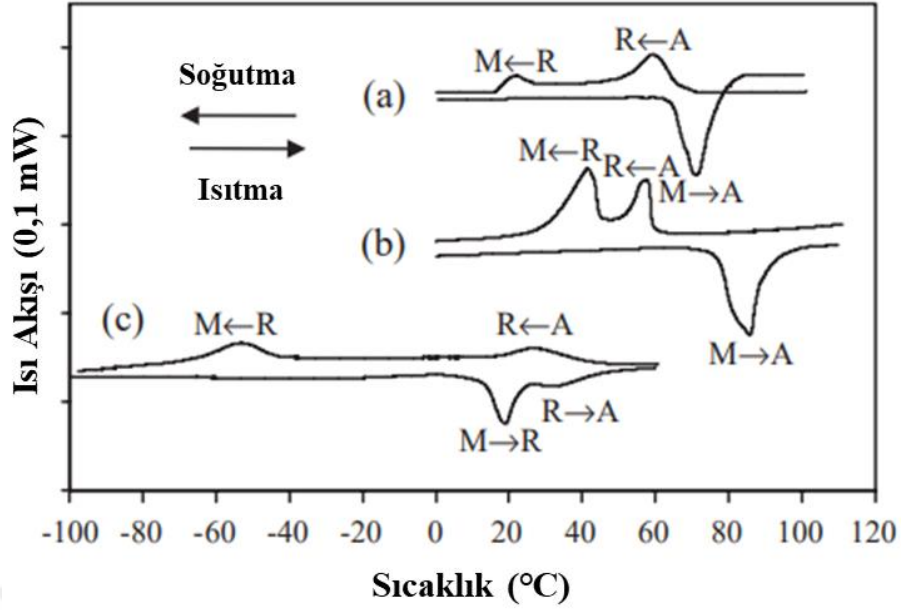
kazanabilmeleri için oksijensiz ve/veya düşük vakum ortamında ısıtılma işlemi yapılması çok önemlidir. NiTi filmin yapısına dahil olacak çok az miktardaki oksijen bile şekil hafıza özelliğini ve süper elastik özelliğini sağlayan faz dönüşüm sıcaklıklarını önemli derecede etkilemektedir. Ayrıca literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında ısıtılma işlemi sırasında sıcaklık değerleri, ısıtılma süreleri, oluşturulan filmin kimyasal kompozisyonu ve kalınlığı kristalleşme için önemli parametreler olarak karşımıza çıkmaktadır. (Chu et al. 2000).

Belli bir ısıtılma sıcaklığının üzerine çıkıldığında Ti bakımından zengin filmlerin şekil hafıza özelliğinin görülemediği ve faz dönüşüm sıcaklıklarının artış gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 2.5'te ısıtılma sıcaklığının 400°C'den 750°C sıcaklığa çıkartılması ile dönüşüm sıcaklıklarının değişimi gösterilmektedir (Surbled et al. 2001).



Şekil 2.5. %52 oranında Ti içeren NiTi filmlerin faz dönüşümleri (Surbled et al. 2001)

NiTi ince filmin sahip olduğu özellikler kendi bileşim oranlarına karşı oldukça hassastır. Eş atomlu bir NiTi filmdeki Ni veya Ti oranının %1'lik bir sapma göstermesi bile dönüşüm sıcaklıklarında 100°C'lik kaymaya neden olabilir. Şekil 2.6'da eş atomlu ve Ti bakımından zengin filmlerin dönüşüm sıcaklıklarının oda sıcaklığının üzerinde olduğu, Ni bakımından zengin filmin dönüşüm sıcaklıklarının ise oda sıcaklığından daha düşük olduğu görülmektedir (Behera et al. 2020).

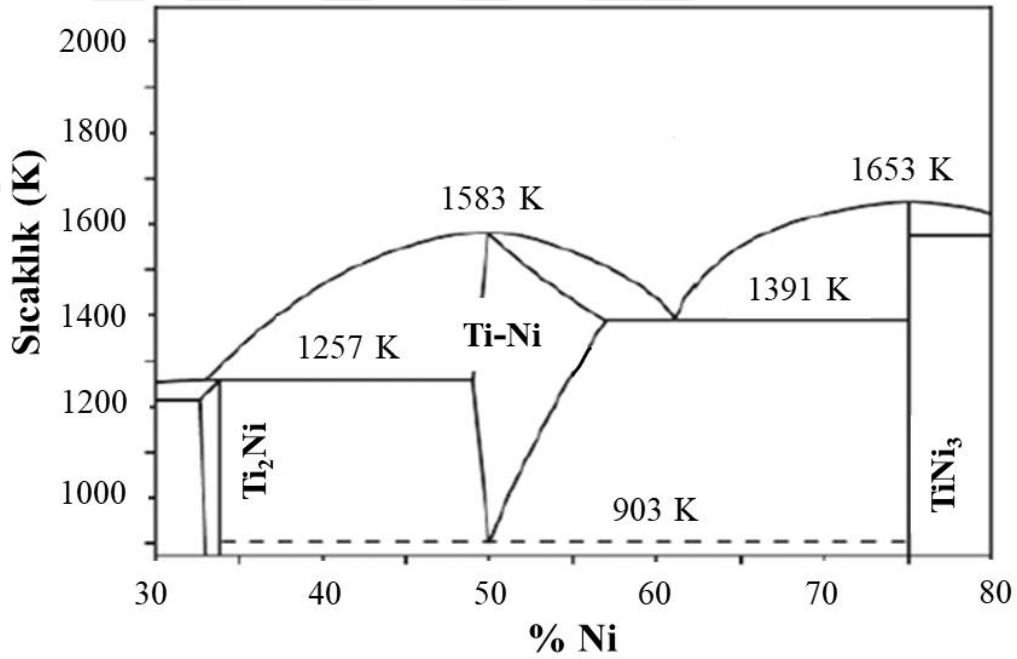


Şekil 2.6. İçerik bakımından farklı NiTi filmlerin DSC eğrileri (Sanjabi et al. 2005)

Film kalınlığının kristalizasyon ve şekil hafıza etkisi üzerindeki etkileri son zamanlarda birkaç grup tarafından araştırılmıştır. NiTi filmler genellikle büyütme sırasında veya ısıtma işlem sonrasında yüksek bir sıcaklığa (400°C ile 650°C arasında) maruz kalırlar. Böyle bir sıcaklıkta film kalınlığının çok ince olması film ve altlık arasındaki yüzey oksidasyonunu ve arayüzey difüzyonunu etkileyeceğinden faz dönüşüm davranışını önemli ölçüde etkileyebilir. Literatürde 50 nm'lik bir filmde film ve altlık arasındaki termal genleşme farkından dolayı görünür bir faz dönüşümü olmaksızın yalnızca bir termal etkinin görülmesi söz konusudur. 4 µm kalınlığa kadar olan nispeten daha kalın filmler ise gerilme-sıcaklık histerezis döngüleri oluşturduğundan şekil hafızası etkisini gösterir. Film kalınlığının artmasıyla artık gerilimi keskin bir şekilde azalır ve daha sonra düşük bir değerde kalırken, toparlanma gerilimi önemli ölçüde artar. Ayrıca toparlanma gerilimi film kalınlığındaki daha fazla artışla kademeli olarak azalmadan önce 820 nm'lik bir film kalınlığında maksimuma ulaşır. Bu durumlar göz önüne alındığında, NiTi filmlerde görünür bir şekil hafızası etkisini garanti etmek için minimum kalınlığın yaklaşık 100 nm olması gerekmektedir. Onlarca nanometre kalınlığındaki filmlerde yüzeyde oluşan oksit ve oksijen difüzyon tabakasının yanı sıra bir arayüzey difüzyon tabakası baskındır. Çok ince bir filmde hem yüzey oksit hem de arayüzey difüzyon katmanlarından gelen birleşik kısıtlayıcı etkiler faz dönüşümünü olumsuz yönde etkileyecektir. Film kalınlığı birkaç yüz nanometrenin üzerine çıktığında yüzeyde oluşan oksidin, oksijen difüzyon tabakasının ve inter difüzyon tabakasının etkileri nispeten

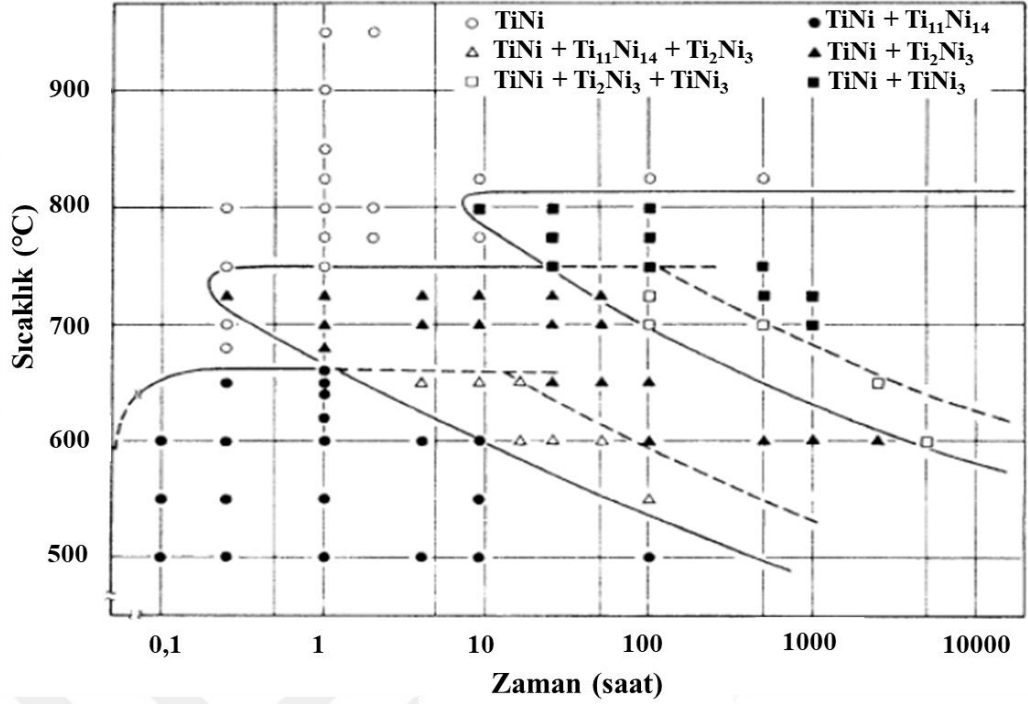
önemsiz hale gelir. Bu nedenle, faz dönüşümü önemli hale gelir ve kalınlık arttıkça toparlanma gerilimi artar. Film kalınlığındaki daha fazla artışla, filmlerde giderek daha fazla tane sınırı oluşur. Tane sınırları büyük miktarlardaki distorsiyon ve ikizlenme oluşumları için zayıf noktalar. Bu nedenle film kalınlığı arttıkça toparlanma geriliminde azalmalara neden olmaktadır (Ishida and Sato 2003; Wan and Komvopoulos 2005; Fu et al. 2006; Wang et al. 2008).

NiTi esaslı alaşımlar, faz dönüşümleri sayesinde süper elastik özellikler sergilerler. Bu alaşımların sahip olduğu iki temel faz olan östenit ve martenzit fazları alaşımların süper elastik özelliğini belirler. NiTi alaşımına ait faz diyagramı Şekil 2.7’de verilmiştir. Bu faz diyagramı ısıtma işlemleri ve şekil hafıza özelliklerinin geliştirilmesi için önemlidir. Birçok araştırmacı NiTi alaşımına ait faz diyagramını araştırmıştır. Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 ve $TiNi_3$ fazlarının yüksek sıcaklıkta zamanla ortaya çıktığını tespit etmiştir.



Şekil 2.7. NiTi alaşım sistemine ait faz diyagramı (Miyazaki et al. 2009)

Ti₃Ni₄ fazı düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde oluşurken, Ti₂Ni₃ fazı nispeten yüksek sıcaklıklarda ve sürelerde, TiNi₃ fazı ise çok yüksek sıcaklıklarda ve uzun zamanlarda oluşmaktadır. Ti₃Ni₄ ve Ti₂Ni₃ fazları geçiş fazları olup sıcaklık ve zamandaki artışla kademeli olarak TiNi₃ fazını oluşturur. Bu dönüşümler sıcaklık-zaman-dönüşüm eğrileri ile Şekil 2.8’de gösterilmektedir (Otsuka and Ren 2005).



Şekil 2.8. Ti-52Ni alaşımlarının sıcaklık-zaman-dönüşüm eğrisi (Otsuka and Ren 2005)

2.3.4. MAX fazı

1960 yılında, Viyana’da Hans Nowotny ve çalışma arkadaşları 100’den fazla yeni karbür ve nitrür keşfetmiştir. Bu fazları tanımlamak için D, E, G ve H fazları gibi alfabetik sıraya göre ifadeler kullanılmıştır. Bunlar arasında H fazları ile bu faz ailesine yakın olan Ti_3SiC_2 ve Ti_3GeC_2 vardı. Bu alaşımlar 1990 yıllarına kadar pek ilgi görmese de sonrasında Barsoum ve El-Ragby Ti_3SiC_2 fazını saf olarak üretmeyi başarmış ve MAX fazlı seramikler tekrar ilgi odağı haline gelmiştir. Daha sonra Ti_4AlN_3 alaşımını keşfettiklerinde, bu fazların birbirlerine benzer özellikler taşıyan temel bir yapıyı paylaştığı ortaya çıkmıştır. Bu farkındalık, MAX fazları terminolojisini ortaya çıkardı (Eklund et al. 2010; Atasoy vd 2018).

MAX fazlı alaşımlar, metalik ve seramik özelliklerin benzersiz bir kombinasyonuna sahiptir. Metaller gibi, iyi bir işlenebilirlik, yüksek elektriksel ve termal iletkenlik özellikleri taşıırken, seramikler gibi oksidasyona ve termal şoka karşı son derece dirençlidir. Bu alaşımlar, Çizelge 2.1’de verildiği gibi malzeme sistemlerine ve stokiometrik yapılarına bağlı olarak iki farklı grupta incelenmektedir. Malzeme

2. KAYNAK ÖZETLERİ

sistemlerine göre, günümüzde 10'dan fazla MAX sistemleri bulunmaktadır (Eklund et al. 2010; Atasoy vd 2018).

Çizelge 2.1. MAX fazlı alaşımların sınıflandırılması (Atasoy vd 2018)

Malzeme Sistemleri	Stokiyometrik Yapıya Göre				
	I - 211	II - 312	III - 413	IV - 523	V - 725
Ti-Si-C	V ₂ AlC	Ti ₃ SnC ₂	V ₄ AlC _{2,69}	Ti ₅ Al ₂ C ₃	Ti ₇ Si ₂ C ₅
Ti-Al-C	Ti ₂ AlC	Ta ₃ AlC ₂	Nb ₄ AlC ₃	Ti ₅ Si ₂ C ₃	
Ti-Sn-C		Ta ₃ Al _{0,6} Sn _{0,4} C ₂		(V _{0,5} Cr _{0,5}) ₅ Al ₂ C ₃	
V-Al-C		V ₃ AlC ₂			
V-Cr-Al-C		Ti ₃ SiC ₂			
Ta-Al-Sn-C		Ti ₃ AlC ₂			

MAX fazlı alaşımlar, katmanlı bir yapıya sahip olan altıgen kristal sistemli üçlü karbür veya nitrür seramik ailesidir. Genel formülleri $M_{n+1}AX_n$ 'dir. Bu gösterimde; n genellikle 1-3'e eşittir, M bir geçiş metalidir, A genellikle IIIA veya IVA grubu elementidir ve X ise karbonu (C) ya da azotu (N) temsil eder. Son yıllarda ayrıca bazı MAX fazlarında karbon (C) ya da azot (N) yerine bor (B) elementi de kullanılmaya başlanmıştır (Ali et al. 2020; Rackl 2020). Şekil 2.9'da MAX fazlarının oluşumunda yer alan elementlerin periyodik tablodaki gösterimleri verilmiştir.

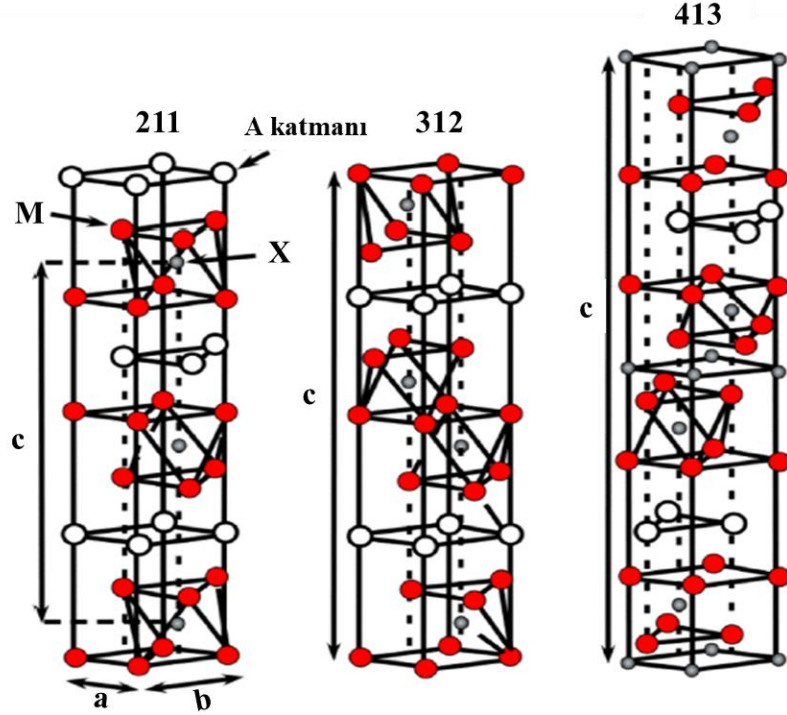
Periodic table highlighting elements for MAX phases. The table is color-coded: red for transition metals (M), blue for A-group elements (A), and black for carbon/nitrogen (X). The legend indicates: M (red square) Geçiş metali, A (blue square) A grubu elementi, X (black square) C ve/veya N.

Şekil 2.9. MAX fazlarını oluşturan elementler (Barsoum and Radovic 2011)

Periyodik tabloya baktığımızda geçiş metalleri Ti, V, Cr, Mo, Ta, Sc, Nb, Zr ve Hf'dir. MAX fazları, M_2AX , M_3AX_2 ve M_4AX_3 şeklinde oluşturulduğunda, n değerleri sırasıyla 211, 312 ve 413 olarak gösterilmektedir (Amini and Barsoum 2009). Ayrıca

literatüre bakıldığında 514, 615 ve 716 MAX fazları da vardır. (Palmquist et al. 2004).

Şekil 2.10 MAX fazlarının (211, 312 ve 413) altıgen birim hücrelerini göstermektedir.



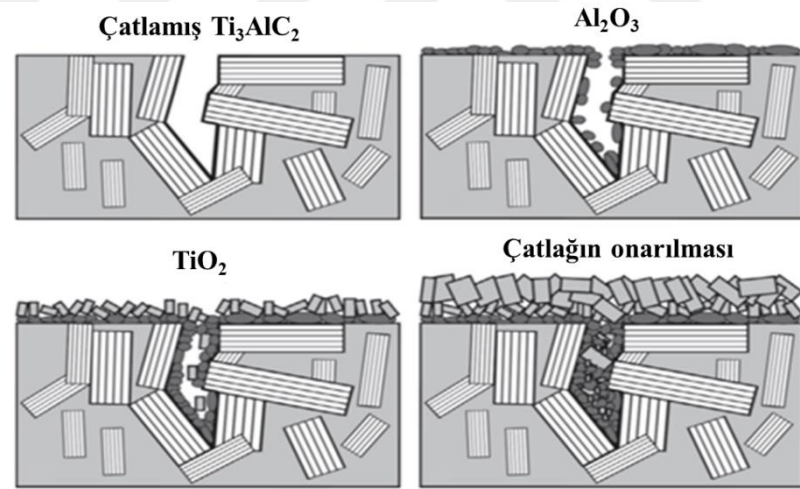
Şekil 2.10. Farklı n değerlerindeki $M_{n+1}AX_n$ fazlarının kristal yapılarının gösterimi (Magnuson and Mattesini 2017).

Seramik malzemelerdeki kimyasal bağlardan farklı olarak, MAX fazlarında metalik-iyonik-kovalent bağların karışımından oluşan çok güçlü bir kimyasal bağ bulunmaktadır. Bundan dolayı hem seramiklerin hem de metallerin özelliklerini (elektriksel ve termal iletkenlik, iyi bir oksidasyon direnci, hafiflik, iyi bir termal şok direnci, dayanıklılık, iyi bir işlenebilirlik, çok yüksek sıcaklıklarda kararlılık, süneklik vb.) bir arada taşıyabilir (Barsoum 2000; Barsoum and Radovic 2011). MAX fazları sahip oldukları bu benzersiz özelliklerinden dolayı elektrik kontaklar, refrakter malzemeler, nükleer uygulamalar vb. pek çok alanda ideal bir malzeme sınıfıdır (Lange et al. 2007; Hoffman et al. 2012; Radovic and Barsoum 2013).

MAX fazlarında, $M_{n+1}X_n$ katmanları ile A katmanları arasındaki M-A bağları zayıf bağlardır. Bu sebeple yapıda bulunan A atomları yüksek sıcaklıklarda yayılım gösterirler ve oksijenle etkileşime girerek oksit oluşumuna sebep olurlar. Oluşan bu A oksitleri hacimce daha geniş olduğundan malzemenin yapısında bulunan mikro çatlakların doldurulmasını sağlar. Bu sayede MAX fazlarının kendi kendine

iyileştirebilmesi önemli bir özellik olarak karşımıza çıkar. Bu özellikte MAX fazlarının öne çıkan bir malzeme grubu olmasını sağlar (Liu et al. 2009; Farle et al. 2015; Farle et al. 2016).

MAX fazlı alaşımlarda, çatlakları iyileştirmek için hem kimyasal reaksiyonların hem de fiziksel mikroyapısal değişikliklerin bir kombinasyonunu mevcuttur. M ve A elementlerinin oksidasyonu, çatlakların olduğu yerdeki malzemenin hacmini artırmak ve çatlağı doldurmak için gerekliken, seramiğin yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı koşullarda iyileşme sürecinin devam etmesi için oksijenin oksit tabakasından difüzyonu gereklidir. Örneğin Ti_3AlC_2 MAX fazı alaşımında (Şekil 2.11), öncelikle Al yüzeye yayılır ve oksitlenir, ardından yüksek sıcaklıklarda daha uzun süreler beklendiğinde TiO_2 oluşumu gerçekleşir. Böylece çatlaklar oksidasyon ürünleri ile tamamen doldurulabilir ve alaşımın ilk mekanik özelliklerini geri kazanabilir. Sonuç olarak, çatlak iyileştirme kabiliyetine sahip bu alaşımlar yapısal bütünlüğü korumuş olurlar (Tavangarian et al. 2018).



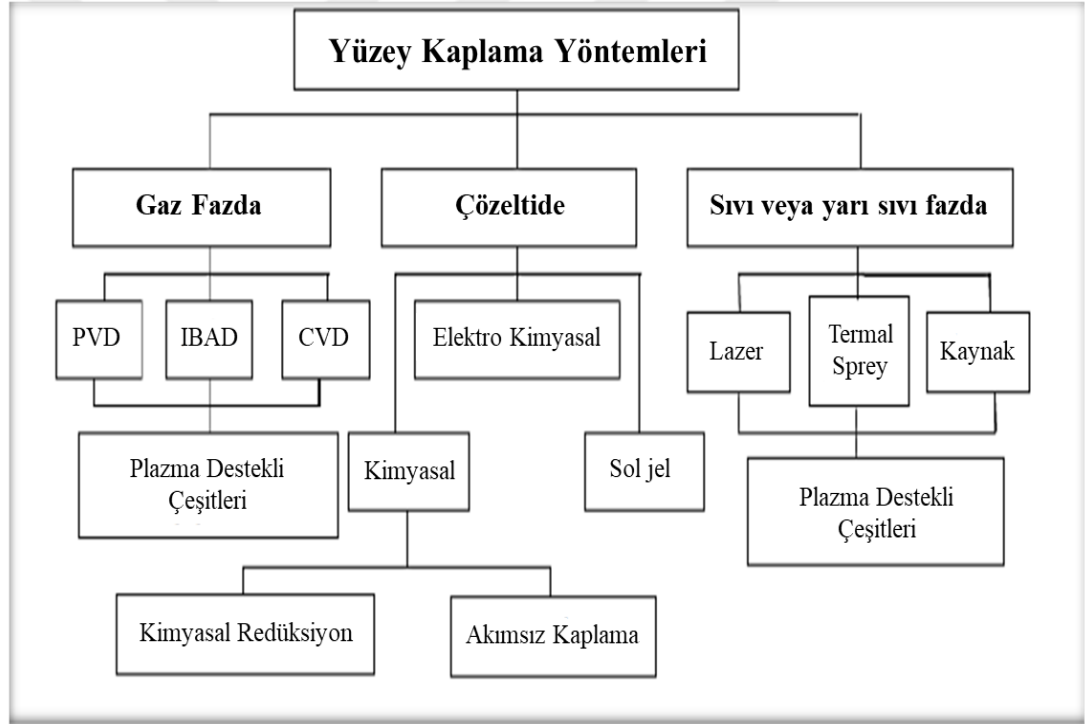
Şekil 2.11. Ti_3AlC_2 MAX fazı alaşımında çatlak iyileşmesinin gösterimi (Song 2012)

2.3.5. İnce film kaplama teknikleri

Mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerin sahip olduğu aşınma, korozyon ve sertlik gibi özelliklerini iyileştirilmek veya çalışma koşulları altında gerek duyulan alternatif özellikleri kazandırabilmek için yüzeylerine farklı şekillerde ve özelliklerde kaplama işlemleri gerçekleştirilir. Yüzey kaplama işlemleri sayesinde düşük

özellikli ve ekonomik açıdan daha uygun olan malzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ile daha yüksek performans ve daha üstün özelliklere sahip olan malzemelerin elde edilmesi mümkündür (Savaş 2020).

Temelde ince film üretim tekniklerine baktığımızda malzeme yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesine olanak sağladığı ve birçok farklı yöntem ile yapılabildiği görülmektedir (Sönmezoğlu vd 2012). Yüzey kaplama teknikleri malzeme yüzeyinde üretilecek olan kaplamanın sahip olduğu fiziksel haline göre farklılaşmaktadır. Bu teknikler, yüzeyde üretilecek olan kaplamanın buhar fazında, sıvı fazda veya ergimiş ya da yarı ergimiş fazda olması durumuna göre Şekil 2.12’de olduğu gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 2.12. Yüzey kaplama tekniklerinin sınıflandırılması (Boynueyri 2019)

2.3.6. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği

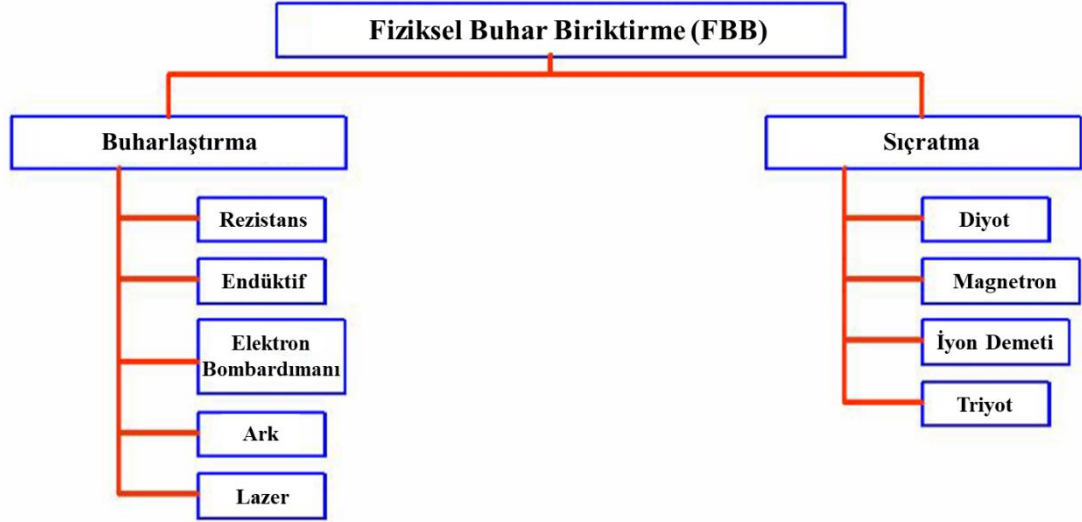
NiTi ince filmler genellikle PVD yöntemleri kullanılarak üretilir. PVD yöntemi vakum ortamında gerçekleştirilen bir kaplama tekniğidir. Vakum ortamında hedef malzemeden kopartılan atomların veya iyonların birbirleriyle veya ortamdaki diğer gaz molekülleri ile çarpışması veya direk olarak taban malzemenin üzerine yapışması söz

konusudur. Bu sayede atomik boyuttan başlayarak bir filmin büyütülmesi mümkün hale gelmektedir. Burada işlemin vakum ortamında gerçekleştiriliyor olması önemli bir durumdur. Çünkü vakum ortamında yabancı atomların bulunmaması nedeniyle hedeften kopartılan atomlar çok daha fazla enerji yoğunluğu ile taban malzeme yüzeyinde birikmeye başlayacaktır (Çiçek 2015).

PVD tekniği ile büyütülen bir filmin sahip olduğu özellikler farklı etkenlere bağlı olarak değişir. Bunları dört ana başlık altında açıklayabiliriz.

1. Altlık malzemesinin yüzey durumu; yüzey kompozisyonu, yüzey morfolojisi, yüzeyde bulunan mikro çatlaklar vb.
2. Film büyütme işleminin parametreleri ve sistemin geometrisi; biriktirme hızı, iyon bombardımanı, altlık malzemesinin sıcaklığı, işlem gazının basıncı, adatomların altlık malzemesine geliş açısı vb.
3. Altlık malzemesinin yüzeyindeki filmin büyüme detayları; çekirdeklenme, büyüyen filme enerji girişi, adatomların yüzeydeki hareketliliği, biriktirme ortamıyla tepkime, arayüzey oluşumu, filmin büyüme yapısı, biriktirme sırasında film ile altlık arayüzeyindeki değişimler
4. Film üretimi sonrasında meydana gelebilecek durumlar; mekanik ve ısı çevrimler, film ile ortam arasındaki tepkimeler, arayüzeyin bozulması, yumuşak yüzeylerin deformasyonu, korozyon, aşınma, çok katmanlı kaplamaların üretimi vb. (Türküz 2005)

PVD tekniği, buharlaştırma ve sıçratma teknikleri olmak üzere iki başlıkta incelenebilir (Şekil 2.13). NiTi filmler elektron demeti, iyon demeti, rezistans ile ısıtma yöntemi, katodik ark yöntemi veya lazer ablasyonu gibi farklı teknikler ile üretilebilmektedir. Fakat NiTi filmlerin üretilmesinde en çok tercih edilen teknik sıçratma tekniğidir. Bu teknik ile üretilecek filmin, kalınlık kontrolü ve homojen bir yapıda elde edilebilmesi çok daha kolaydır (Fu et al. 2004; Adams et al. 2005).



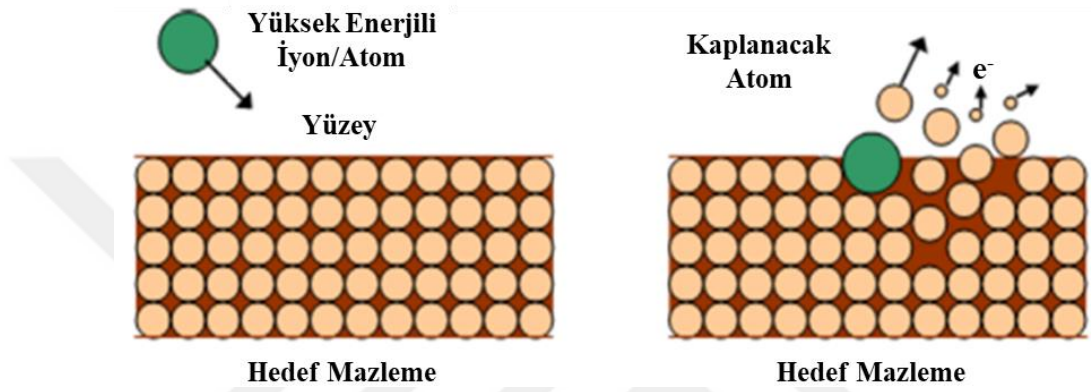
Şekil 2.13. PVD teknikleri (Demir 2007)

PVD tekniklerinin diğer film üretim tekniklerine göre önemli üstünlükleri bulunmaktadır;

1. Üretilcek olan kaplamaların kimyasal kompozisyonu metallerden seramik malzemelere kadar değişen geniş bir aralığa sahiptir.
2. Biriktirme hızı oldukça yüksektir.
3. Taban malzeme ile yüzeyde oluşturulan film arasındaki adezyon oldukça yüksektir.
4. Tribolojik açıdan geliştirilmek istenilen geniş bir taban malzeme seçimi mümkündür.
5. İnsan sağlığı ve çevre kirliliği açısından bir problem oluşturmaz.
6. Çok ince (1-5 μm) kaplama yapılabilmesi ve parça toleransının muhafaza edilebilmesi mümkündür (Demir 2007).

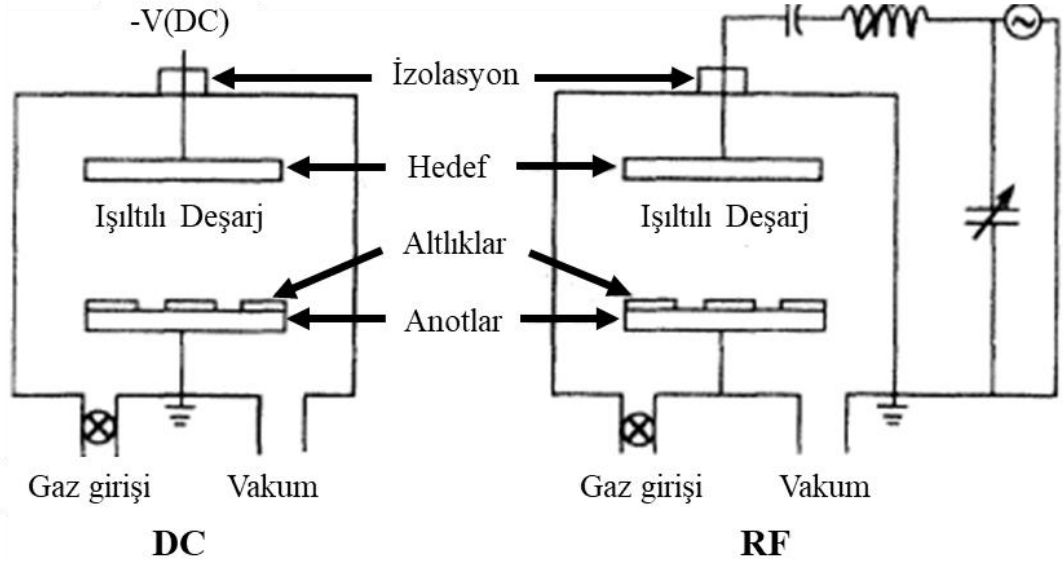
Bir momentum transferi esasına dayanan sıçratma tekniğinde, iyon tabancası veya plazma yardımıyla hızlandırılmış yüksek enerjili pozitif iyonlar hedefteki malzemenin yüzeyinde bombardıman oluşturur. Bombardıman etkisi ile hedef malzeme yüzeyinden kopartılan atomlar buhar fazına geçmiş olur. Bu atomlar daha sonra altlık dediğimiz kaplanacak malzeme yüzeyinde biriktirilerek bir film katmanı oluşturur. Bu teknik ilk olarak gaz parlama (glow discharge) tüpünde Grove tarafından 1852 yılında tespit edilmiştir. Tüpün katodunda gaz deşarjı sırasında yüksek enerjiye sahip iyonlar saçılmış ve katot malzemesi tüpün iç bölgelerine birikmiştir. Bu olay katodun

bozunmasına neden olduğundan dolayı istenmeyen bir durum olarak görünse de günümüzde ince film üretme, yüzey temizleme ve yüzey aşındırma gibi işlemler için tercih edilen bir teknik haline gelmiştir (Kiyotaka and Shigeru 1992; Çiçek 2015). Şekil 2.14'te gösterildiği gibi sıçratma tekniğinde kullanılan inert gaza (en yaygın olarak tercih edilen argon gazı) ait iyonlar hedef malzeme yüzeyine çarpar ve momentum değişimine bağlı olarak enerjilerini malzemeye aktarır. Böylece hedef yüzeyinden atomlar kopartılmış olur.



Şekil 2.14. Sıçratma tekniğinin gösterimi (Kiyotaka and Shigeru 1992)

Birçok malzeme sıçratma tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde kaplanabilir. Fakat plazma içerisindeki iyonlaşma etkisinin az olması, biriktirme hızının düşük olması ve altlık malzemesinin işlem sırasında ısınması bu tekniğin olumsuz taraflarıdır. Günümüzde sıçratma tekniği üzerindeki çalışmalar bu olumsuzlukları gidermek adına manyetik alanda yapılmaktadır. Manyetik alanda sıçratma tekniği optik ve manyetik diskler, kesici takımlar, türbin bıçakları, mikroelektronik ve optik uygulamalar gibi birçok endüstriyel uygulamada karşımıza çıkmaktadır (Smallman et al. 2007).



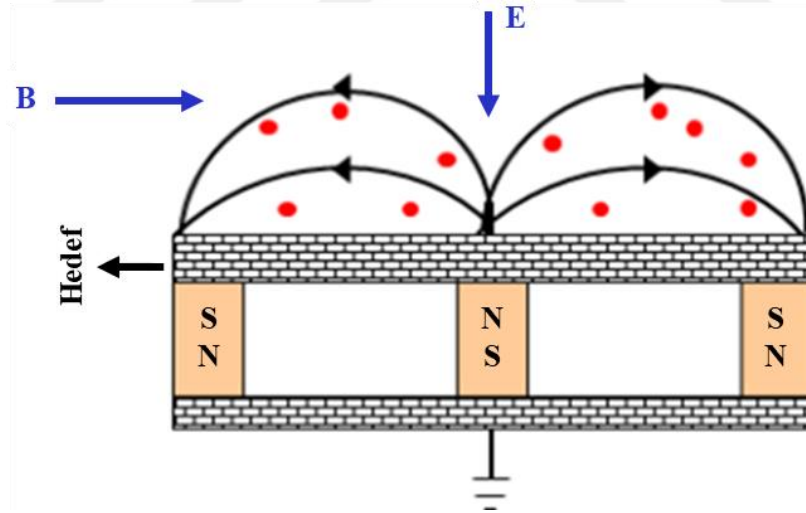
Şekil 2.15. Sıçratma tekniği (George 1992)

Şekil 2.15'te gösterildiği gibi sıçratma tekniğinde kullanılan altlık ve hedef vakum odasında karşılıklı olarak konumlandırılır. Hedef malzeme katot tutucular yardımıyla konumlandırılırken, kaplanacak olan altlık malzemesi anot bir tutucu üzerine yerleştirilir. Her iki malzemeye de negatif potansiyel uygulanabilir, topraklanabilir veya serbest halde bırakılabilir. Ayrıca her iki malzemedeki ayrı ayrı ısıtılabilir veya soğutulabilir. İşlem sırasında vakum basıncı genellikle 10^{-3} - 10^{-2} mbar seviyelerindedir. Hedeflere 2-3 kV kadar bir potansiyel uygulanır ve plazma içerisinde bulunan pozitif iyonlar hedefi bombardıman ederek hedef yüzeyindeki atomları kopartırlar. Kopartılan atomlar altlık malzemesi üzerine birikerek bir film tabakası oluşturur. Bu sırada pozitif iyonların hedefi bombardıman etmesi sonucunda ortaya çıkan ikincil elektronlar nötr durumdaki sıçratma gazına ait atomları iyonize ederek farklı ara tepkimelere neden olabilir (Arnell and Kelly 1999).

Sıçratma tekniğinin en önemli avantajı farklı buhar basınçlarında farklı buharlaşma hızlarındaki alaşımların bileşimleri aynı kalacak şekilde biriktirilmesidir. Bunun yanı bu teknikte üretilen filmin içerisine makro partiküllerin girebilmesi pek mümkün değildir. Yüzeyde biriktirilen film ile altlık malzeme arasındaki adezyon kuvveti oldukça yüksektir ve altlık yüzeyinin temizlenmesi ile dahada yüksek bir değere ulaşabilir. Sonuç olarak sıçratma tekniği ile üretilen filmin yapısı ve kalitesi oldukça yüksektir. Bu yöntemin dezavantajlarına bakılacak olursa kaplama kalınlığının bir sınırı vardır. Ayrıca yüksek elektrik kullanımı nedeniyle sıçratma tekniği maliyetli bir yüzey

kaplama işlemi sayılabilir (Sönmezoğlu vd 2012). Sıçratma tekniği diyot, iyon demeti, triyot ve magnetron sıçratma şeklinde farklı gruplara ayrılmaktadır.

Geleneksel magnetron sisteminde ortamda oluşturulan plazma hedef malzemeye uzak bir alanda oluşur. Oluşan plazma içerisindeki iyonlar hedefe uzak bir konumdan harekete geçerek hedefe ulaştıklarında ise enerjilerinin bir kısmını kaybetmiş olurlar. Bu durumda elektronların iyonlaşma verimini azaltır. Sıçratma teknikleri arasında en fazla tercih edilenlerden birisi olan bu teknikte, kaplama işlemi sırasında, vakum odasında oluşturulan plazmanın hedef malzemeye olabildiğince yakın oluşturulabilmesi için farklı tipte su soğutmalı mıknatıs veya elektromıknatıslar kullanılmaktadır. Hedef malzeme ise bu mıknatıslardan oluşan tutucuların üzerlerine yerleştirilir. Mıknatısın bir kutbu hedef malzemesinin merkezine, ikinci kutbu ise kenarlarına yerleştirilir. Bu yerleşim, manyetik ve elektrik alanların hedef malzemesi üzerinde birbirine dik olacak şekilde oluşmasını sağlar. Böylece elektronların hareket alanı hedef yüzeyine paralel ve kapalı halka şeklinde oluşur (Kelly and Arnell 2000). Şekil 2.16'da manyetik alanda sıçratma mekanizması gösterilmiştir.



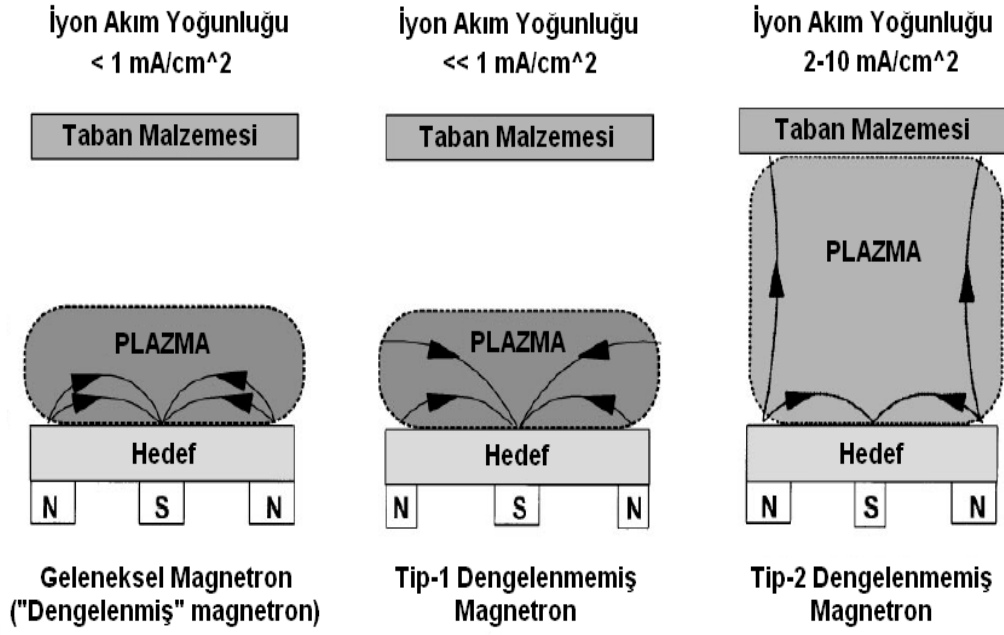
Şekil 2.16. Manyetik alanda sıçratma mekanizması (Cansever 2001)

Bu yöntemle elektronlar sınırlandırılarak, atomların elektronlarla çarpışmaları neticesinde oluşabilecek iyonlaşma olasılığı artmış ve hedef malzemesi yüzeyine yakın bölgelerde olması sağlanmış olur. Böylece burada daha yoğun bir plazma elde edilmiş olur. İyonlaşma etkisinin artışı geleneksel sıçratma tekniklere göre daha düşük basınçlarda plazma oluşumunu destekleyen manyetik alanlar oluşturabilir. Daha düşük

basınçlarda, hedef malzemeden sıçratılan atomlar gaz fazında daha az tanecik şeklinde ise daha fazla altlık malzemesine ulaşacaktır. Bu sayede biriktirme hızı da artmış olacaktır. Sonuç olarak elektronların belli bir alan içerisinde sınırlandırılması ve etkin bir şekilde kullanılması ile daha düşük basınç ($0,13-0,39 \text{ Pa} / 1 \times 10^{-3}-3 \times 10^{-3} \text{ torr}$) ve voltajlarda ($300 - 700 \text{ V}$) kaplama yapılabilmesini mümkün kılar (Sönmezoğlu vd 2012).

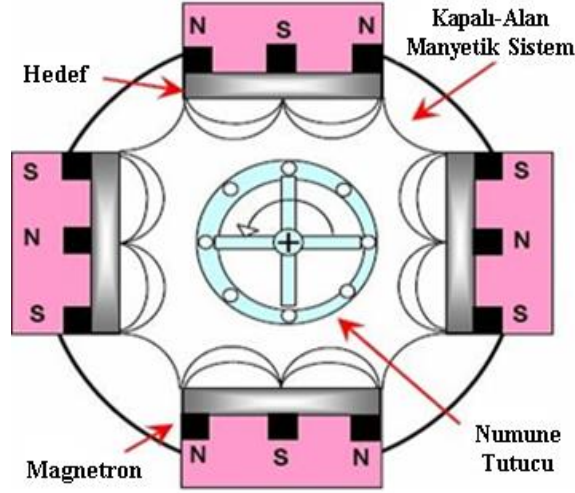
Dengelenmiş manyetik alanda sıçratma tekniğinde plazma yoğunluğu hedef malzemesinin ön kısmında oluşurken altlık malzemesine uzak bir bölgededir. Plazma yoğunluğunun düşük olduğu bir alanda yer alan altlık malzemesinin yüzeyinde yeterince güçlü bir iyon bombardımanı meydana gelmez. Filmin özelliklerini kontrol etmede biriktirme hızı, yüzeye çarpan iyonların enerjisi ve altlık malzemesinin yüzeyinde ölçülen iyon akım yoğunluğu önemli etkilere sahiptir. Bu etkenler dikkate alındığında altlık üzerinde büyütülecek olan filmin mikro yapısı ve özelliklerinin istenilen şekilde kontrol edilmesi zorlaşmaktadır. Sonuçta bu sıçratma tekniği ile büyük ve karmaşık şekilli malzemelerin yüzeyine kaliteli ve yoğun filmler biriktirmekte pek mümkün değildir (Kelly and Arnell 2000).

Dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma yöntemi geleneksel dengelenmiş manyetik alanda sıçratma yönteminin sahip olduğu zorlukların giderilmesi adına geliştirilmiş bir tekniktir. Bu teknikte, manyetik alanı oluşturan mıknatıslardan, hedef malzemesinin uç kısımlarında bulunanlar daha kuvvetli, merkezdeki mıknatıs ise daha zayıftır. Bu sayede oluşturulan plazma manyetik alan çizgilerini izleyerek altlık malzemesine kadar uzanarak altlık malzemesinin iyon akım yoğunluğu 10 mA/cm^2 'ye kadar artırmaktadır. Bu durumda üretilen ikincil elektronlar ve pozitif iyonlar altlık malzemesi üzerindeki bombardımanı artırır (Kelly and Arnell 2000).



Şekil 2.17. Manyetik alan sıçratma tekniklerinin gösterimi (Kelly and Arnell 2000)

Manyetik alan sıçratma tekniklerinin birçok uygulanış biçimi vardır (Şekil 2.17). Bunlar arasında en çok tercih edilen tip dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma tekniğidir. Bu teknikte iki veya daha çok manyetik alan oluşumu söz konusudur. Manyetik alan oluşumu mıknatısların dizilimi ile belirlenebilir. Aynı manyetik kutuplar karşılıklı olarak yerleştirildiğinde yansıtılmış, zıt manyetik kutuplar karşılıklı olarak yerleştirildiğinde ise kapalı alan tipi oluşturulmuş olur. Altlık malzemesi, kapalı alan tipinde manyetik alan çizgilerinin birleşmesi sebebiyle, daha yüksek plazma yoğunluğuna sahip bir bölgede kalır. Bu teknikte altlık malzemesine negatif voltaj uygulamak daha kaliteli filmler üretilmesini sağlar. Kapalı alan tipi, aynı koşullarda çalışan dengelenmemiş tek magnetron veya yansıtılmış magnetron tipleri ile kıyaslandığında, altlık malzemesinde yaklaşık 2,5 kat daha fazla atom-iyon oranı elde edilebilmesini sağlar (Kelly and Arnell 2000). Şekil 2.18’de dörtlü magnetrondan oluşturulmuş kapalı alan dengelenmemiş magnetron sıçratma tekniği gösterilmektedir.

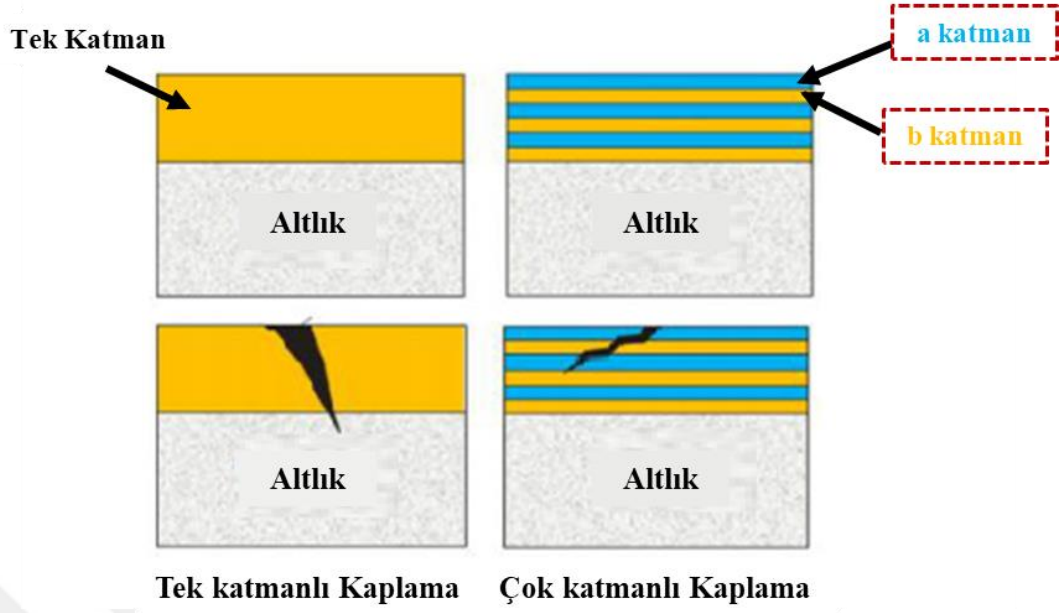


Şekil 2.18. Kapalı alan dengelenmemiş magnetron sıçratma tekniğinin şematik gösterimi (Teer 1991).

2.3.7. Çok katmanlı (multilayer) kaplamalar

Genellikle iki katmanlı bir yapının üst üste birkaç defa tekrar ederek oluşturduğu kaplamalara çok katmanlı kaplamalar denilmektedir. Kaplamayı oluşturan katman çiftleri iki farklı seramik katmandan (TiN/TiAlN) ya da biri metalik diğeri seramik (Ti/TiN) olmak üzere iki farklı katmandan oluşur. Koruyucu kaplamaların çok katmanlı olarak üretilmesiyle kompozit formda daha üstün özelliklere sahip olabileceği yapılan birçok çalışma ile desteklenmiştir (Cho and Miyazaki 2009; Baran et al. 2016). Bu tür kaplamaların temel amacı, farklı özellikteki kaplamaların olumlu özelliklerini kombine ederek kaplamaların özelliklerini artırmaktır. Sonuç olarak uyumlu malzeme kombinasyonları ile çok katmanlı kaplamaların üretilmesi sert kaplamaların korozyon, aşınma ve oksidasyon direnci açısından daha da geliştirilmesini sağlar (Caliskan et al. 2017). Çok katmanlı kaplamaların avantajları şu şekilde sıralanabilir.

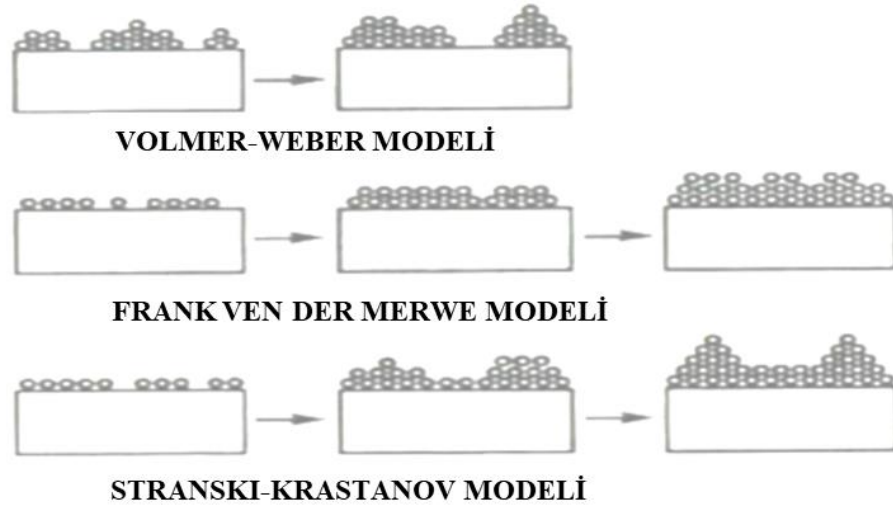
1. Farklı özelliklere sahip (korozyon direnci, elektriksel iletkenlik, ısı yalıtımı, aşınma direnci vb.) katmanların üst üste sıralı şekilde biriktirilmesi istenilen özelliklerin bir arada bulunduğu üstün kaplamaların elde edilmesini sağlar.
2. Çok katmanlı kaplamalarda, yapıda bulunabilecek bir çatlakın sahip olduğu enerji, katmanlar arası geçişte absorbe eder. Böylece çatlakın ilerlemesi engellenerek malzemenin çalışma ömrünü daha da artırılmış olur (Şekil 2.19).
3. Tek bir katmandan oluşan kaplamalara kıyasla çok katmanlı bir kaplama daha sert bir yapıdadır (Wood and Wharton 2011).



Şekil 2.19. Katman sayısına göre çatlak ilerleme durumu (Caliskan et al. 2017)

2.3.8. İnce filmlerin büyüme mekanizması

İnce film büyütme, altlık malzemesinin yüzeyinde bulunan hareketli atomların (adatomlar) yüzeyde yoğunlaşmasıdır. Bu durum ince filmlerin atomik olarak biriktirilmesini sağlar. İnce filmlerin biriktirilmesinin temelinde birkaç ana basamak yer alır. İlk basamak, malzeme yüzeyine ulaşan atom ve moleküllerin yüzeye bağlanması ile başlar. İkinci basamakta, yüzeydeki adatomların belli bir yol kat ederek yayılması söz konusudur. Üçüncü basamakta, yüzeyde bulunan adatomların birbirleri ile ve yüzeydeki atomlar ile tepkimeye girmesi ve sonuçta yüzeye bağlanması yer alır. Dördüncü basamakta, film yüzey ile kaynaşarak çekirdeklenme başlar. Beşinci adımda, film büyümeye başlar. Son basamakta ise film ile altlık malzemesi arasında difüzyon mekanizması etkin hale gelerek güçlü bir adhezyon (yapışma) gerçekleşir (Mattox 1998).



Şekil 2.20. İnce film büyüme modellerinin gösterimi (Ohring 2002)

Yüzeyde biriken atomlarla altlık malzemesi arasındaki etkileşimden dolayı temelde 3 tip film büyüme modeli vardır. Bu modellerin şematik gösterimi Şekil 2.20’de gösterilmektedir (Mattox 1998; Ohring 2002).

1. Adacık büyümesi (Volmer-Weber) modeli
2. Tabakalı şekilde büyüme (Frank van der Merwe) modeli
3. Adacık + Tabakalı büyüme (Stranski-Karastanov) modeli

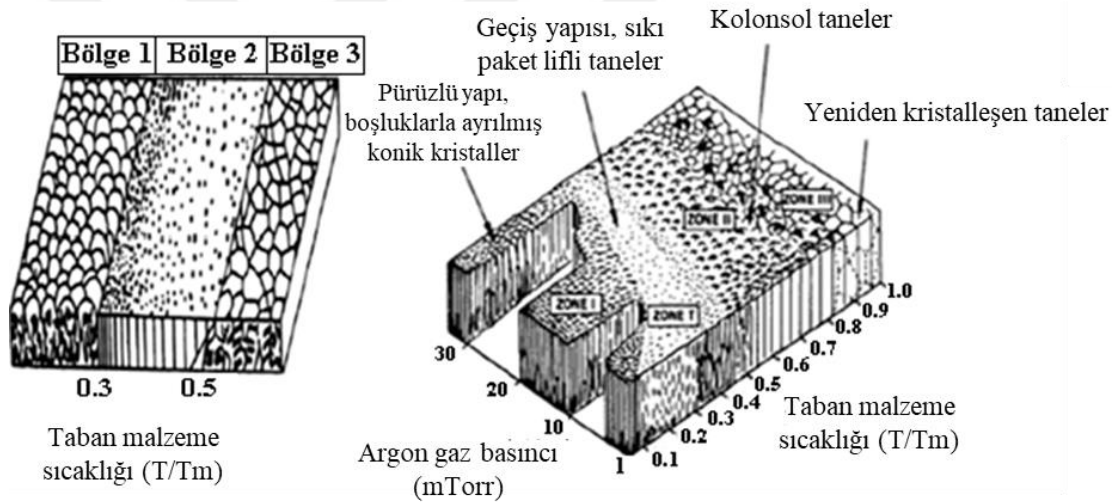
Adacık büyümesi modeli, altlık malzemesi üzerinde biriken atomların aralarında yaptıkları bağların altlık malzemesi ile yaptığı bağlardan daha güçlü olması durumunda karşımıza çıkan bir büyüme modelidir. Genellikle oksit malzeme üzerinde büyütülen yarı iletken filmler ve metalik filmlerde karşımıza çıkar (Mattox 1998; Ohring 2002).

Tabakalı şekilde büyüme modelinde büyütülen film altlık malzemesinin yüzeyine düzlemsel şekilde yayılır. Bu modelde atomların aralarında yaptığı bağlar, altlık malzemesi ile yapmış olduğu bağlardan zayıftır. İlk katman altlığa çok güçlü bir şekilde bağlanırken ikinci katman daha zayıf bir şekilde bağlanır. Bu model özellikle yarı iletken ve tek kristalli eş eksenli filmlerin üretiminde karşılaştığımız bir modeldir (Mattox 1998; Ohring 2002).

Adacık + Tabakalı büyüme modeli ilk iki modelin kombinasyonu olarak meydana gelen film büyüme modelidir. Bu modelde öncelikle bir veya birden fazla

tabaka oluşur sonrasında ise adacık büyümeleri gözlemlenir. Bu model genellikle metal yarı iletken sistemlerde ve metal+metal sistemlerde karşımıza çıkar (Ohring 2002). Yüzey hareketliliğinin düşük olduğu düşük sıcaklıklarda metalik malzemeler üzerine metallik filmlerin büyütülmesi sırasında çokça görülür (Mattox 1998).

Filmin büyüme modelinden sonra yapısını belirleyebilmek için yapısal bölge modelinden faydalanılır. Bu model ilk olarak 1969'da Movchan – Demchishin tarafından vakum ortamında yapılan kaplama işlemleri sonrasında ortaya konulmuştur. Sonrasında Thornton bu modeli geliştirerek son haline getirmiştir. Şekil 2.21'de sıcaklığa bağlı olarak ince film morfolojisinin farklı T_s/T_m değerlerindeki farklı yapısal bölge modelleri gösterilmiştir (Mattox 1998; Ohring 2002).



Şekil 2.21. Yapısal bölge modelleri (Movchan and Demchishin 1969; Thornton 1977)

Bölge 1, gözenekli tane sınırlarının bulunduğu, çok miktarda latis hatasıyla karşılaştığımız lifli yapıdaki bölgedir. Porozlu bir yapıya sahip olması nedeniyle bölgenin yoğunluğu oldukça düşüktür. Ayrıca büyütülen filmin yüzeyi pürüzlü yapıda olup yapısında birbirinden ayrı şekilde bulunan 10-100 nm çaplarında kolonlar bulundurmaktadır. Altlık malzemesinin sahip olduğu bu hatalardan dolayı yüzeye ulaşan atomların difüzyonu kısıtlanmıştır. Bölge 2, kolonsal yapıdaki diğer bir bölgedir. Bu bölgedeki kolonlar homojen şekildedir. Bu bölgenin oluşmasının temelindeki etken tane büyümesidir. Yapının yüzeyi düz ve mat bir görünüme sahiptir. Yapısında bulunan kolonlar Bölge 1 ve Bölge T bölgelerine göre daha büyüktür ve daha az hatlı bir bölgedir. Bölge T, lifli tanelerden oluşan boşluk miktarı az ve yoğun bir düzene sahiptir. Bölge 1

ve Bölge 2 bölgelerine göre daha düz bir yüzeyi vardır. Ayrıca bu iki bölgeye kıyasla daha yoğun bir yapıdadır. Bölge 3, sıcaklık artışına bağlı olarak difüzyonun daha etkin hale gelmesinden dolayı büyütülen filmin yapısında tane büyümesi ve rekristalizasyon meydana gelmektedir. Tek kristalli yapıya sahip filmlerde bu bölgede farklılaşmış kolonsal yapılar görülebilir (Knotek 2001; Türküz 2005).

2.3.9. İnce film şekillendirme işlemleri

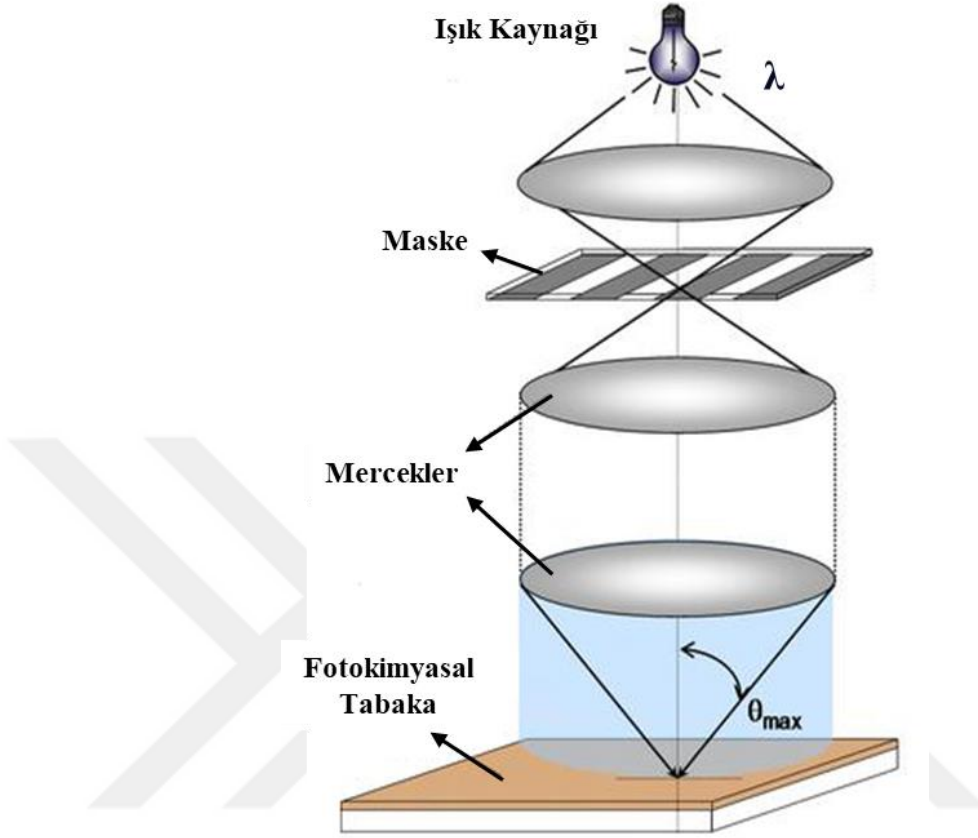
Malzeme yüzeylerindeki koruyucu kaplamalar özellikle yarı iletken teknolojisinde oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan yüzey şekillendirme işlemlerinden yararlanılarak istenilen formlarda hassas bir geometride elde edilebilir. Bu durumda şekillendirme işlemleri, taban malzeme üzerine biriktirme veya herhangi bir taban malzeme üzerine biriktirilmiş ince filmin istenilen bir geometrik forma getirilmesi şeklinde düşünülebilir (Danışman 2011).

Mikro elektro mekanik sistemler (MEMS) ve yarı iletken teknolojilerinde sıklıkla kullanılan fotolitografi işlemi yüzey kaplamalarının şekillendirilmesinde faydalanılan oldukça hassas ve ekonomik açıdan maliyetli bir işlemdir. Özellikle yarı iletken devre üretiminde harcanan paranın yaklaşık üçte birlik kısmı bu işlem için harcanmaktadır. Ayrıca üretilmek istenen cihazlarının ebatlarının azalmasına bağlı olarak bu oran artış göstermektedir (Campbell 2001).

Taban malzeme üzerinde büyütülen ince filmlerin şekillendirilmesi, büyük bir hassasiyet gerektiren litografi ve aşındırma işlemleri ile gerçekleştirilebilir. Litografi işlemi, taban malzeme yüzeyinde büyütülmüş olan filmin ışığa duyarlı bir kimyasal ile kaplanması ve istenilen şeklin maskeleme yardımıyla yüzeye aktarılmasıdır. Aşındırma işleminde ise istenilen bölgelerdeki film tabakasının yüzeyden uzaklaştırılması söz konusudur (Campbell 2001; Levinson 2005).

Fotolitografi işlemi (Şekil 2.22), litografi teknikleri arasında en çok tercih edilen işlemdir. Bu işlemin en büyük avantajı karmaşık yapılı ve mikron formda geometrik desenleri yüksek hassasiyetle oluşturabilmesidir. Ayrıca seri üretim teknolojilerine

uyarlanabilir olmasından dolayı birçok malzemeyi aynı anda işleme imkanı sunar (Madou 2018).

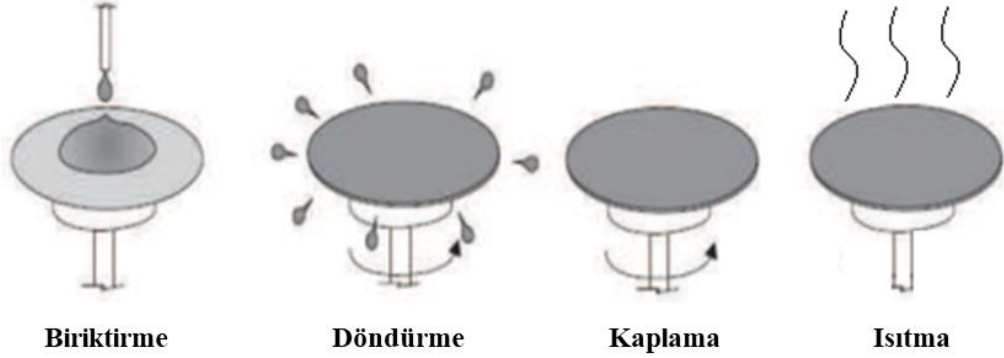


Şekil 2.22. Fotolitografi işleminin gösterimi (Arnoldussen and Nunnelley 1992)

Fotolitografi işlemi en basit şekilde bir fotoğraflama (desenleme) işlemidir. Elde edilmek istenen desen bir maske yardımıyla litografi cihazında işlenerek fotoreziste aktarılır. Fotolitografi işlemi; ön hazırlık, desenleme ve develop işlemi şeklinde gerçekleştirilir.

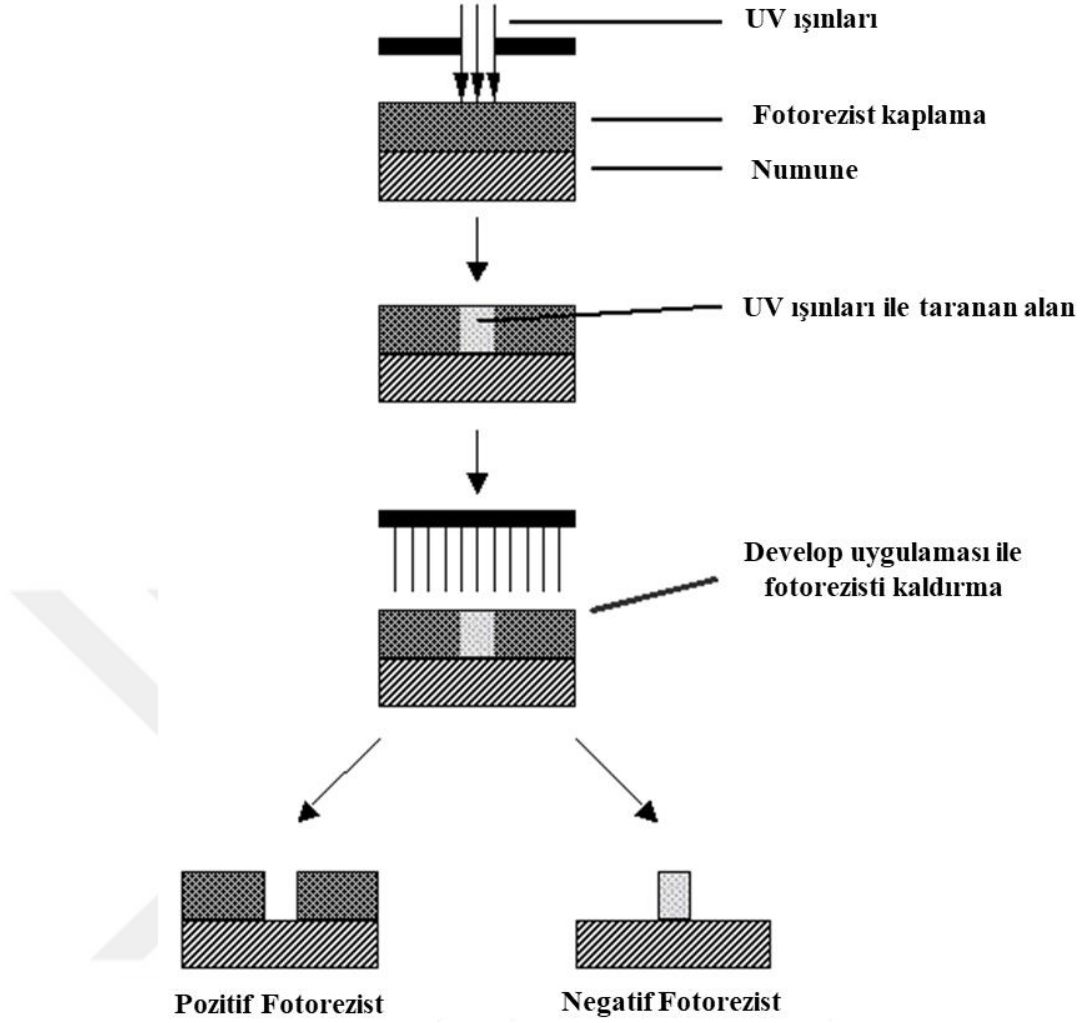
Ön hazırlık işleminde, yüzeyi film kaplı olan malzeme temizlendikten sonra döndürerek kaplama (spin coating) cihazının tablasına vakum ile tutturulur. Fotorezist kaplama işleminden önce malzeme yüzeyine Primer ile bir kimyasal uygulaması gerçekleştirilir. Primer, malzeme yüzeyine damlatılarak belli bir sürede ve dönme hızında merkez kaç kuvvetinin etkisiyle ince bir tabaka şeklinde yayılır. Bunun amacı malzeme yüzeyine kaplanacak olan fotorezist kaplamanın yüzeyde daha homojen bir şekilde yayılmasını sağlamaktır. Sonrasında ışığa duyarlı kimyasal uygulaması için malzeme yüzeyine fotorezist damlatılır ve aynı şekilde döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanır.

Sonrasında fotorezist kaplı malzeme yaklaşık 120°C sıcaklıkta kısa süreliğine (1-2 dakika) ısıtıldığında ön işlem adımı tamamlanmış olur (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Fotorezist kaplama işleminin gösterimi (Özdoğan 2014)

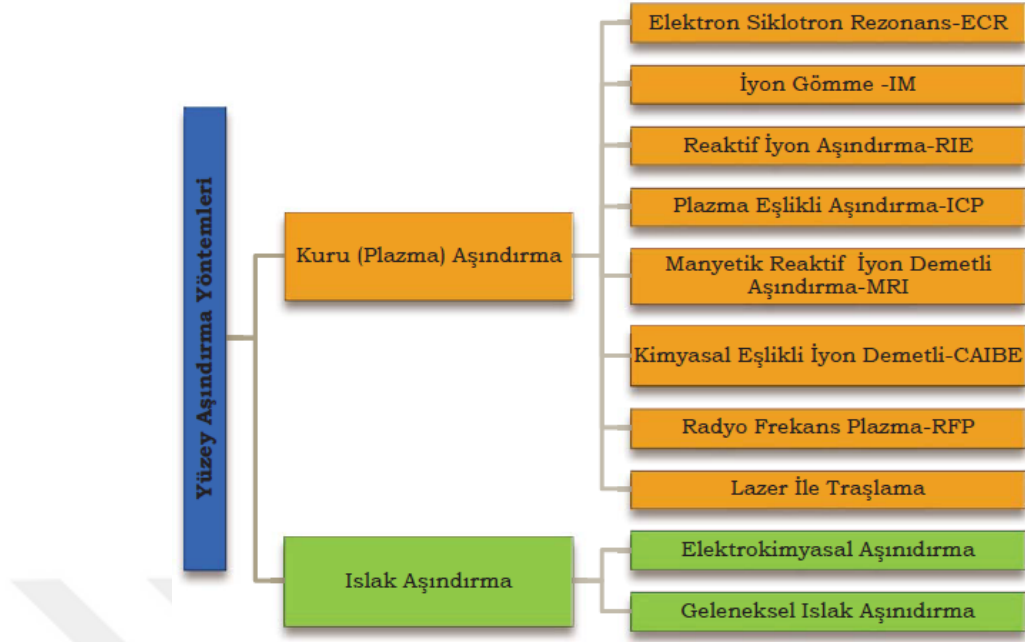
Desenleme işleminde (Şekil 2.24), malzeme yüzeyinde oluşturulmak istenen desene sahip bir maske tasarlanır. Desenlerin yoğun ve karmaşık geometrilere sahip olması nedeniyle maske tasarımında bilgisayar destekli tasarım (CAD) programlarından faydalanılır. Fotorezist kaplı malzeme fotolitografi cihazının tablasına yerleştirildikten sonra hassas bir şekilde hizalama yapılır. UV ışınları yardımıyla oluşturulan desen fotorezist üzerine aktarılır. Kullanılan fotorezist UV ışınlar maruz kalması durumunda farklı çözünürlük gösterdiğinden pozitif veya negatif fotorezist olarak ikiye ayrılır. Negatif fotorezist kullanımında UV ışınları ile taranan alanlar develop uygulaması ile çözünmezken pozitif fotorezist kullanımında ise UV ışınları ile taranan alanlar develop uygulamasında çözünerek yüzeyden kaldırılmış olur (Franssila 2010).



Şekil 2.24. Pozitif ve negatif fotorezist uygulaması ile desenleme (Abdullahoğlu 2012)

Develop işleminde, UV ışığına maruz kalarak sertleşen fotorezist alanlar temizlenir. Bu işlemi gerçekleştirmek için genellikle çözücü kimyasal banyolardan faydalanılır. Develop işleminden sonra yaklaşık 120°C sıcaklıkta kısa süreli bir ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Böylece yüzeyden kaldırılmak istenilen alandaki son fotorezist kalıntılarda uzaklaştırılmış olur (Hsu 2008).

Yüzey aşındırma yöntemleri, fotolitografi ile desenleme işlemi tamamlanmış olan ince filmlerin son şeklini alması için uygulanır. Aşındırma uygulaması iki farklı teknikle gerçekleştirilebilir. Bunlar kuru aşındırma ve ıslak aşındırma teknikleridir. Şekil 2.25'te yüzey aşındırma tekniklerinin sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.25. Aşındırma yöntemlerinin sınıflandırılması (Quay 2008; Akkaya 2013)

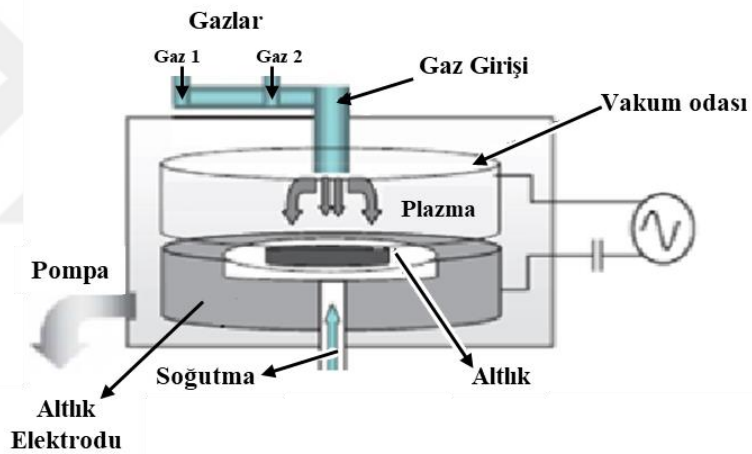
Islak aşındırma yöntemi, hazırlanan çözeltiler yardımıyla uygun sıcaklık ve sürelerde malzeme yüzeyine kimyasal aşındırma uygulamaları ile gerçekleştirilmektedir. Islak aşındırma, ince filmlerin şekillendirilmesinde oldukça sık kullanılan yöntemdir. Fakat bu yöntemin önemli dezavantajları vardır. Özellikle yan yüzeyler ile dik yüzeylerdeki aşınma aynı oranlarda gerçekleşebilmektedir. Yan yüzeylerin aşınmasının önüne geçmek ıslak aşındırmada kontrol edilmesi zor bir durumdur. Bu durum maske altında kalan alanlarda ciddi oranda aşınmanın meydana gelmesine sebep olmaktadır. Sonuçta ise elde edilmek istenen desen geometrisinin oluşturulması çok zordur. Bu sebeple hassas boyutlu ve yoğun geometriye sahip filmlerin şekillendirilmesi istenildiğinde kuru aşındırma teknikleri tercih edilmelidir (May and Sponos 2006).

Kuru aşındırma yöntemi, plazma ortamında gerçekleştirilen aşındırma yöntemidir. Bu yöntemde yüzeyi film kaplı malzeme, vakum ortamında belirli gazların ortama gönderilmesi ile uygun bir basınçta oluşturulan plazmaya maruz kalır. Ortama gönderilen gazların iyonlarına ayrılması ile oluşan plazmada aynı miktarda zıt yüklü iyonlar ve bu iyonlardan farklı miktarda ayrışmamış bileşikler vardır. Bunlar malzeme yüzeyindeki ince film yapısındaki atomlarla tepkimeye girerek farklı yeni bileşikler yaparlar. Yeni oluşan bu bileşiklerde buharlaşarak aşındırma işlemini gerçekleştirmiş olur. Kuru aşındırma işleminin adımları;

- Plazma ortamının oluşturulması
- Plazma ortamındaki parçacıkların film yüzeyi ile etkileşimi
- Kimyasal tepkimeler ile uçucu bileşiklerin oluşumu
- Oluşan uçucu bileşiklerin yüzeyden ayrılarak ortamdan uzaklaştırılması

şeklinde gerçekleşir. Kuru aşındırma yöntemlerinin birçok farklı uygulama şekli vardır. Bunun nedeni, aşındırma oranları, oluşturulmak istenen geometrik yapıların boyut toleransları, işlem sırasında kullanılan maskenin seçicilik özelliği vb. parametrelerden kaynaklanmaktadır (May and Sponos 2006).

Reaktif iyon ile aşındırma (Şekil 2.26), 1980’li yıllarda yarı iletkenlerin üretiminde kullanılmaya başlanmış olan kuru aşındırma yöntemlerinden biridir.



Şekil 2.26. Reaktif iyon ile aşındırmanın gösterimi (Laermer and Urban 2011)

Genellikle plazma aşındırma (plasma etching) olarak adlandırılan bu yöntem ile aşındırmanın gerçekleştirilebilmesi için atomlar arasındaki bağların koparılması gerekir. Bu nedenle atomlar arasındaki bağ enerjilerinin meydana gelen aşındırma olayı ile kuvvetli bir ilişkisi vardır. Örneğin silisyum esaslı bir malzeme flor veya klor bazlı bir plazma ortamında iyon bombardımanına maruz kaldığında plazmada bulunan atomlar silisyum atomları ile bağ yaparlar. Oluşan bağın sahip olduğu enerji (Çizelge 2.2) eğer silisyum atomları arasındaki bağ enerjisinden yüksekse silisyum esaslı malzeme aşındırılmış olur (Franssila 2010).

Çizelge 2.2. Aşındırma sonrası oluşan bileşiklerin bağ enerjisi (Franssila 2010)

Bağ Türü	Bağ Enerjisi (kJ/mol)	Bağ Türü	Bağ Enerjisi (kJ/mol)
C-O	1080	Si-F	550
Si-O	470	Si-Cl	403
Si-Si	227	Si-Br	370

Plazma ile aşındırma işleminde, plazma ortamında meydana gelen reaksiyonlar sonrasında oluşan bileşiklerin uçuculuk özelliği uygun aşındırma gazının kullanılması ile önemli bir kriter haline gelir. Bu durumda ise oluşan bileşiklerin uçuculuk özelliği yine bu bileşiklere ait kaynama noktası değerlerine bağlı olarak belirlenir. Bu nedenle aşındırma işlemlerinde aşındırılacak malzemeye uygun gazların seçimine çok dikkat edilmelidir. Oluşabilecek yüksek kaynama noktasına sahip bileşikler aşınma ürünleri olarak yüzeyden uzaklaştırılamayacağı için verimli bir aşındırma işlemi gerçekleştirilememiş olur. Çizelge 2.3'te aşındırma işlemi sonrası oluşan bazı bileşiklere ait kaynama noktaları verilmiştir.

Çizelge 2.3. Aşındırma işlemiyle oluşan bileşiklerin kaynama noktaları (Franssila 2010)

Aşındırma Ürünü	Kaynama Noktası (°C)	Aşındırma Ürünü	Kaynama Noktası (°C)
CuCl ₂	620	TiF ₄	>400
CuF ₂	950	PbF ₂	855
CrF ₃	824	CrF ₃	1100
AlF ₃	1290	TiF ₃	1200

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Taban Malzemelerin Kaplamaya Uygun Hale Getirilmesi

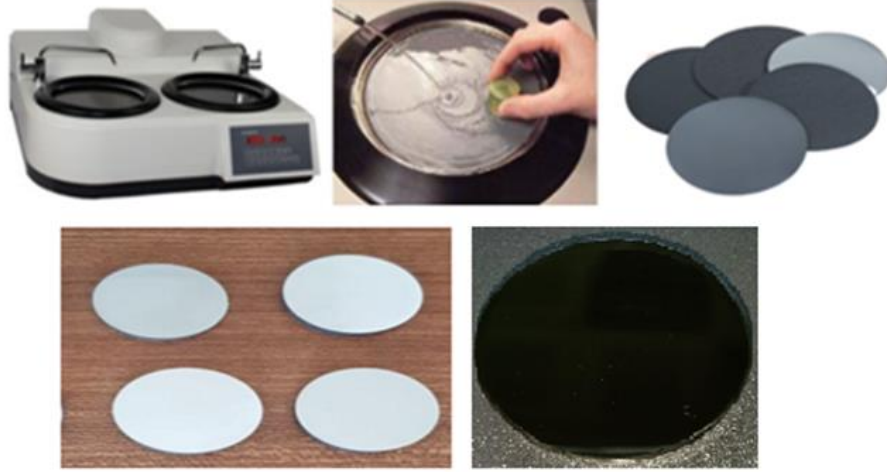
TiNi/MAX kompakt kaplamalar 30 mm çapa ve 3 mm kalınlığa sahip M2 ve Inconel 718 taban malzemeleri üzerine biriktirilmiştir. Taban malzemelerin kimyasal kompozisyon değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Taban malzemelerin kimyasal kompozisyonları (% ağı.)

	C	Si	Cr	Ni	Nb	Mo	W	V	Fe
M2	0,8	0,4	4	0,3		5,2	6,7	2,1	79,5
Inconel 718	0,01	0,35	19,1	53,2	5,22	3,1			17,6

Her bir taban malzeme kaplamaya hazır hale getirilmek üzere ayrı ayrı ön hazırlık işlemlerine tabi tutulmuştur. Ön hazırlık işlemlerinde ilk olarak taban malzemelerin yüzeylerindeki kontaminasyonların giderilmesi, pasif tabakadan arındırılması ve yüzeylerin uygun pürüzlülük değerlerine getirilmesi için dönel zımpara cihazında (Şekil 3.1) parlatma işlemleri yapılmıştır. Her bir numune için 180 numaradan 1500 numaraya kadar 7 ayrı SiC zımpara kâğıdı ile Metalografik Numune Zımparalama ve Parlatma Makinası kullanılarak yüzey parlatma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

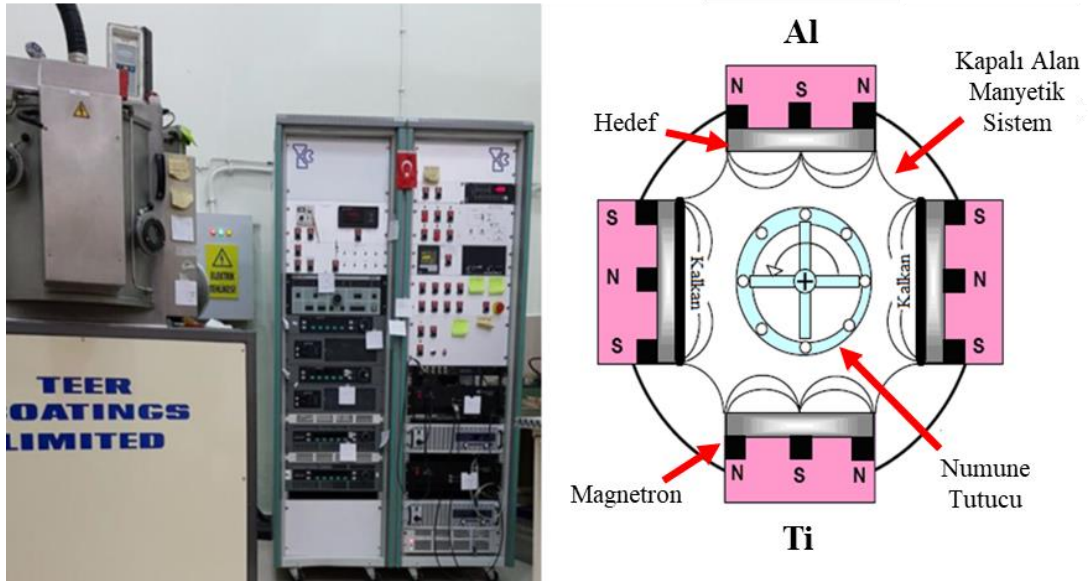
Kaplama işlemlerinin hemen öncesinde her bir taban malzeme kral suyu (Hidroklorik asit / nitrik asit = 3/1) çözeltisinde kısa bir süre dağlandıktan sonra kurutularak kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.1. Numunelerin zımparalama ve parlatma işlemi

3.2. MAX Fazı Filmlerin Magnetron Sıçratma Yöntemi ile Üretilmesi

Ti_2AlN MAX fazı filmleri Atatürk Üniversitesi bünyesinde bulunan Kapalı Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma Sistemi (CFUBMS) (Şekil 3.2) kullanılarak üretilmiştir. Büyütülen filmlerin kimyasal kompozisyonuna uygun olarak 1 adet %99,99 saflıkta Ti hedef, 1 adet %99,99 saflıkta Al hedef ve N_2 gazı kullanılmıştır. Hedef malzemeler ile taban malzemeler arasındaki mesafe 90 mm'dir. İnert gaz olarak Argon kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Kapalı dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemi (Teer 1991)

Kaplama işlemine başlamadan önce taban malzemeler Şekil 3.3'te gösterildiği gibi çember tutucu üzerine yerleştirilmiştir. Büyütülen filmlerin homojen bir yapıda elde edilebilmesi için çember tutucu üzerine yerleştirilen taban malzemeler dairesel olarak plazma içerisinde 2 rpm hızla döndürülmüştür. Kaplamalar 2, 3,5 ve 5 sccm azot akış hızına göre sırasıyla R1, R2 ve R3 olarak isimlendirilmiştir. R1, R2 ve R3 kaplamalarının her biri için M2, Inconel 718 taban malzemeleri ve Si wafer kullanılmıştır. Si wafer kaplamalarının kalınlık ölçümleri için kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Taban malzemelerin tutucu üzerindeki yerleşimi

Kaplama işleminde ilk olarak vakum odası içerisindeki basınç 1×10^{-5} mtorr değerine kadar düşürülmüştür. Bu sayede hedeften kopartılan atomlar çok daha yüksek bir kinetik enerji ile taban malzeme yüzeyine ulaşmış olur. Yüzey temizliği için argon gazı kullanılarak 800 Volt gerilimde iyon temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem yaklaşık 30 dk. süre ile taban malzemelerin yüzeylerindeki olası kontaminasyonları gidermek için yapılmıştır. Daha sonra taban malzemeler üzerinde büyütülecek filmlerin adezyonunu artırmak için 10 dk. süre ile ince bir Ti ara tabakası büyütülmüştür. Son aşamada elde edilmek istenen Ti_2AlN filmlerinin üretilmesi için Çizelge 3.2'de verilen parametreler kullanılmıştır. Kaplama süresi tüm proseslerde 150 dk. olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.2. Kaplama parametreleri

	N₂ Akış Hızı (sccm)	Taban Malzeme Gerilimi (-V)	Çalışma Basıncı (Pa)	Ti Hedef Akımı (A)	Al Hedef Akımı (A)	T (μs)	f (kHz)
R1	2	100	0,30	3	0,75	2	100
R2	3,5	100	0,29	3	0,75	2	100
R3	5	100	0,28	3	0,75	2	100

Kaplama işlemlerinde Al hedef için 0,75 A ve Ti hedef için 3 A akım uygulanmıştır. Bunun nedeni Al sıçratma oranının Ti sıçratma oranından yaklaşık 2 kat daha fazla olmasından dolayıdır. Tüm parametreler ve kaplama adımlarının tamamı her bir kaplama süreci için aynı şekilde yapılmıştır. N₂ gaz akış hızı 3 seviyede değiştirilerek MAX fazı için en uygun kimyasal kompozisyonun elde edilmesi hedeflenmiştir.

3.3. MAX Fazı Filmlere Bal Peteği Deseninin Verilmesi

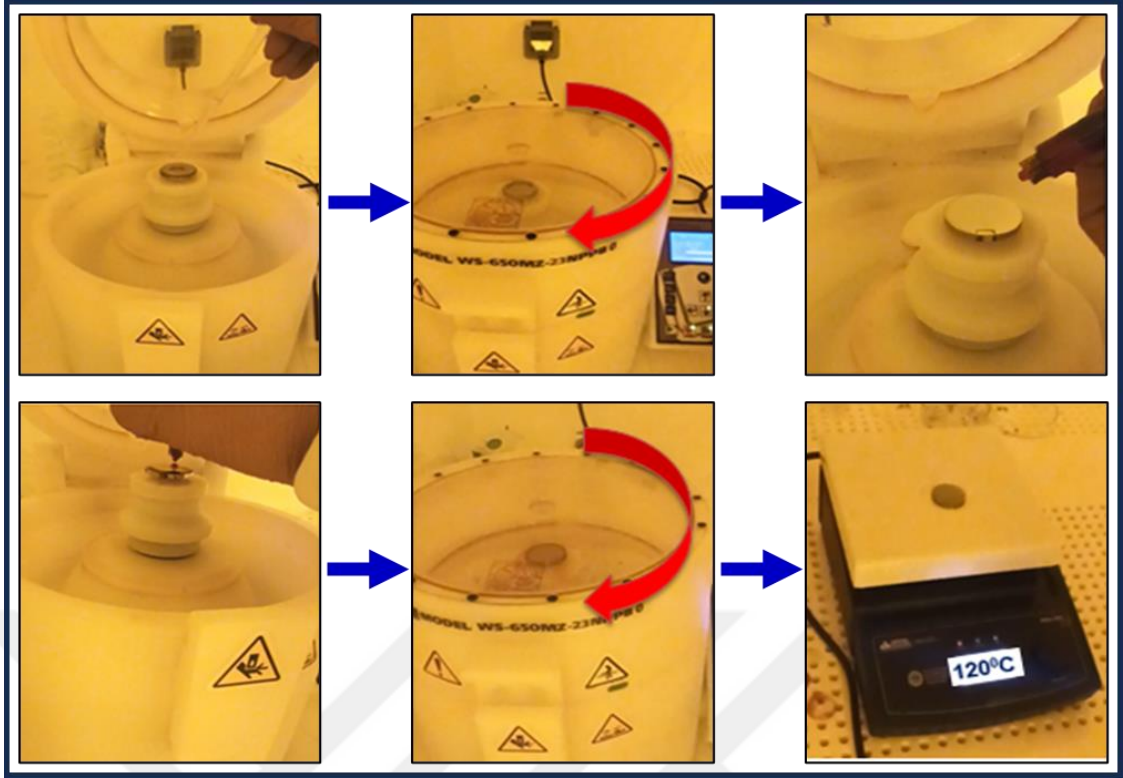
3.3.1. MAX fazı filmlerin pozitif fotorezist ile kaplanması

MAX fazı filmleri ile kaplanmış olan M2 ve Inconel 718 taban malzemelerinin yüzeyi Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesindeki Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (YÜTAM) bulunan temiz oda içerisindeki dönel kaplama cihazında (Şekil 3.4) pozitif fotorezistle kaplanmıştır. Temiz oda, atmosferdeki mikro partiküllerden arındırılmış ve UV ışınlarına duyarlı kimyasalların kullanıldığı uygulamaların gerçekleştirilmesinden dolayı bir bölümü özel olarak aydınlatılan bir alandır.



Şekil 3.4. Dönel kaplama cihazı

MAX fazı film ile kaplanmış olan her bir taban malzeme ayrı ayrı dönel kaplama cihazına yerleştirilerek vakum yardımı ile tutturulmuştur. Sonrasında üzerine Primer sıvısı uygulanarak 30 sn. boyunca 1000 rpm ile döndürüldü ve merkezkaç kuvvetinin etkisiyle ön kaplama işlemi yapılmıştır. Primer sıvısının uygulanmasının nedeni sonrasında uygulanacak pozitif fotorezistin taban malzeme yüzeyine homojen bir şekilde kaplanmasını sağlamaktır. Sonrasında her bir numunenin yüzeyine ayrı ayrı S1805 numaralı pozitif fotorezist sıvısı uygulanarak aynı şekilde dönel kaplama cihazı ile 30 sn. 1000 rpm ile döndürülerek kaplama işlemi tamamlanmıştır. Son aşamada yüzeydeki pozitif fotorezistin kuruması ve yüzeye iyi bir şekilde tutunması için her bir taban malzeme 120°C sıcaklıkta 1 dk. süre ile kurutulmuştur. Şekil 3.5'te MAX fazı film ile kaplanmış olan her bir taban malzeme üzerine fotorezist uygulamasının adımları verilmiştir.



Şekil 3.5. MAX fazı filmlere uygulanan fotorezist işlemi

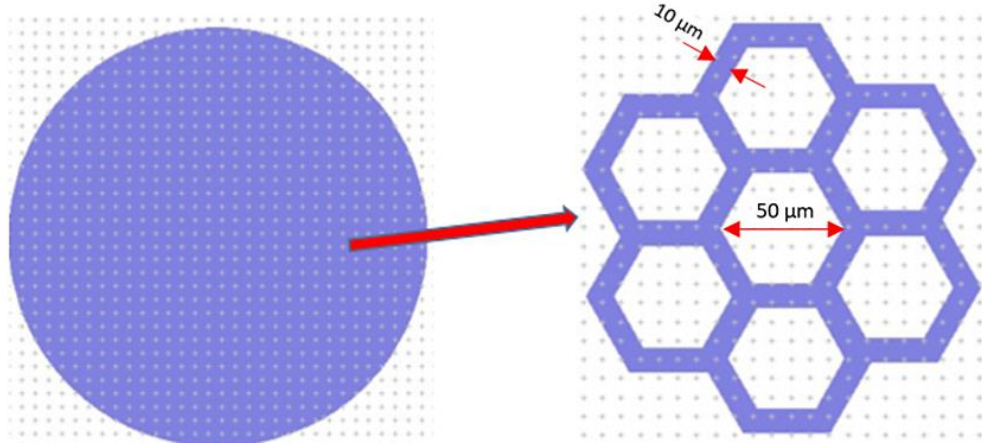
3.3.2. Fotorezist kaplamaya bal peteği deseni maskesi uygulanması

Yüzeyi pozitif fotorezist (PR) ile kaplanmış olan her bir taban malzeme fotolitografi cihazının (Şekil 3.6) tablasına ayrı ayrı sabitlenmiştir. Sonrasında fotolitografi cihazının tablası kartezyen koordinatlarda μm seviyesinde hareket ettirilerek seçili lensin malzeme yüzeyini odaklaması ile tablaya yerleştirilmiş olan malzemenin konumu otomatik olarak ayarlanmıştır.



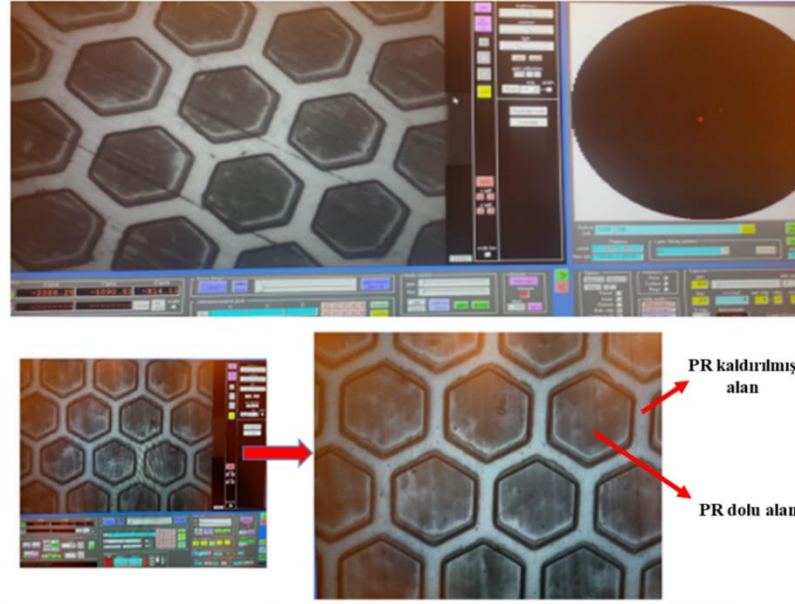
Şekil 3.6. Fotolitografi cihazı

Desenleme adımına geçmeden önce, CleWin 5 programında çizilmiş olan bal peteği tasarımı (Şekil 3.7) fotolitografi cihazına bağlı bilgisayara aktarılmıştır. Aktarılan bal peteği desenine ait çizimde bal peteklerinin kenar kısmı $10\ \mu\text{m}$, iç kısımlarının en uzun köşegeni ise $50\ \mu\text{m}$ kalınlığa sahiptir.



Şekil 3.7. Bal peteği tasarımı

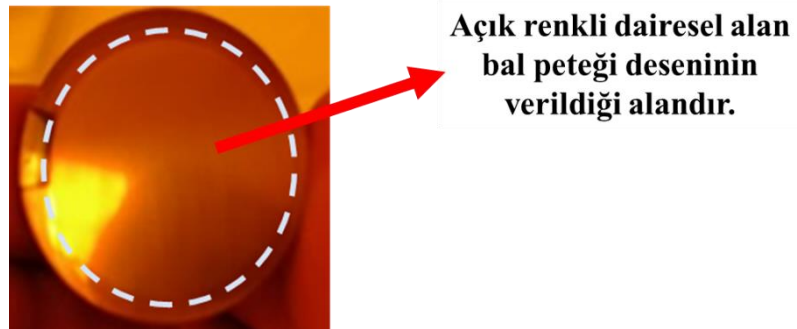
Fotolitografi işlemi için 4 numaralı lens seçilmiştir. Bu lens ile fotorezist kaplı taban malzemenin yüzeyi $405\ \text{nm}$ dalga boyunda çizgi kalınlığı $2\ \mu\text{m}$ olan ışına maruz bırakılarak istenilen formdaki desen yaklaşık 3 saat sürede yüzeye işlenmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Yüzeye işlenen bal peteği deseni

3.3.3. Develop uygulaması ile fotorezist kaplamaya bal peteği deseni verilmesi

Fotolitografi işleminden sonra yüzeyi pozitif fotorezist kaplı olan malzemeler mf319 kodlu Developer kimyasalı içeresine daldırılarak 1 dakika boyunca bekletilmiştir. Pozitif fotorezist kullanımında UV ışınları ile taranan alanlar develop uygulamasında çözünerek yüzeyden kaldırılmıştır (Franssila 2010). Bu nedenle UV ışınlarına maruz kalan altıgen formların kenar kısımlarındaki fotorezist kaldırılmıştır. Develop işleminden sonra yaklaşık 120°C sıcaklıkta kısa süreli bir ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni yüzeyden kaldırılmak istenilen alandaki son fotorezist kalıntılarının da uzaklaştırılmak istenmesidir (Hsu 2008). Pozitif fotorezist kaplı bal peteği deseni verilmiş malzemenin yüzey görüntüsü Şekil 3.9’da verilmiştir.

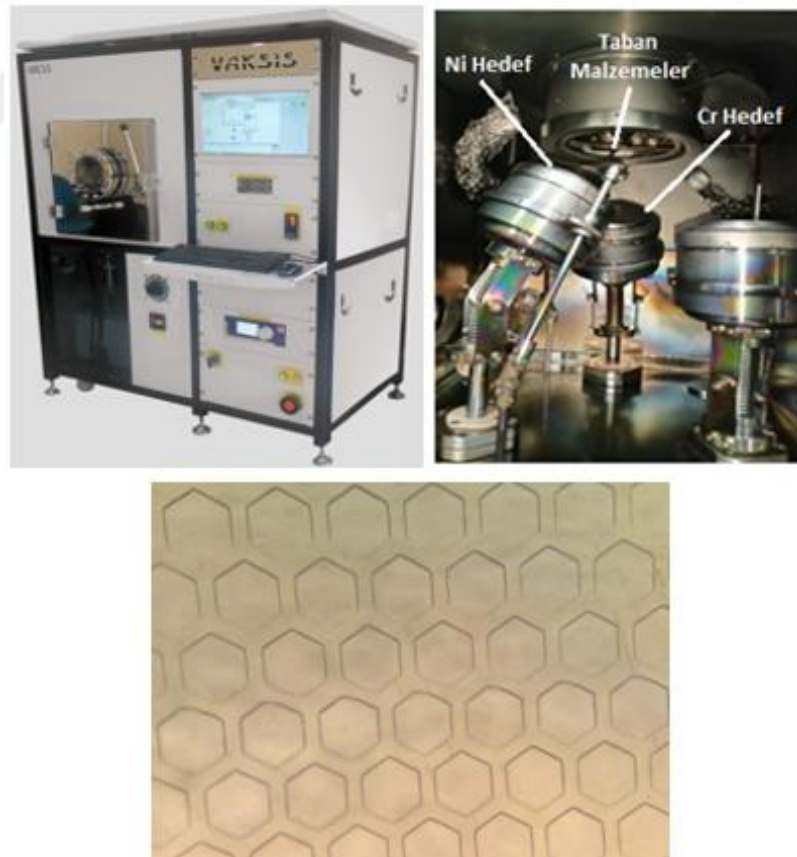


Şekil 3.9. Pozitif fotorezist kaplı bal peteği deseni verilmiş olan malzeme yüzeyi

3.3.4. Plazma aşındırma ile MAX fazı filme bal peteği deseni verilmesi

Plazma aşındırma işlemi, yüzeyi film kaplı malzemelerin vakum ortamında belirli gazların ortama gönderilmesi ile uygun bir basınçta oluşturulan plazmaya maruz kalması olayıdır. Plazma ortamındaki iyonlar, malzeme yüzeyinde büyütülmüş olan ince film yapısındaki atomlarla tepkimeye girerek farklı yeni bileşikler yaparlar. Yeni oluşan bu bileşikler buharlaşarak aşındırma işlemini gerçekleştirir (May ve Sponos 2006).

Yüzeyi pozitif fotorezist kaplı malzemelerde, PR kaldırılmış alanların (Şekil 3.8) plazma aşındırma işlemi sırasında korunması gerekmektedir. Bu nedenle ilk olarak malzeme yüzeyinde maskeleme görevi yapacak bir film tabakası üretilmiştir. Bu filmler Atatürk Üniversitesi bünyesinde bulunan RF (Radyo Frekansı) manyetik alanda sıçratma sistemi (Şekil 3.10) kullanılarak üretilmiştir.



Şekil 3.10. RF manyetik alanda sıçratma sistemi ve kaplama sonrası film yüzeyinin optik görüntüsü.

İlk denemelerde 6 mm kalınlıkta, 3 inç çapında ve %99,99 saflıkta Ni hedef kullanılarak malzemeler üzerine ince Ni filmler üretilmeye çalışılmıştır. Fakat üretilen filmlerin istenilen kalınlıklarda elde edilmesi çok mümkün olmamıştır. Bunun sebebi ise kaplama işlemi sırasında Ni hedefin sahip olduğu güçlü manyetik özelliğinden dolayı plazmada meydana gelen yönlenmedir. Bu yönlenme taban malzeme önünde oluşan plazma yoğunluğunu azaltmıştır.

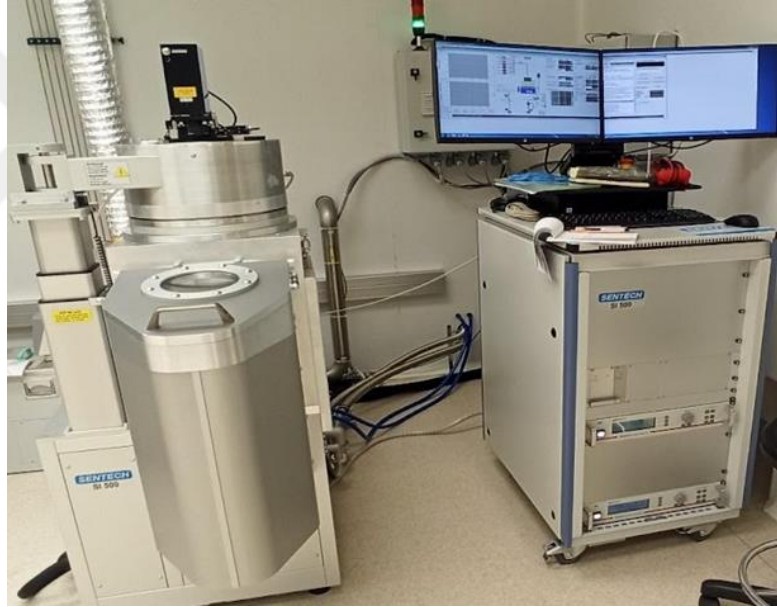
Sonraki denemelerde aynı Ni hedef ile taban malzeme önünde daha yoğun bir plazma oluşturmak için Ni hedefi taban malzemeye oldukça yakın bir konuma yerleştirip proses tekrarlanmıştır. Fakat bu deneme sonucunda da istenilen film kalınlığı elde edilememiştir. Ayrıca büyütülen ince filmin adezyon sorunu ile karşılaşmıştır. Birçok deneme sonrasında hedef olarak 0,125 mm kalınlığında Ni folyo kullanılmış ve bu şekilde plazmayı yönlendirecek kadar kuvvetli bir manyetik alan oluşumunun önüne geçilerek kaplamalar yapılmaya başlanmıştır. Fakat bu şekilde yapılan kaplamaların, fotorezistli alanları kaldırmak için saf aseton içerisine atıldığında malzeme yüzeyinden kolaylıkla kalktığı görülmüştür. Bu durumda ciddi bir adezyon probleminin olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca fotorezist malzeme olarak S1813 kullanılarak Ni kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrasında S1813 fotorezist malzemesi çok yoğun bir malzeme olmasından dolayı yüzeyde yaklaşık 3 µm kalınlığa ulaşılmıştır. Sonrasında üzerine koruyucu Ni filmi büyütülse de adezyon probleminden dolayı saf aseton içerisine atıldığında yüzeydeki film tamamen kalkmıştır. Adezyon probleminin devam etmesinden dolayı S1805 fotorezist malzemesi tekrar kullanılmaya başlanmıştır. Son olarak adezyon sorununu gidermek için Ni film ile taban malzeme arasında adezyonu iyileştirmek adına Cr kaplama yapılmaya karar verilmiştir. Sonuçta büyütülen filmlerin kimyasal kompozisyonuna uygun olarak 1 adet %99,99 saflıkta Cr hedef, 1 adet %99,99 saflıkta Ni hedef ve Ar gazı kullanılarak yeniden kaplama prosesi uygulanmıştır. Böylelikle adezyon problemi çözülmüştür. Bu kaplama işleminde kullanılan parametreler Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Cr ve Ni Kaplama parametreleri

	Ar Akış Hızı (sccm)	Çalışma Basıncı (mTorr)	Hedef Gücü (W)	Kaplama Süresi (Dk.)
Cr kaplama	90	5	200	5
Ni Kaplama	88	5	200	15

Plazma aşındırma işlemi, Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesindeki Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (YÜTAM) bulunan Endüktif Bağlı Plazma (ICP) Aşındırma cihazında yapılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Endüktif bağlı plazma aşındırma

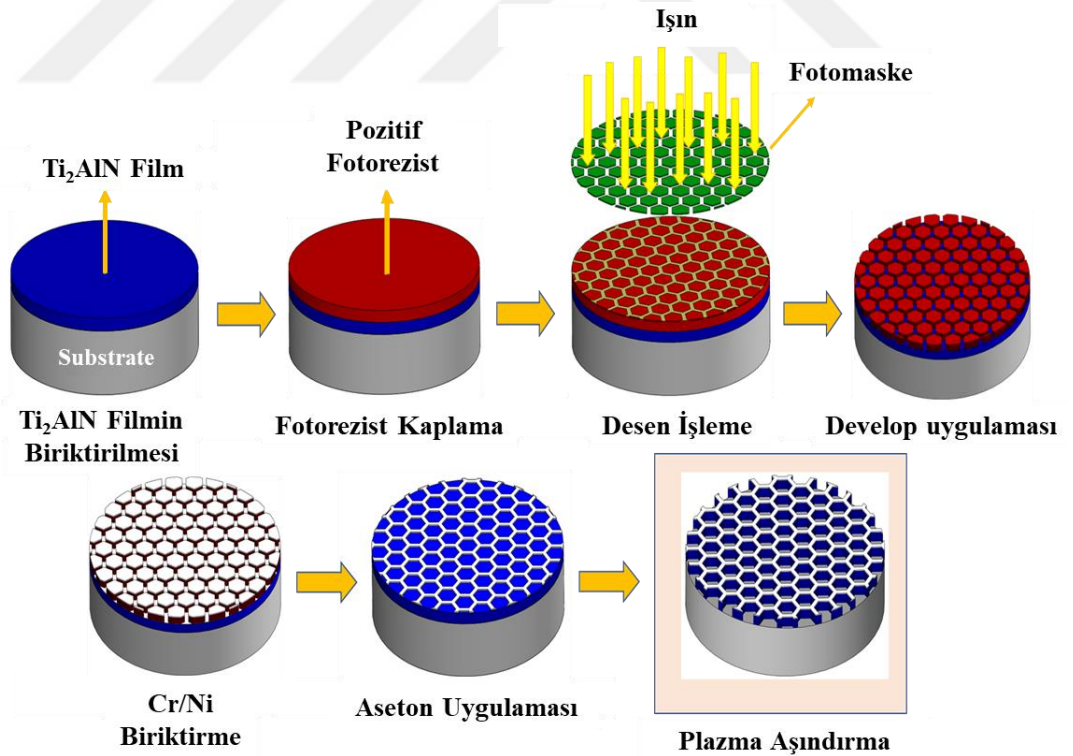
Her bir malzeme için yapılan aşındırma işleminde kullanılan parametreler Çizelge 3.4'te verilmiştir. Ti_2AlN filmlerinin yapısında yer alan AlN ve TiN bileşiklerinin aşındırılması için farklı gazlar, gaz akış oranları RF ve ICP güçleri ile farklı sürelerde çokça denemeler yapılmıştır. Gaz akış oranları Çizelge 3.4'te ki sırasıyla 25/15/5 sccm şeklinde farklı ICP güç değerlerinde (300-500 W) aşındırma için kullanıldığında yüzeydeki Ni maskenin tamamen kalktığı görülmüştür. Ni maskenin aşınmadığı ve Ti_2AlN filminin yapısındaki AlN ve TiN bileşiklerini aşındıracak gaz oranları, RF ve ICP güçleri denenmiştir. Yine Çizelge 3.4'te ki sırasıyla aşındırma gazları 15/15/15 sccm

oranlarında kullanılarak yaklaşık 1 saat aşındırma yapılmıştır. Sonuçta ise sadece 30 nm derinlikte bir aşınma gerçekleştiği ve Ni koruyucu maske filminin de aşınmış olduğu görülmüştür. Son olarak Çizelge 3.4'te verilen gazlar ve bu gazlara ait akış oranları seçilerek aşındırma işlemi uygulanmıştır.

Çizelge 3.4. Endüktif bağlaşımlı plazma aşındırma parametreleri

BCl ₃ Gaz Akış Hızı (sccm)	Cl ₂ Gaz Akış Hızı (sccm)	Ar Gaz Akış Hızı (sccm)	ICP Gücü (W)	RF Gücü (W)	Çalışma Basıncı (Pa)	Aşındırma Süresi (dk.)
25	10	5	300	150	0,9	15

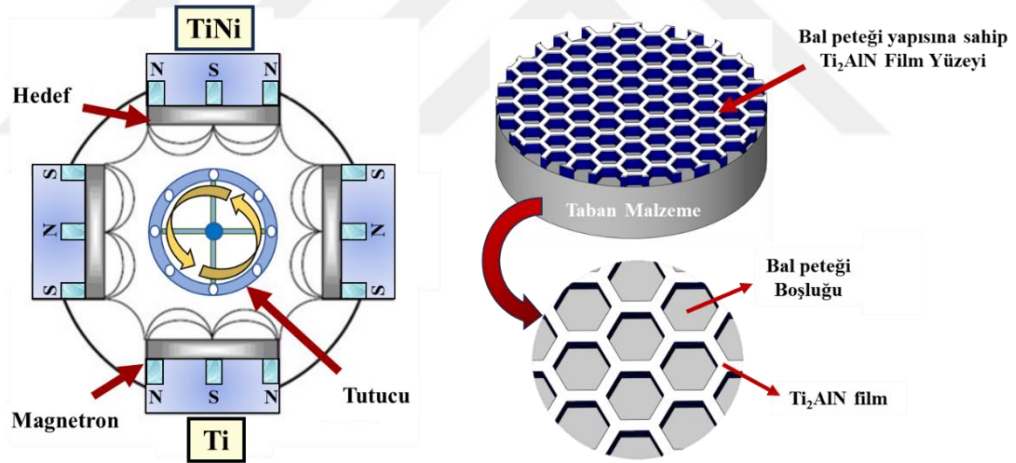
Aşındırma işleminden sonra bal peteği yapısına sahip Ti₂AlN MAX fazı filmler üretilmiştir. Petek yapısını oluşturmak için uygulanan tüm sürecin şematik gösterimi Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Bal peteği desenli bir Ti₂AlN MAX fazı filmi üretim adımları

3.4. TiNi Filmlerin Bal Peteği Desenli MAX Fazı Filmlerin Üzerine Büyütülmesi

TiNi filmler Atatürk Üniversitesi bünyesinde bulunan Kapalı Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma Sistemi (CFUBMS) kullanılarak Ti_2AlN MAX fazı filmleri üzerine büyütülmüştür. Magnetron püskürtme sistemi ve TiNi ile doldurulacak petek filmin yapısı Şekil 3.13'te gösterilmiştir. TiNi filmler plazma aşındırma işlemi sonrasında altıgen boşluklara sahip bal peteği yapısının iç kısımlarını dolduracak şekilde üretilmiştir. Hedef malzeme olarak bir adet eşit atomlu TiNi (%50 Ti, %50 Ni) ve bir adet %99,9 saflıkta Ti kullanılmıştır. Magnetron sıçratma yönteminde Titanyum atomlarının saçılma oranı 0,51 seviyesinde iken nikel atomlarının saçılma oranı 1,45 seviyesindedir. Dolayısıyla eş atomlu bir hedef kullanıldığında üretilecek filmlerde nikel oranı daha yüksek olacaktır (Cicek et al. 2015). Bu nedenle eş atomlu TiNi filmler üretebilmek için bir adet eş atomlu TiNi (%50 Ti, %50 Ni) hedefin yanında ilave bir titanyum hedef kullanılmıştır.



Şekil 3.13. Magnetron püskürtme sistemi ve TiNi ile doldurulacak petek filmlerin yapısı

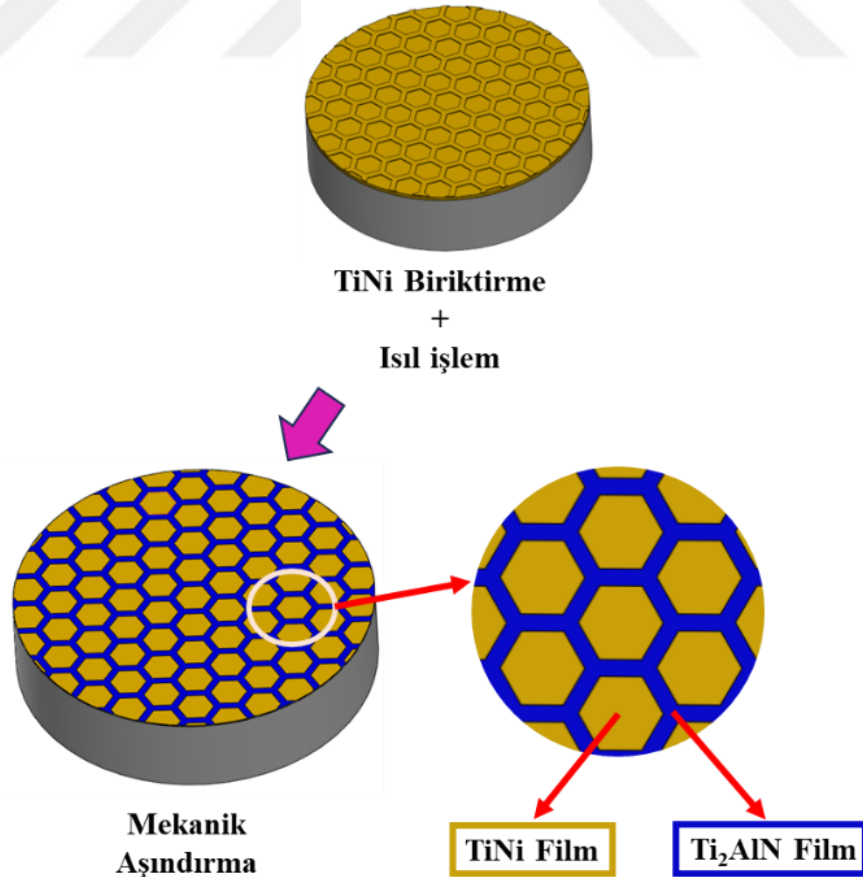
Hedef malzeme ile taban malzeme arası mesafe 90 mm'dir. Büyütülen filmlerin homojen bir yapıda elde edilebilmesi için çember tutucu üzerine yerleştirilen taban malzemeler kaplama işlemi boyunca dairesel olarak plazma içerisinde 2 rpm hızla döndürülmüştür. Kaplama işleminde ilk olarak vakum odası içerisindeki basınç 1×10^{-5} mtorr değerine kadar düşürülmüştür. Daha sonra yüzey temizliği için argon gazı kullanılarak 800 Volt gerilimde iyon temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem yaklaşık 5 dk. süre ile MAX fazlı filmlerin yüzeylerindeki olası kontaminasyonları gidermek için yapılmıştır. Daha sonra TiNi hedefe 5 amper gerilim, Ti hedefe ise 1 amper

gerilim uygulanarak, saçtırma için yüksek saflıkta argon gazı kullanılmıştır. Kaplama süresi 60 dakikadır. Kaplama işlemi sırasında kullanılan parametreler Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. TiNi filmlerin kaplama parametreleri

Ar Akış Hızı (sccm)	Taban Malzeme Gerilimi (-V)	Çalışma Basıncı (Pa)	TiNi Hedef Akımı (A)	Ti Hedef Akımı (A)	T (μs)	f (kHz)
9	100	0,27	5	1	2	200

TiNi filminin bal peteği deseni üzerine biriktirilmesinden sonra oluşan yükselti mekanik aşındırma ile kontrollü bir şekilde giderilmiştir. Mekanik aşındırma sırasında 3000 numara SiC zımpara kâğıdı kullanılmıştır. Zımpara işleminden sonra yüzey pürüzlülüklerinin daha da azaltılması için çuha ile parlatılmıştır. TiNi/MAX bal peteği kaplamaların şematik gösterimi Şekil 3.14'te verilmiştir.

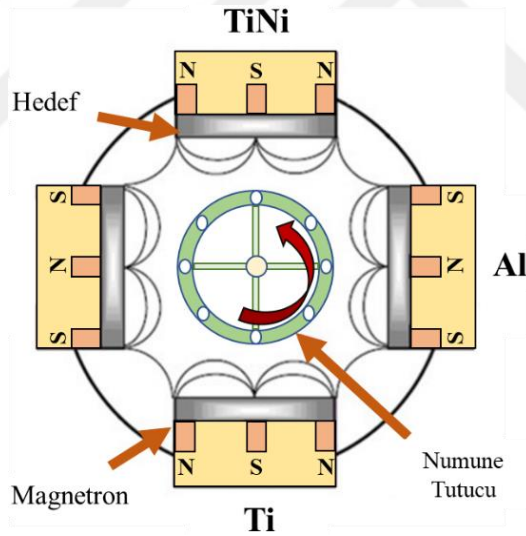


Şekil 3.14. TiNi/MAX bal peteği kaplamaların şematik gösterimi

3.5. TiNi/MAX Çok Katmanlı Kaplamaların Üretilmesi

TiNi/MAX çok katmanlı kaplamalar Atatürk Üniversitesi bünyesinde bulunan Kapalı Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma Sistemi (CFUBMS) kullanılarak üretilmiştir. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.15'te gösterilmiştir. Büyütülen filmlerin kimyasal kompozisyonuna uygun olarak 1 adet %99,99 saflıkta Ti hedef, 1 adet %99,99 saflıkta Al hedef, 1 adet %99,99 saflıkta TiNi hedef ve N₂ gazı kullanılmıştır. Hedef malzemeler ile taban malzemeler arasındaki mesafe 90 mm' dir. İnert gaz olarak Argon kullanılmıştır.

Büyütülen filmlerin homojen bir yapıda elde edilebilmesi için çember tutucu üzerine yerleştirilen taban malzemeler dairesel olarak plazma içerisinde 2 rpm hızla döndürülmüştür. TiNi/MAX çok katmanlı kaplamalar 10, 16 ve 20 katmanlı olacak şekilde ayrı ayrı M2 ve Inconel 718 taban malzemeleri üzerine büyütülmüştür.



Şekil 3.15. TiNi/MAX çok katmanlı kaplamalar için magnetron püskürtme sistemi

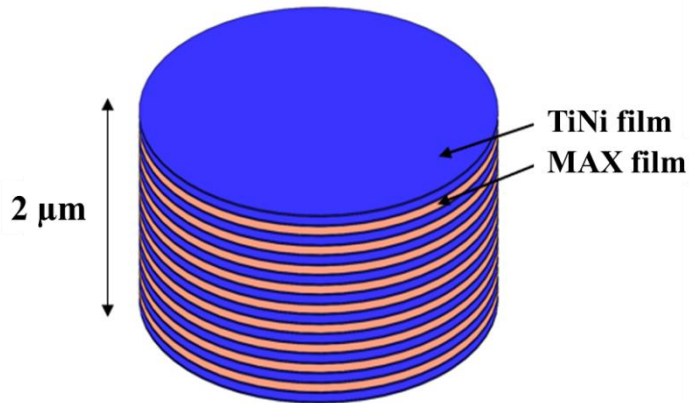
Kaplama işleminde ilk olarak vakum odası içerisindeki basınç 1×10^{-5} mtorr değerine kadar düşürülmüştür. Daha sonra yüzey temizliği için argon gazı kullanılarak 800 Volt gerilimde iyon temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem yaklaşık 30 dk. süre ile taban malzemelerin yüzeylerindeki olası kontaminasyonları gidermek için yapılmıştır. Son aşamada elde edilmek istenen 10,16 ve 20 katmanlı TiNi/MAX filmlerinin üretilmesi için her bir TiNi ve Ti₂AlN katmanına ait parametreler Çizelge 3.6'da verilmiştir. Bu parametreler bal peteğinde büyütülen filmlerde kullanılan

parametreler ile aynıdır. Katman sayısı ve kalınlığına göre süreler değişmektedir. Kaplamaların toplam süresi ise yaklaşık 90 dakikadır.

Çizelge 3.6. Çok katmanlı filmlerde TiNi ve Ti₂AlN katmanlarının kaplama parametreleri

TiNi/MAX çok katmanlı filmler	N ₂ Akış Hızı (sccm)	Ar Akış Hızı (sccm)	Taban Malzeme Gerilimi (V)	Çalışma Basıncı (Pa)	Ti Hedef Akımı (A)	Al Hedef Akımı (A)	TiNi Hedef Akımı (A)	T (μs)	f (kHz)
TiNi katmanı	-	9	100	0,27	1	-	5	2	100
Ti ₂ AlN katmanı	2	9	100	0,30	3	0,75	-	2	100

Çok katmanlı TiNi/MAX filmlerinde taban malzemeler üzerine ilk önce MAX filmi sonra da TiNi filmi olacak şekilde 10, 16 ve 20 katmanlı filmler büyütülmüştür. 10 katmanlı TiNi/MAX filmlerinde her bir Ti₂AlN katmanı 15 dk. ve her bir TiNi katmanı 4 dk. süre ile, 16 katmanlı TiNi/MAX filmlerinde her bir Ti₂AlN katmanı 9,5 dk. ve her bir TiNi katmanı 2,5 dk. süre ile biriktirilmiştir. 20 katmanlı TiNi/MAX filmlerinde ise her bir Ti₂AlN katmanı 7,5 dk. ve her bir TiNi katmanı 2 dk. süre ile biriktirilmiştir. Ti₂AlN katmanlarının biriktirilmesi sırasında Al hedef için 0,75 A ve Ti hedef için 3 A akım uygulanmıştır. TiNi katmanlarının biriktirilmesi sırasında ise TiNi hedef için 5 A ve Ti hedef için 1 A akım uygulanmıştır. Üretilen TiNi/MAX çok katmanlı kaplamaların şematik gösterimi Şekil 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.16. TiNi/MAX çok katmanlı kaplamaların şematik gösterimi

3.6. TiNi/MAX Kaplamaların Isıl İşlemi

TiNi/MAX kompakt kaplamaları Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Proterm ASP 11/70/500 marka atmosfer kontrollü tüp fırında (Şekil 3.17) ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem öncesinde tüp fırın atmosferi 5×10^{-2} Pa ortam basıncında vakuma alınmıştır ve tüp fırın içerisine argon gazı verilerek oksijen varlığı minimum seviyeye indirilmiştir. Isıl işlem süresi boyunca her bir numune %99,99 saflıkta Argon atmosferi altında kontrollü bir şekilde 1,5 saat süre ile 700-750-800°C’de tavlansmıştır. Isıl işlem bittikten sonra soğuma işlemi tüp fırın içerisinde yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir.



Şekil 3.17. Atmosfer kontrollü ısıtılma fırını

3.7. Yapısal Özellikler

3.7.1. XRD analizleri

TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin XRD analizleri Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesindeki Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde (YÜTAM) bulunan ve Şekil 3.18’de gösterilen GNR Explorer X-ışını difraksiyon cihazı ile yapılmıştır. XRD ölçümleri $\lambda=1,5405$ Å dalga boyunda, Cu-K α radyasyon kaynağı kullanılarak 10-90° tarama açısında, 2 derece/dk. tarama hızında ve 0,1° tarama adımında gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçları Match yazılımı ile analiz edilmiş ve JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartları kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.18. GNR Explorer X-ışını difraksiyon cihazı

3.7.2. SEM ve EDS analizleri

TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin SEM ve EDS analizleri, Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesindeki Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (YÜTAM) bulunan ve Şekil 3.19'da gösterilen Quanta FEG 250 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.



Şekil 3.19. Quanta FEG 250 SEM ve EDS cihazı

3.7.3. XPS analizleri

Üretilen Ti_2AlN ve $TiNi$ filmlerin yüzeylerinin elementel bileşimi ve kimyasal bağ yapıları Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesinde bulunan Specs-Flex marka XPS cihazıyla (Şekil 3.20) incelenmiştir. Analiz için monokromatik olmayan $Al K\alpha$ radyasyonu (1486,71 eV) kullanılmıştır. Genel tarama spektrumları 1 eV enerji çözünürlüğünde, yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları ise 0,1 eV enerji çözünürlüğünde alınmıştır.



Şekil 3.20. Specs-Flex XPS cihazı

3.7.4. DSC analizleri

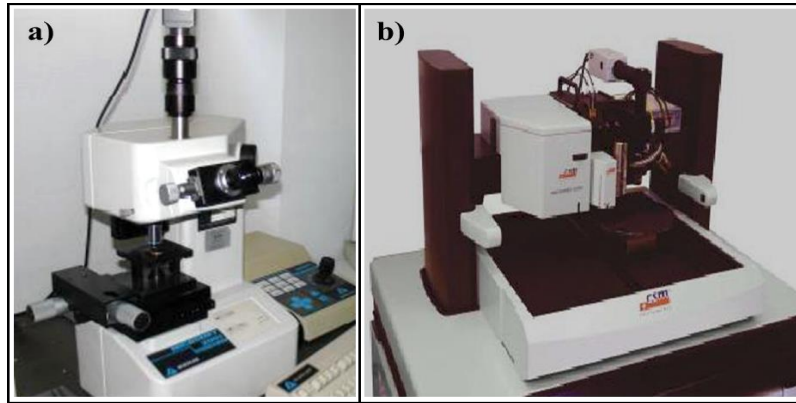
$TiNi$ filmlerin martenzit–östenit ve östenit–martenzit dönüşüm sıcaklıklarını ve oluşan histerezisi belirlemek için Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar bünyesinden bulunan Perkin Elmer Diamond DSC tester cihazı (Şekil 3.21) kullanılmıştır. DSC analizi, yüksek saflıkta (99,999) azot gazı 45 mL/min akışı ile $-50^{\circ}C$ ile $600^{\circ}C$ arasında dakikada $5^{\circ}C$ ısıtma/soğutma hızında uygulanmıştır.



Şekil 3.21. Perkin Elmer Diamond DSC test cihazı

3.8. Mekanik Özellikler

TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin sertlik değerleri, Şekil 3.22 (a)'da sunulan Atatürk Üniversitesi bünyesindeki, tepe açısı 172° olan Knoop uçlu bir Buhler Micromet 2001 mikro sertlik cihazı kullanılarak, elastisite modülleri ise Şekil 3.22 (b)'de sunulan Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı bünyesindeki CSM marka nano sertlik cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Daha doğru sonuçlar elde etmek için her numuneden beş farklı ölçüm alınarak ortalama değerler hesaplanmıştır.



Şekil 3.22. Sertlik Cihazları, (a) Mikro sertlik, (b) Nano sertlik

3.9. Adezyon ve Yorulma Özellikleri

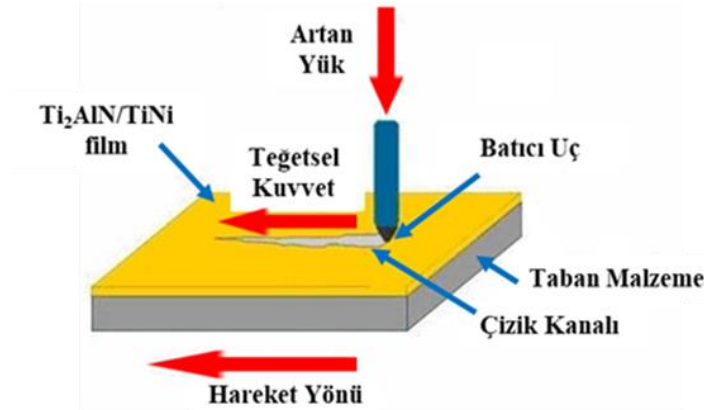
TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin adezyon/kohezyon özelliklerini belirlemek için çizik testleri, yorulma davranışlarını belirlemek için multi-

pass çizik testleri uygulanmıştır. Atatürk Üniversitesi bünyesinde bulunan CSM Instruments tarafından üretilen Revetest çizik test cihazı (Şekil 3.23) kullanılmıştır.



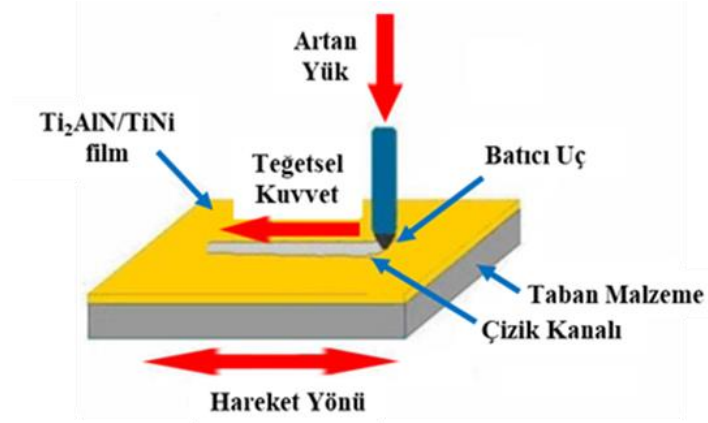
Şekil 3.23. Revetest çizik ve multi-pass çizik test cihazı

Çizik testi sırasında, artan yük modunda TiNi/MAX filmlere 0-100 N yük aralığında 10 mm boyunca ve 100 N/dk. yükleme hızıyla, Rockwell-C ucuyla (120° tepe açılı, 200 µm uç yarıçaplı) çizik yapılarak filmin taban malzemeden ayrılacağı kritik yük (Lc) değerleri belirlenmiştir. Çizik testinin şematik gösterimi Şekil 3.24'te gösterilmiştir.



Şekil 3.24. Çizik testi şematik gösterimi

Multi-pass çizik testi sırasında, TiNi/MAX filmlere sabit yük modunda 3 mm boyunca 10 mm/dk. yükleme hızıyla 100 döngüde (ileri-geri) Rockwell-C ucuyla (120° tepe açılı, 200 µm uç yarıçaplı) çizik yapılarak filmlerde meydana gelecek olan deformasyonlar analiz edilmiştir. Multi-pass çizik testinin şematik gösterimi Şekil 3.25'te gösterilmiştir.



Şekil 3.25. Multi-pass çizik testi şematik gösterimi

3.10. Tribolojik Özellikler

3.10.1. Oda sıcaklığında yapılan aşınma analizleri

TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin oda sıcaklığı aşınma testleri, Bruker-UMT (Bruker universal mechanical tester) aşınma cihazı (Şekil 3.26) kullanılarak pin-on-disk aşınma test yöntemi ile yapılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen veriler Viewer programıyla işlenerek sürtünme katsayısı grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 3.26. Bruker-UMT aşınma test cihazı

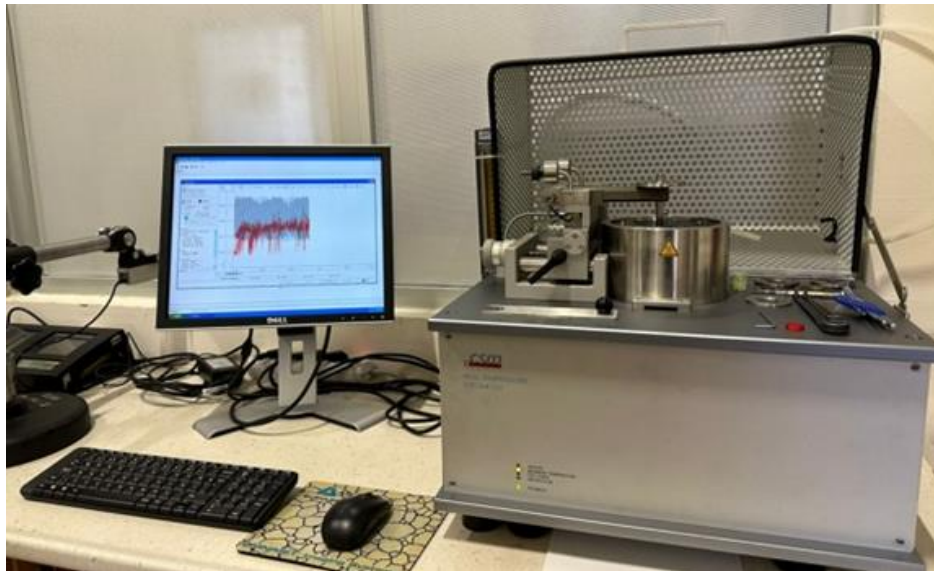
Test sırasında kullanılan parametreler Çizelge 3.7’de verilmiştir. Tüm filmler için kullanılan parametreler sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.7. Oda sıcaklığında yapılan aşınma test parametreleri

PARAMETRELER	DEĞERLER
Aşınma Geometrisi	Dairesel
Uygulanan Yük (N)	2
Aşınma Çapı (mm)	5
Aşınma Süresi (sn)	1000
Dönme Hızı (rpm)	150
Karşı Bilye Malzemesi	Çelik (100Cr6)
Karşı Bilye Çapı (mm)	5
Kayma Mesafesi (m)	39,25
Sıcaklık	23±2°C

3.10.2. Yüksek sıcaklıkta yapılan aşınma analizleri

TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin yüksek sıcaklık aşınma testleri, CSM firmasına ait pin-on-disk test cihazı (Şekil 3.27) kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.27. CSM pin-on-disk test cihazı

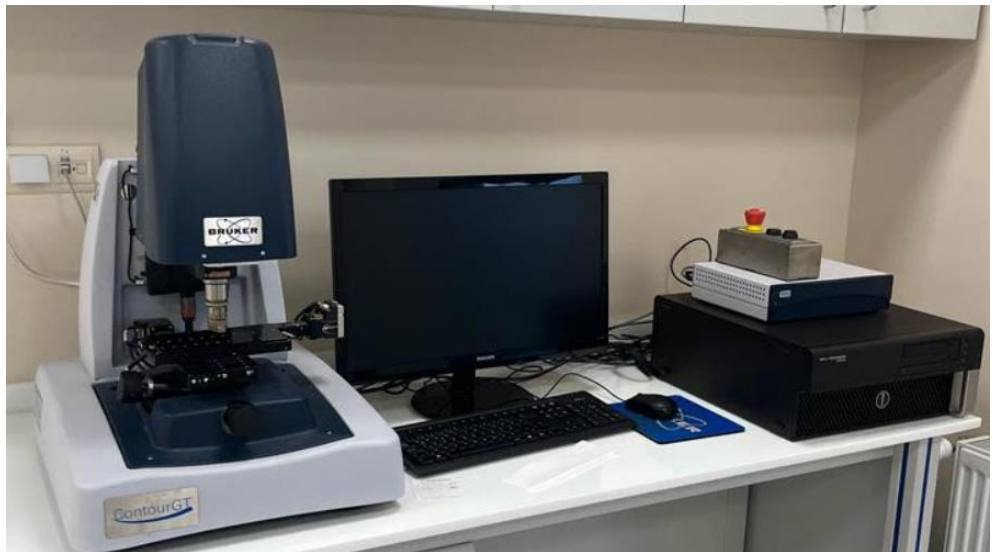
Yüksek sıcaklık aşınma testi için kullanılan parametreler Çizelge 3.8’de verilmiştir. Tüm filmler için kullanılan parametreler sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.8. Yüksek sıcaklık aşınma test parametreleri

PARAMETRELER	DEĞERLER
Aşınma Geometrisi	Dairesel
Uygulanan Yük (N)	2
Aşınma Çapı (mm)	5
Aşınma Süresi (sn)	1000
Dönme Hızı (rpm)	150
Karşı Bilye Malzemesi	Çelik (100Cr6)
Karşı Bilye Çapı (mm)	6,25
Kayma Mesafesi (m)	39,25
Sıcaklık	600±10°C

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

Aşınma deneyleri sonrası aşınma hacmini hesaplamak ve yüzey pürüzlülük değerlerini belirlemek için Bruker Contour GT markalı 3D profilometre cihazı (Şekil 3.28) kullanılmıştır.



Şekil 3.28. 3D profilometre cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Ti₂AlN MAX Fazı Filmlerin Yapısal Analizleri

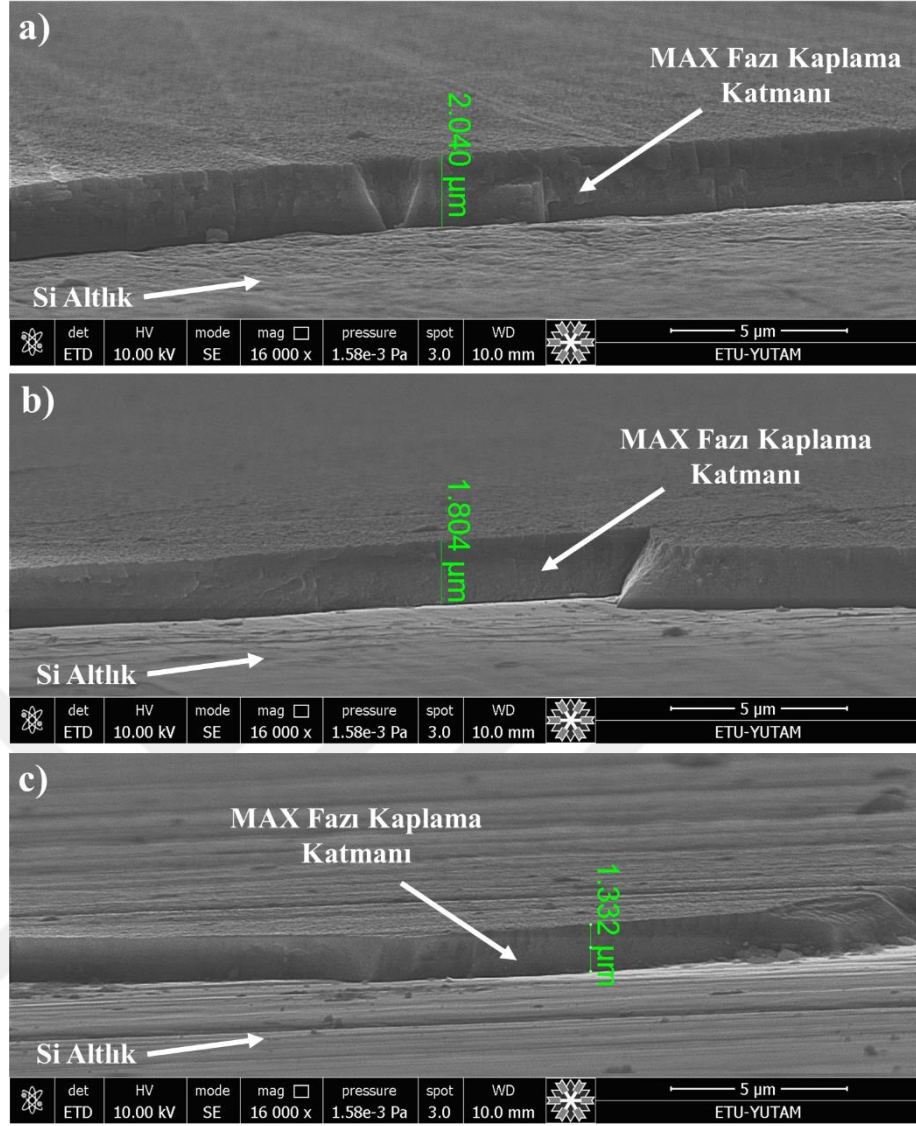
4.1.1. SEM analizleri

Magnetron sıçratma yöntemi ile M2 ve Inconel 718 taban malzemeler üzerine büyütülen Ti₂AlN filmlerin mikro yapısal özellikleri ve film kalınlıklarını incelemek için SEM cihazı kullanılmıştır. Farklı N₂ gaz akış oranları ile elde edilen veriler sonucunda kaplama kalınlıkları ve SEM görüntüleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu sonuçlar R1, R2 ve R3 kaplama proseslerinde üzerine film büyütülen Si wafer numunelerinden alınmıştır.

Çizelge 4.1. Kaplama kalınlıkları

	R1	R2	R3
Kaplama kalınlığı (µm)	2,0	1,8	1,3

Elde edilen bulgular sonucunda ortama verilen N₂ gazının miktarına bağlı olarak kaplama kalınlıklarında azalma görülmüştür. Azot miktarları sırasıyla N₂<N_{3,5}<N₅ şeklindedir. Kaplama kalınlıkları ise $t_{R1}>t_{R2}>t_{R3}$ olarak sıralanmıştır. Bunun sebebi vakum ortamında bulunan azot atomları ile argon atomlarının birbirleri ile çarpışmasıdır. Çarpışma sonrasında Ar atomlarının kinetik enerjilerinde bir düşüş meydana gelmiştir. Hedef malzemeye ulaşan düşük enerjili Ar atomları daha az miktarda atom sıçratmıştır. Bunun sonucunda taban malzemede biriktirilen kaplamanın kalınlığında düşüş meydana gelmiştir. Wuhrrer ve Yeung yaptığı çalışmada azot miktarının artması ile hedef malzemeden sıçratılan atomların sayılarında ve sahip oldukları kinetik enerjilerinde bir azalma söz konusu olduğunu vurgulamıştır (Wuhrrer ve Yeung 2003). Büyütülen filmlerin yapısında boşluk, çatlak, kontaminasyon vb. oluşmadığı ve yoğun bir yapıya sahip homojen filmlerin olduğu SEM görüntülerinde (Şekil 4.1) görülmektedir. Bu da magnetron sıçratma yönteminin iyi bir özelliği olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 4.1. SEM kesit görüntüleri, (a) R1 filmi, (b) R2 filmi, (c) R3 filmi

4.1.2. EDS analizleri

M2 ve Inconel 718 taban malzemeleri üzerinde büyütülen farklı N_2 akış oranlarına sahip amorf yapıdaki Ti-Al-N filmlerinin EDS analizi sonucu elde edilen atomik oranları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Elde edilen bulgular sonucunda vakum ortamındaki azot oranının artması ile birlikte her bir taban malzeme üzerine büyütülen amorf R1, R2 ve R3 filmleri içerisindeki Ti ve Al atomik oranlarında düşüş tespit edilmiştir. N atomik oranlarında ise bir artış görülmüştür. Vakum ortamındaki azot miktarının artması ile birlikte vakum içerisine gönderilen Ar atomları ve N_2 atomları birbirleriyle çarpışması sonucunda Ar atomlarının kinetik enerjilerinde düşüş meydana gelmiştir. Kinetik enerjileri düşen Ar atomları hedef malzeme yüzeyinden koparılması gereken atom

miktarından daha az atom koparmıştır. Sonuç olarak büyütülen filmin içerisindeki Ti ve Al atomlarının atomik yüzdelerinde düşüş görülmüştür.

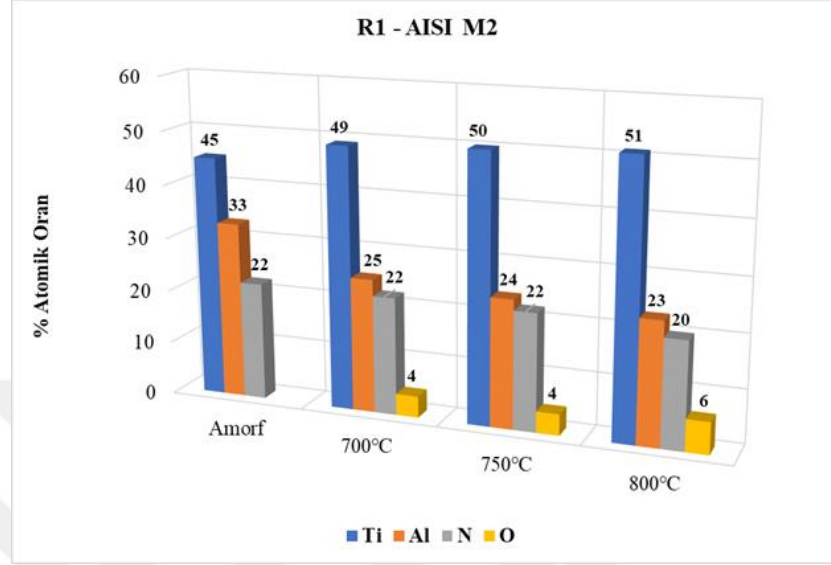
Çizelge 4.2. R1, R2 ve R3 kaplamalarının % atomik oranları

		%Ti	%Al	%N
R1	Inconel 718	44	35	21
	M2	45	33	22
R2	Inconel 718	36	32	32
	M2	35	32	33
R3	Inconel 718	28	30	42
	M2	28	32	40

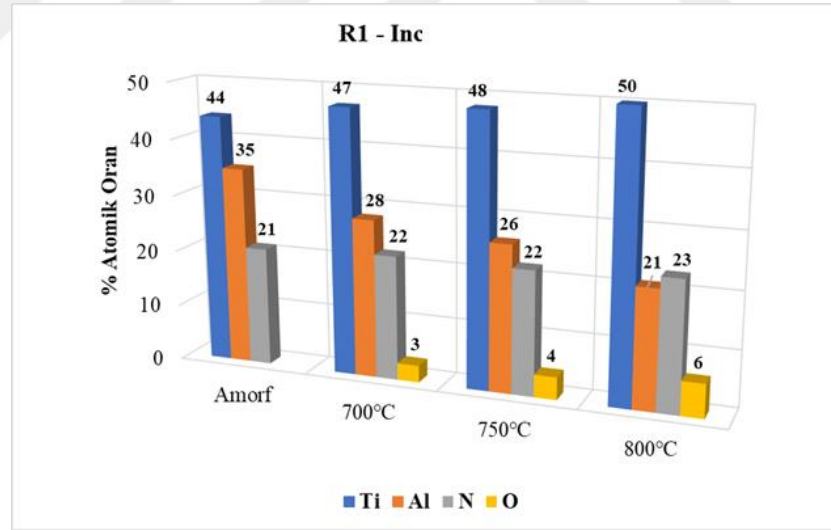
Ayrıca üretilen filmlerin EDS sonuçları incelendiğinde R2 ve R3 kaplamalarına ait Ti oranının %28-36 arasında, N oranının %32-40 aralığında değiştiği görülmüştür. N oranı için bu aralık Ti_2AlN MAX fazının oluşması için gerekli olan aralığın çok üstündeydi. Yang ve arkadaşları Ti_2AlN MAX fazı oluşumunun film bileşimi ile önemli ölçüde ilişkili olduğunu tespit etmişlerdir. Özellikle de azot içeriğinin %22,5–29,6 aralığında olmasının Ti_2AlN MAX faz oluşumu için kritik bir aralık olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca (Ti, Al)N oluşumlarının termal kararlı fazlar olduğunu ve azot akış hızlarının artması durumunda büyütülen filmlerin (Ti, Al)N fazı oluşturmaya meyilli olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle yüksek azot miktarlarındaki filmlerin XRD grafiklerinde güçlü Ti–N bağları tespit etmişlerdir. Al atomlarının ise Ti–N bağları arasına yerleşmesinin zor olduğunu ve bu nedenle Ti_2AlN MAX fazının oluşumunu bastırdığını bildirmişlerdir (Yang et al. 2012). Literatürde yapılan diğer çalışmalarda ise Ti oranının yaklaşık %45-50 arasında olduğu görülmüştür (Zhang et al. 2012; Gröner et al. 2018). N oranının olması gerektiği değerlerden yüksek olması ve Ti oranının ise düşük olması R2 ve R3 filmlerinde Ti_2AlN fazının oluşumu için gerekli stokiometrik oranların elde edilemediğini göstermiştir. Bu nedenle çalışmalara R1 filmleri üzerinden devam edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

R1 filmleri için farklı tavlama sıcaklıklarında filmlerin kimyasal kompozisyonlarının nasıl değişim göstereceğine dair ayrıntılı EDS analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2. R1-M2 filmlerinin tavlama öncesi ve sonrası EDS sonuçları



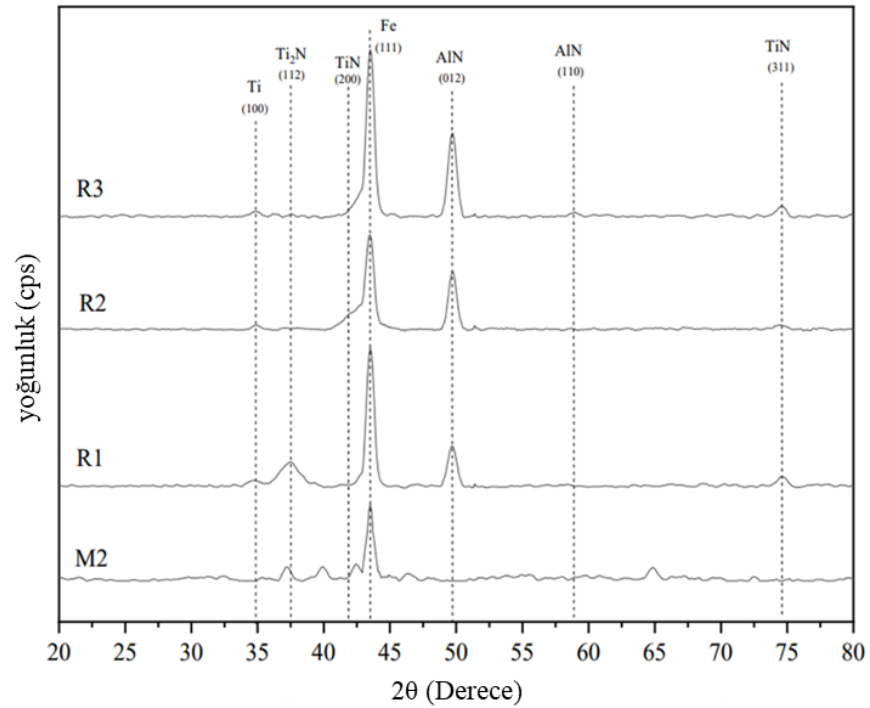
Şekil 4.3. R1-Inc filmlerinin tavlama öncesi ve sonrası EDS sonuçları

R1-M2 filmlerinin EDS sonuçlarına göre Ti oranı %45'ten %51'e çıkarken Al oranı ise %33'ten %23'e düşmüştür. N oranı ise yaklaşık %22 seviyesinde kalmıştır. R1-Inc filmlerinde ise Ti oranı %44'ten %50'ye çıkmıştır. Al oranı ise %35'ten %21'e düşmüştür. N oranı ise %21-23 aralığında kalmıştır. Her bir tavlama sonrasında film yapısında az miktarda da olsa oksijen bulunmaktadır. Tavlama sıcaklığı 800°C'ye çıktığında ise her bir film yapısındaki oksijen miktarı %6'ya yükselmiştir. EDS sonuçları

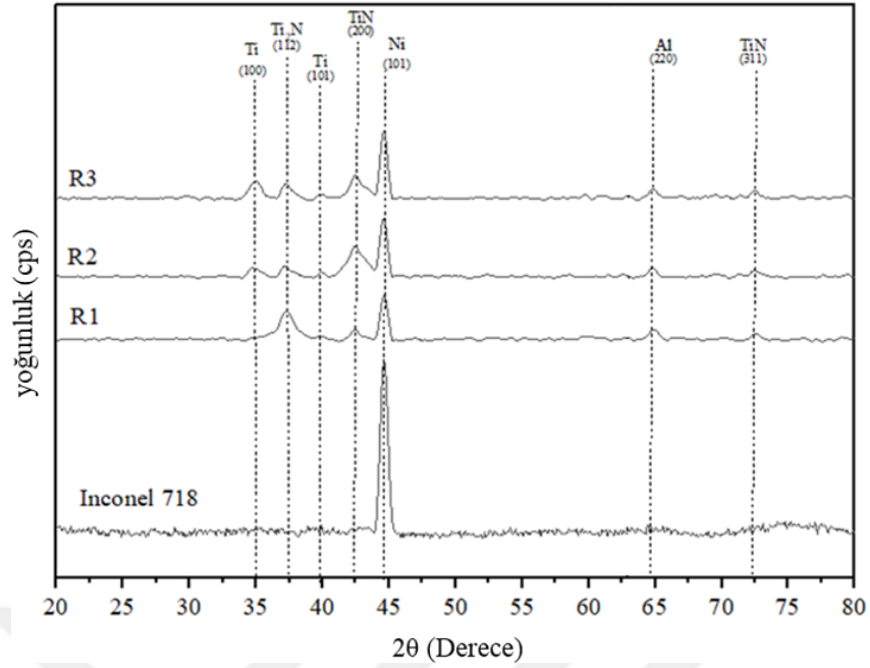
incelendiğinde, her bir filmde Ti oranlarında bir artış görülürken Al oranlarında ciddi bir düşüş gözlenmiştir. Ayrıca N oranları ise yaklaşık olarak aynı miktarda kalmıştır. Zhang ve arkadaşları farklı sıcaklıklarda (300-450°C) ürettikleri Ti_2AlN fazının EDS sonuçlarını incelediğinde, Ti oranının %52,3'den %54,8'e çıktığını, Al oranının %28,2'den %24,4'e düştüğünü ve N oranının yaklaşık %14 seviyelerinde kaldığı tespit etmişlerdir. Özellikle Al oranlarındaki düşüş işlem sıcaklığına bağlı olarak Al atomlarının difüzyonundan kaynaklanmıştır (Zhang et al. 2012). Literatürde yapılan diğer çalışmalarda da MAX fazı üretimi sırasında bu duruma sıkça rastlanmıştır (Frodelius et al. 2010; Abdulkadhim et al. 2011). Tavlama öncesinde özellikle Al oranının yüksek olması MAX fazı oluşumuna negatif yönde etki etmiş, ancak tavlama işlemi ile atomik oranlardaki değişim MAX fazının oluşumu için gerekli atomik oranlara büyük oranda yaklaşıldığını göstermiştir. Tavlama sonrası oluşan fazların XRD analizleri de bu durumu açıkça desteklemiştir.

4.1.3. XRD analizleri

M2 ve Inconel 718 taban malzemeleri üzerine büyütülen amorf Ti-Al-N filmlerinin mikro yapılarını belirlemek için XRD analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4. M2 üzerine büyütülen filmlerin XRD grafiği

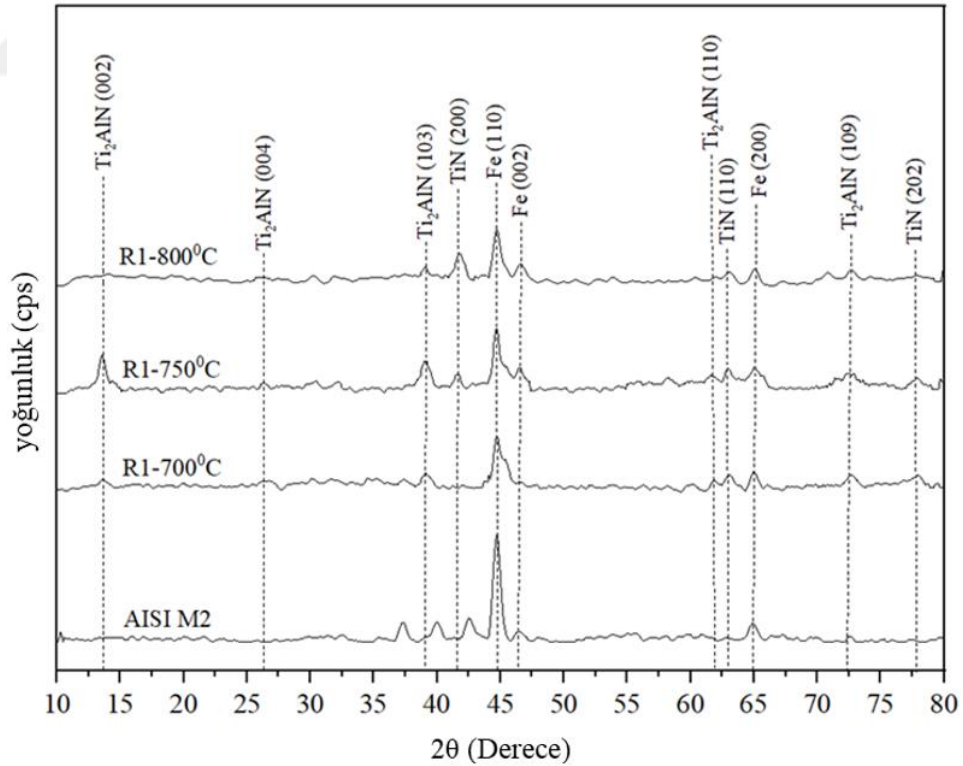


Şekil 4.5. Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerin XRD grafiği

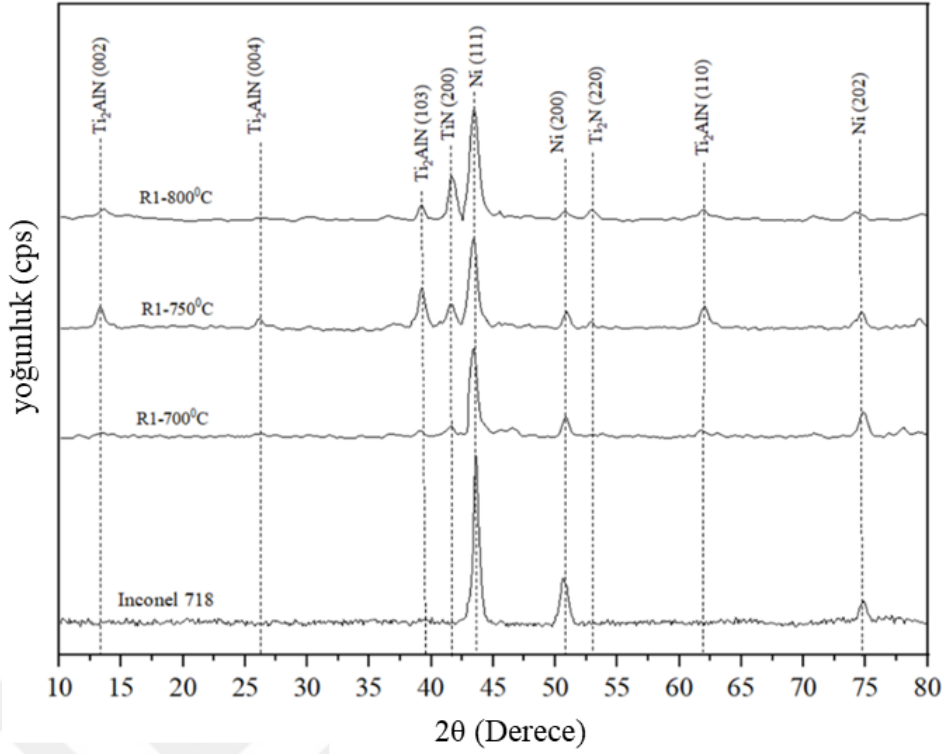
M2 taban malzemesi üzerine büyütülen filmlere ait XRD grafiklerinde yaklaşık olarak $43,4^\circ$ 'de taban malzemeden gelen Fe (111) kristal yönlenmesine ait pik elde edilmiştir. Ayrıca 35° 'de Ti (100), $36,9^\circ$ 'de Ti_2N (112), $42,7^\circ$ 'de TiN (200), $49,7^\circ$ 'de AlN (012), $58,5^\circ$ 'de AlN (110) ve $74,8^\circ$ 'de TiN (311) kristal yapıları tespit edilmiştir. Bunlardan farklı olarak Inconel 718 taban malzemesi üzerine büyütülen filmlerin XRD grafiklerinde AlN fazı oluşmamıştır. Panda vd (2014) AlN (012) ve AlN (110) fazlarını benzer açılarda tespit etmişlerdir. Ayrıca artan N_2 akış hızına bağlı olarak AlN piklerinin yoğunluklarının da nispeten arttığı görülmektedir. Zhang vd (2012) ise yapmış olduğu çalışmada Ti_2N (112) kristal yapısına XRD grafiğinde benzer açılarda rastlamışlardır. Mayrhofer vd (2002) TiN (311) kristal oluşumunu elde ettiğimiz XRD grafiklerinde gösterdiğimiz gibi benzer açılarda tespit etmişlerdir. M2 üzerine biriktirilen filmlerin XRD sonuçlarına göre artan N_2 akış hızına bağlı olarak AlN ve TiN kristal yapılarının oluşturduğu pik şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Düşük N_2 akış hızına sahip R1 kaplamasında Ti_2N fazının pik şiddeti belirgin şekilde gözlemlenmiştir. R2 ve R3 kaplamasında N_2 miktarının artması ile birlikte Ti_2N fazının pik şiddeti azalmıştır. Bunun nedeni Ti_2N 'nin artan N_2 akış hızına bağlı olarak TiN'ye dönüşmesinden kaynaklanmıştır (Zhecheva et al. 2005). Ayrıca R1 filmlerinde Ti_2N fazının daha yoğun olması EDS sonuçlarında da belirtildiği üzere Ti oranının N oranına göre yaklaşık iki kat daha fazla olmasından kaynaklanmıştır. Bu durum R1 filmlerinde stokiometrik olarak Ti_2AlN

oluşumunu destekleyen bir diğer sonuçtur. Bu nedenle çalışmalara R1 filmleri üzerinden devam edilmiştir.

Farklı tavlama işlemleri sonrasında, M2 ve Inconel 718 taban malzemeleri üzerine büyütülen R1 filmlerinin XRD grafikleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir. M2’ye ait R1 filmlerinde, yaklaşık 13° ’de (002), $26,4^\circ$ ’de (004), $39,4^\circ$ ’de (103), $61,2^\circ$ ’de (110) ve $72,5^\circ$ ’de (109) düzlemlerinde Ti_2AlN kristal yapılarına rastlanmıştır. Zhang vd (2012) benzer açılarda Ti_2AlN kristal yapılarını tespit etmişleridir. $41,5^\circ$ ’de (200), 63° ’de (110) ve $72,5^\circ$ ’de (202) düzlemlerinde de TiN oluşumları gözlenmiştir. Ayrıca taban malzemeden gelen Fe pikleri de görülmüştür. Inconel 718’e ait R1 filmlerinde ise yaklaşık 13° ’de (002), $26,4^\circ$ ’de (004), $39,4^\circ$ ’de (103) ve $61,2^\circ$ ’de (110) düzlemlerinde Ti_2AlN MAX fazı kristal yapıları tespit edilmiştir. Ayrıca $42,2^\circ$ ’de (200) düzleminde TiN , $52,8^\circ$ ’de (220) düzleminde Ti_2N ve taban malzemeden gelen Ni pikleri de gözlemlenmiştir. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda Ti_2AlN MAX fazı oluşumlarına benzer düzlemlerde rastlanmıştır (Lin et al. 2007; Heo et al. 2013).



Şekil 4.6. Farklı tavlama sıcaklıklarındaki R1-M2 filmlerine ait XRD grafikleri

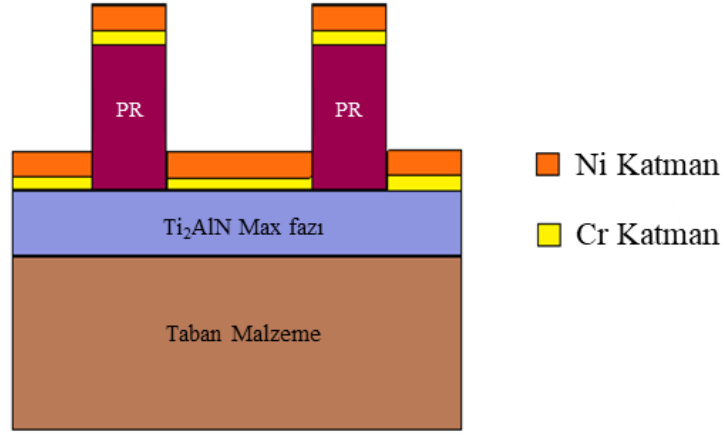


Şekil 4.7. Farklı tavlama sıcaklıklarındaki R1-Inc filmlerine ait XRD grafikleri

Yapılan çalışmaların sonucunda, M2 ve Inconel 718 üzerine büyütülen R1 filmlerinden 750°C’de ısıtıl işlem görmüş olan R1-750 filmlerinde Ti₂AlN MAX fazı en yoğun şekilde elde edilmiştir. R1-750 filmlerinin XRD grafiklerine bakıldığında, Ti₂AlN MAX fazının yanı sıra az miktarda da olsa yapıda görülen TiN oluşumları, sert bir faz yapısına sahip olduğu için, üretilen kaplamaların sürtünme katsayısını ve aşınma direncini iyileştirici bir etki sağlayacağı düşünülmektedir. Gholami nejad vd (2022) TiN fazının Ti₂AlN MAX fazına göre daha düşük sürtünme değerine sahip olduğunu ve aşınma direncinin daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Literatürde Ti₂AlN MAX fazı üretimi sırasında TiN fazının da birlikte büyüdüğü benzer çalışmalarda görülmektedir (Wang et al. 2017; Chen et al. 2020; Salvo et al. 2021).

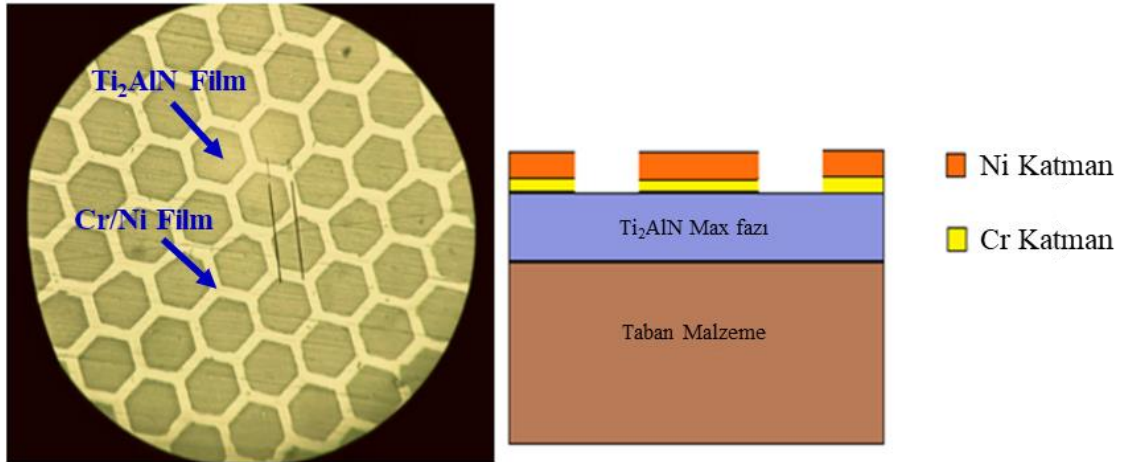
4.2. MAX Fazı Filmlere Verilen Bal Peteği Deseninin Yüzey Morfolojisi

Ti₂AlN filmlerin üzerine PR kaplama işlemi gerçekleştirilip bal peteği deseni verildikten sonra maskeleme için Cr/Ni kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Cr ve Ni filmlerin toplamda yaklaşık 350 nm (50 nm Cr ve 300 nm Ni) kalınlığa sahip olduğu tespit edilmiştir. Büyütülen filmlerin şematik gösterimi Şekil 4.8’de verilmiştir.



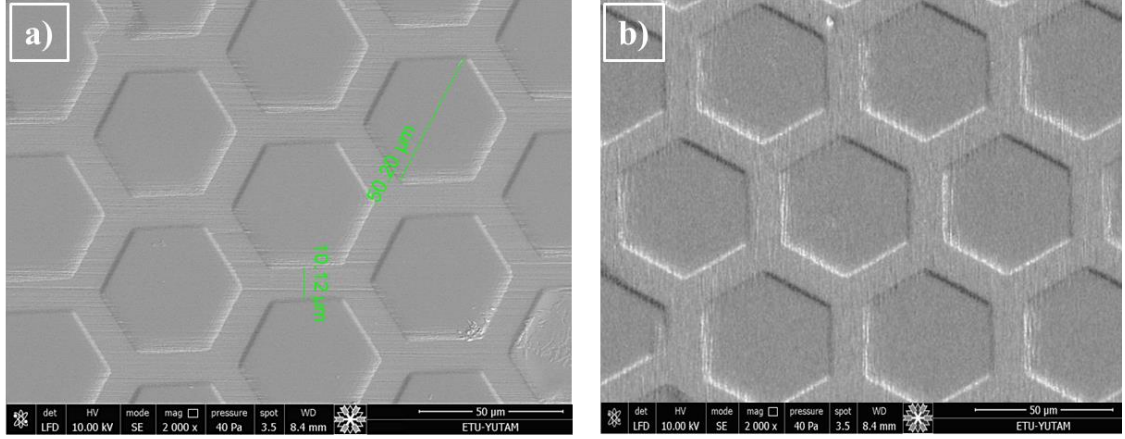
Şekil 4.8. Cr ve Ni koruyucu maske filminin gösterimi

Koruyucu kaplama olarak Cr ve Ni filmlerin üretilmesinden sonra her bir numune saf aseton içerisinde atılıp yaklaşık 50 dk. ultrasonik temizleme banyosunda bekletilmiştir. Ultrasonik temizleme işleminden sonra PR içeren bölgeler (altıgenlerin iç kısımları) yüzeyden tamamen kaldırılmıştır. Plazma aşındırma işleminden önce filmlerin şematik gösterimi ve optik mikroskoptan alınan yüzey görüntüsü Şekil 4.9’da verilmiştir.



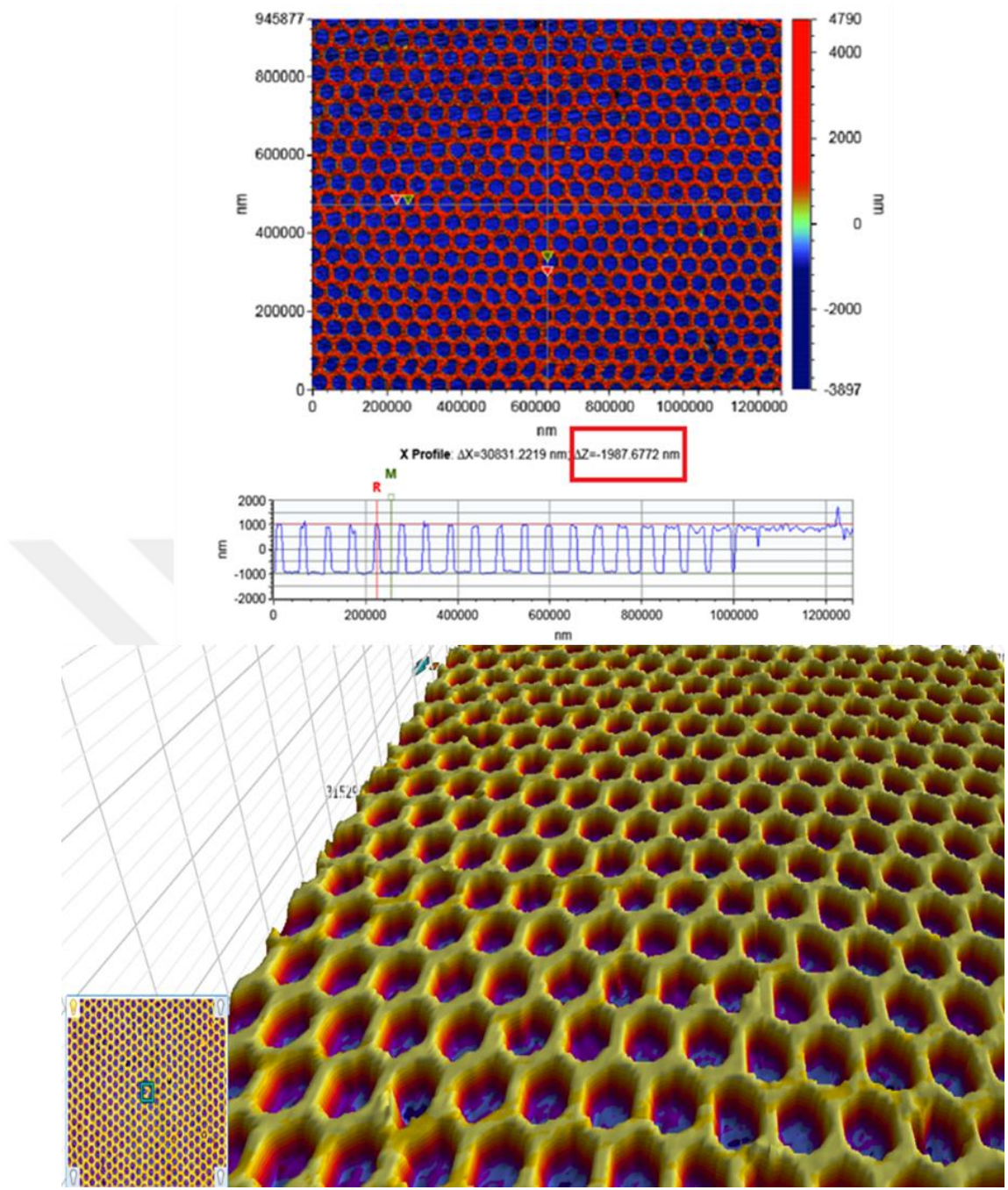
Şekil 4.9. Plazma aşındırma işleminden önce filmlerin yüzey durumları

Ayrıca Şekil 4.10’da ki SEM görüntülerinde M2 ve Inconel 718 taban malzemeleri üzerine büyütülen R1 filmlerine ait yüzeyde oluşturulan bal peteği formalarının oldukça düzgün şekilde görüldüğü ve tasarlanan geometrik boyutlara (bal peteklerinin kenar kısmı 10 µm, iç kısımlarının en uzun köşegeni ise 50 µm) sahip oldukları tespit edilmiştir.

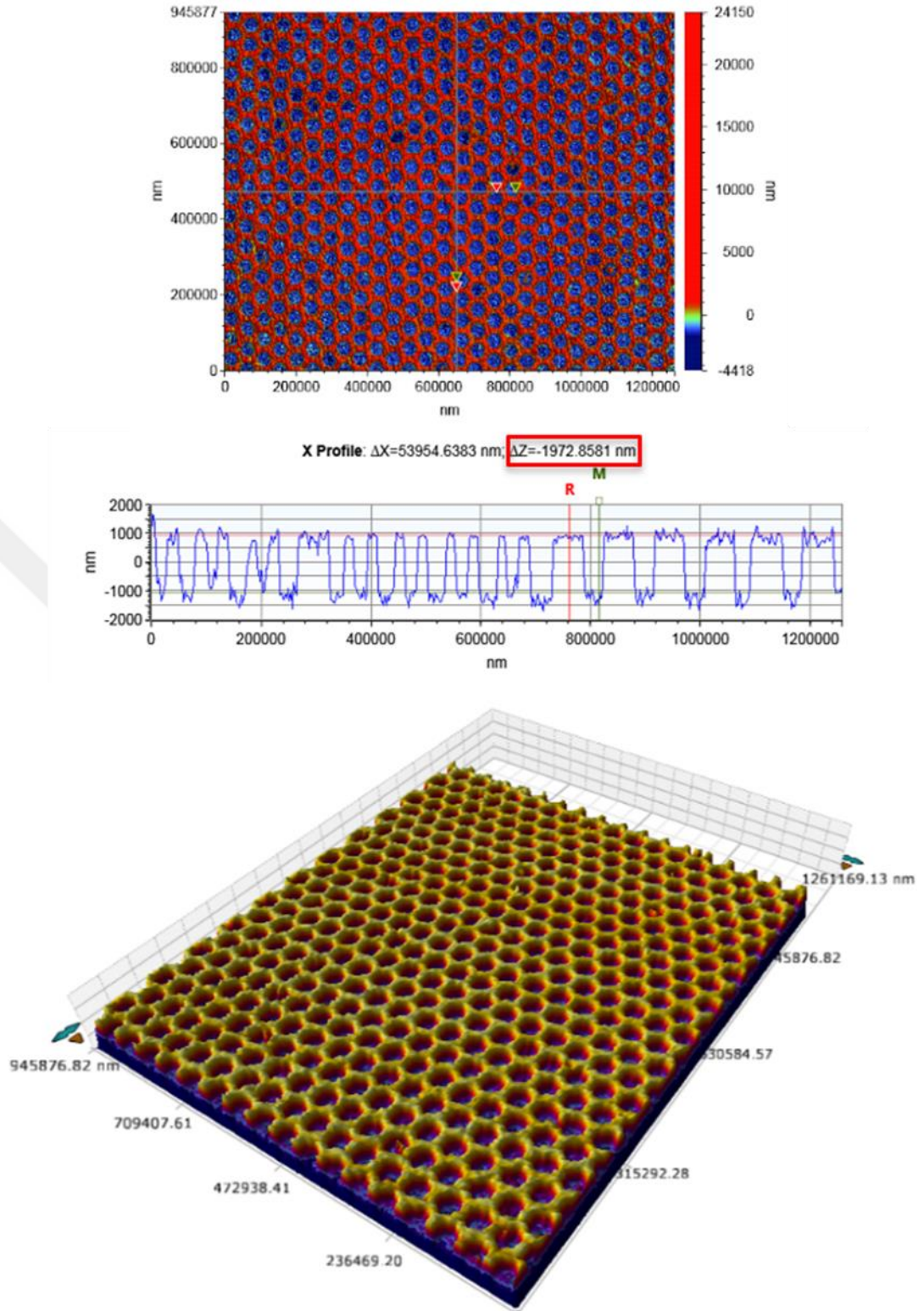


Şekil 4.10. R1 filmlerin bal peteği yapısının SEM görüntüleri, (a) M2, (b) Inconel 718

Plazma aşındırma işleminden sonra R1 kaplamaları için yaklaşık 2 µm derinlikte bir aşındırma gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrasında malzeme yüzeylerinden alınan 3D profilometre görüntüleri Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir. R1-M2 ve R1-Inc filmlerinin yüzeylerinde yapılan plazma aşındırma işlemi sonucunda sırasıyla 1,987 µm ve 1,972 µm derinlik elde edilmiştir. Yüzeyde oluşturulan bal peteği morfolojisi her iki film için de oldukça düzgün bir şekilde oluşturulmuştur.



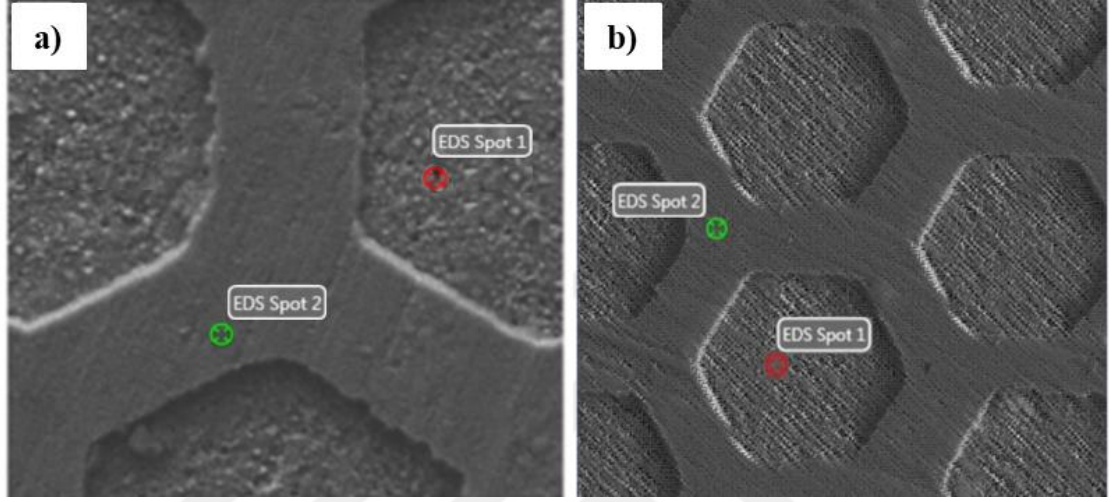
Şekil 4.11. R1-M2 filminde plazma aşındırma sonrası bal peteği oluşumu



Şekil 4.12. R1-Inc filminde plazma aşındırma sonrası bal peteği oluşumu

Plazma aşındırma işlemi yapılmış olan R1-M2 ve R1-Inc filmlerinin yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.13'te gösterilmiştir. R1-M2 için aşındırma işlemi sonrasında bal peteklerinin kenar kısmından (Nokta 2) alınan EDS sonuçları yoğunluklu olarak Ni ve Cr, bal peteğinin iç kısmından (Nokta 1) alınan EDS sonuçlarında ise taban malzemeden

gelen Fe başta olmak üzere kimyasal kompozisyonu oluşturan elementler tespit edilmiştir. R1-Inc için aşındırma işlemi sonrasında bal peteklerinin kenar kısmından alınan (Nokta 2) EDS sonuçlarına göre yoğun şekilde Ni ve Cr, bal peteğinin iç kısmında (Nokta 1) ise yoğun şekilde Ni tespit edilmiştir. Bu sonuçlar filmlerin taban malzemeye kadar aşındığının tespiti.

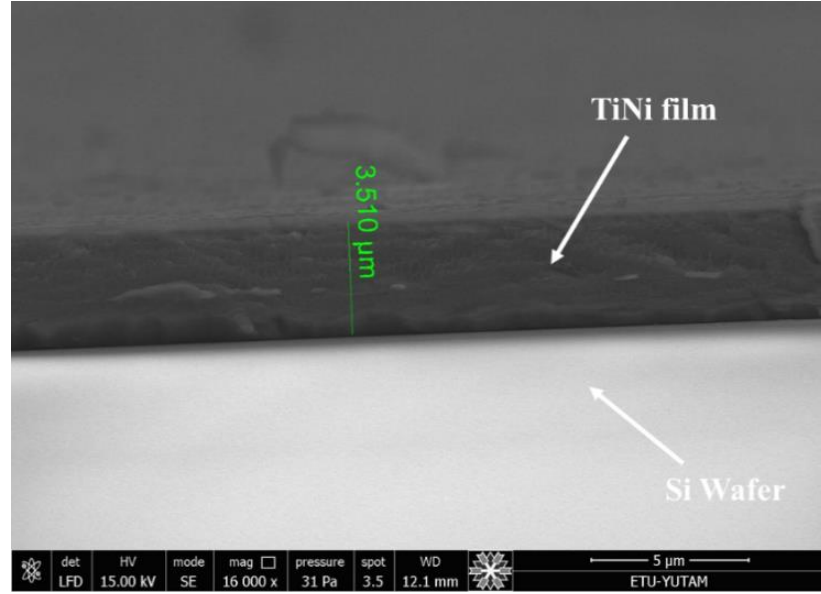


Şekil 4.13. Plazma aşındırma sonrasında bal peteği yapısının SEM görüntüleri, (a) R1-Inc, (b) R1-M2.

4.3. TiNi Film ile Doldurulan Bal Peteği Desenli MAX Fazı Filmlerin Yapısal Analizleri

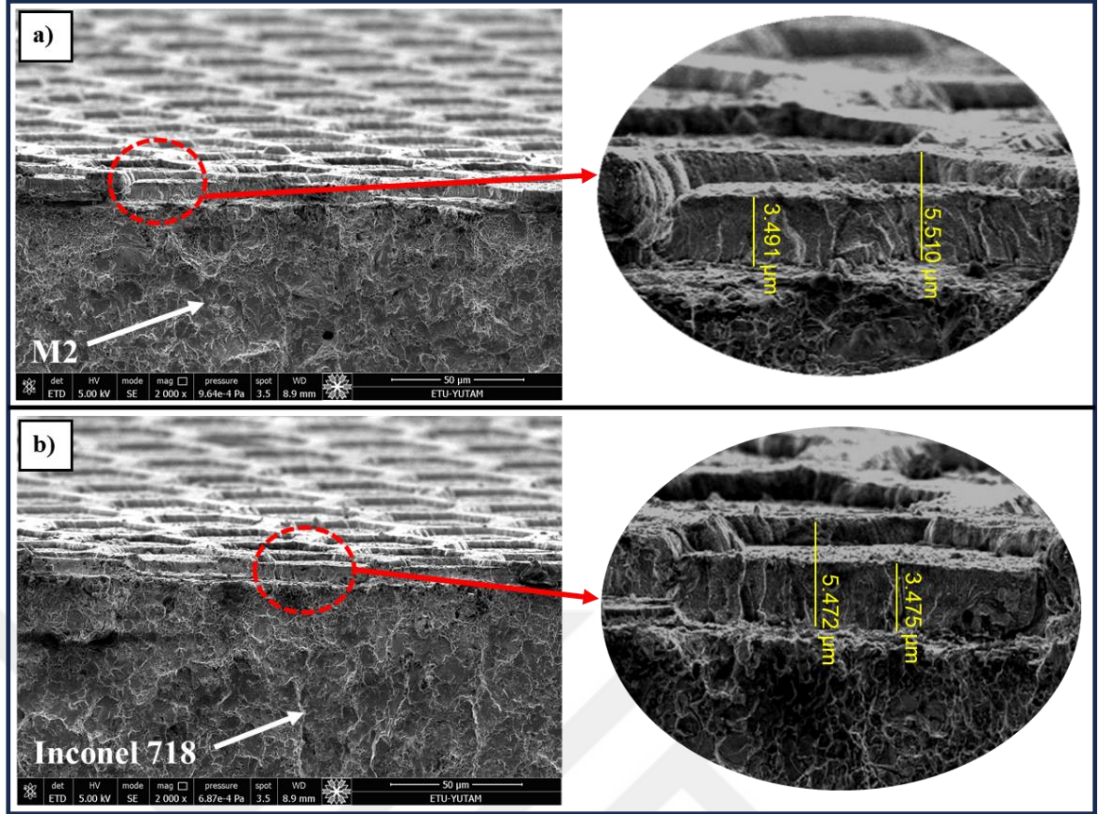
4.3.1. SEM analizleri

Petek deseni verilmiş Ti_2AlN MAX fazı filmlerin üzerine magnetron sıçratma yöntemi ile büyütülen TiNi filmlerin kalınlıkları ve mikro yapısal özellikleri SEM analizleri ile belirlenmiştir. Büyütülen TiNi filmlerin kalınlığını tespiti etmek için Si wafer kullanılmıştır. Si wafer üzerine büyütülen TiNi filmin kalınlığı Şekil 4.14'te gösterildiği gibi 3,5 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.14. TiNi filmin SEM kesit görüntüsü

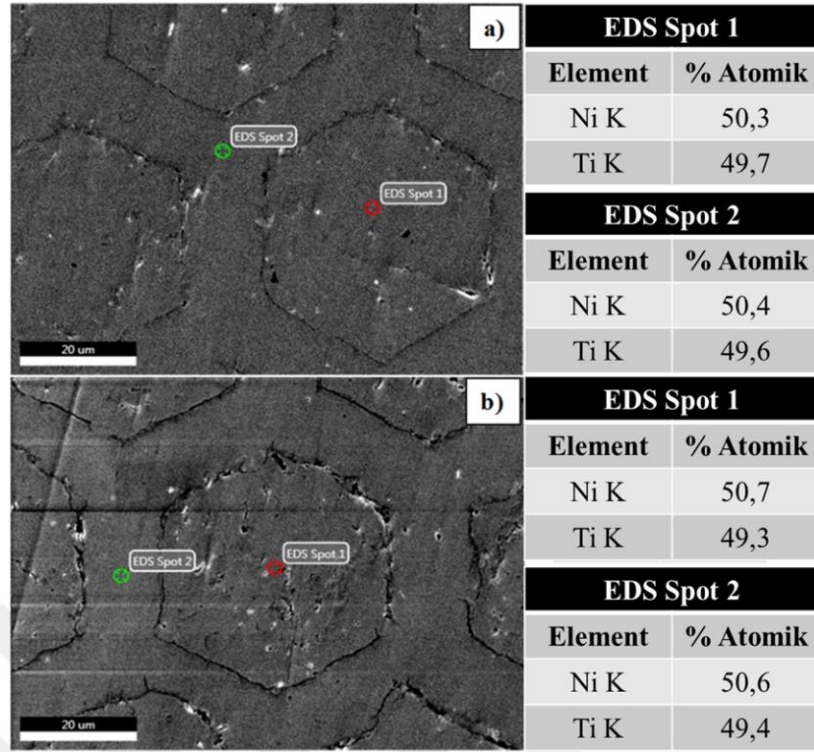
Şekil 4.15'te bal peteği deseni verilmiş R1-M2 ve R1-Inc üzerine büyütülen TiNi filmlerden alınan kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Kesit görüntüleri incelendiğinde büyütülen filmlerin adezyonunun yüksek olmasına bağlı olarak kırılmanın gevrek şekilde meydana gelmediği görülmüştür. Bal peteğinin kenar kısımlarından taban malzemeye kadar ölçülen kalınlıklar yaklaşık 5,5 μm olarak tespit edilmiştir. TiNi ile doldurulmuş bal peteğinin iç kısmından taban malzemeye kadar ölçülen kalınlıklar ise yaklaşık 3,5 μm 'dir. Sonuç olarak iç kısmı plazma aşındırma ile boşaltılan bal peteği desenine sahip Ti_2AlN MAX fazı filmler yaklaşık 3,5 μm TiNi film ile başarılı bir şekilde doldurulmuştur.



Şekil 4.15. Ti_2AlN MAX fazı filmlerinin üzerine biriktirilen TiNi filmlerin SEM kesit görüntüleri, (a) R1-M2, (b) R1-Inc.

4.3.2. EDS analizleri

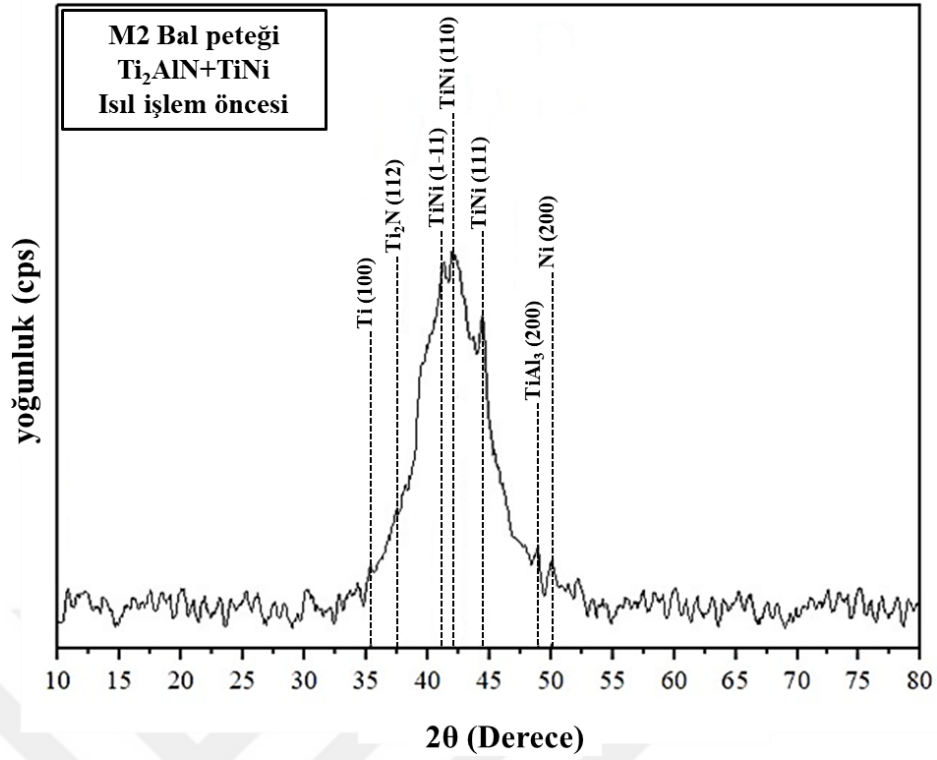
Bal peteği deseni verilmiş Ti_2AlN MAX fazı filmlerinin üzerine biriktirilen TiNi filmlerin EDS sonuçları Şekil 4.16’da verilmiştir. TiNi filmlerin biriktirilmesinden sonra, bal peteği deseninin kenar kısımlarından ve iç kısımlarından alınan EDS sonuçlarına göre istenilen atomik oranların (yaklaşık %50 Ti, %50 Ni) elde edildiği görülmüştür.



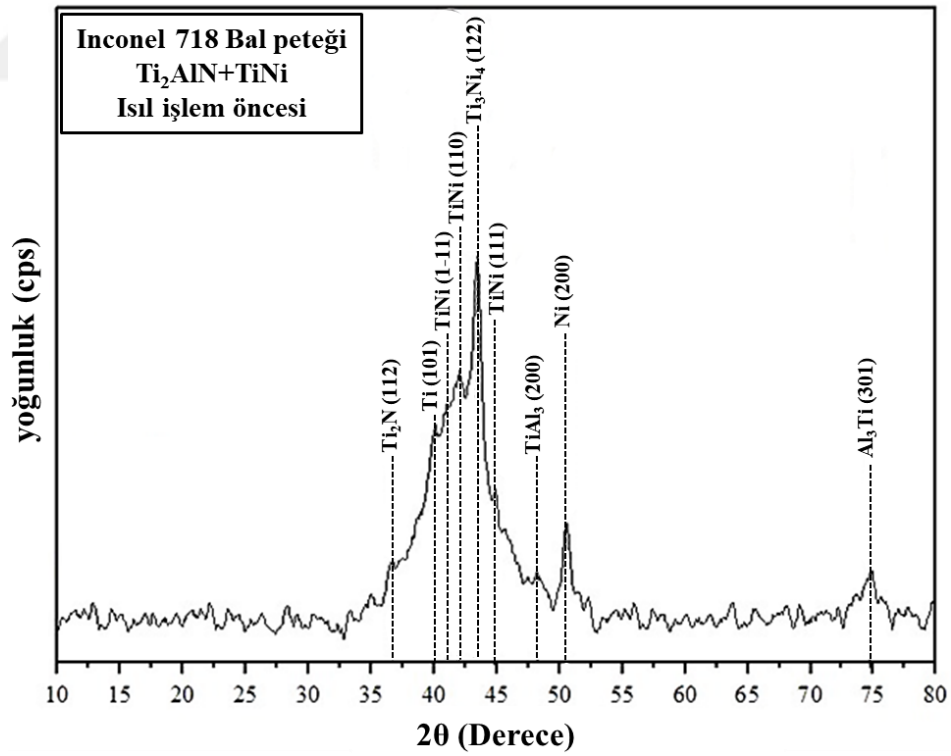
Şekil 4.16. Ti_2AlN MAX fazı filmlerinin üzerine biriktirilen TiNi filmlerin EDS sonuçları, (a) R1-M2, (b) R1-Inc.

4.3.3. XRD analizleri

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de M2 ve Inconel 718 üzerine büyütülen bal peteği deseni verilmiş TiNi/MAX fazı filmlerin ısıtılma işlem öncesi XRD sonuçları verilmiştir. Her iki filmin XRD grafiklerinde de TiNi (110), TiNi (1-11) ve TiNi (111) fazlarının benzer şekilde oluştuğu görülmüştür. Burada TiNi (110) fazının B2-östenit olduğu bilinmektedir (Cho et al. 2005; Uchil et al. 2007; Çiçek 2019). Ayrıca TiNi (1-11) ve TiNi (111) fazlarının da B19-martenzit olduğu bilinmektedir (Fu et al. 2003; Abdulmenova et al. 2022). Ek olarak, Inconel 718 üzerine biriktirilen filmlerin yapısında, yoğun Ni (200) ve Ti_3Ni_4 (122)’ün varlığı tespit edilmiştir. Inconel 718 taban malzemedeki yüksek Ni içeriğinin ve büyütülen TiNi filminin Ni-zengin bir film olmasının Ti_3Ni_4 oluşumuna önemli bir etkisi olduğu düşünüldüğünden dolayı Ti_3Ni_4 fazının en yoğun pik şiddetine sahip olduğu söylenebilir. Her iki biriktirilmiş filmin XRD desenleri incelendiğinde, TiAl_3 (200) ve Al_3Ti (301) intermetalik fazlar tespit edildi (Wei et al. 2016). Bunlar, ek ısıtılma işlem uygulanmadan biriktirilen metastabil üçlü Ti–Al–N filmlerinin MAX faz yapısındaki zayıf M-A bağlarına karşılık gelir (Wilhelmsson et al. 2006).



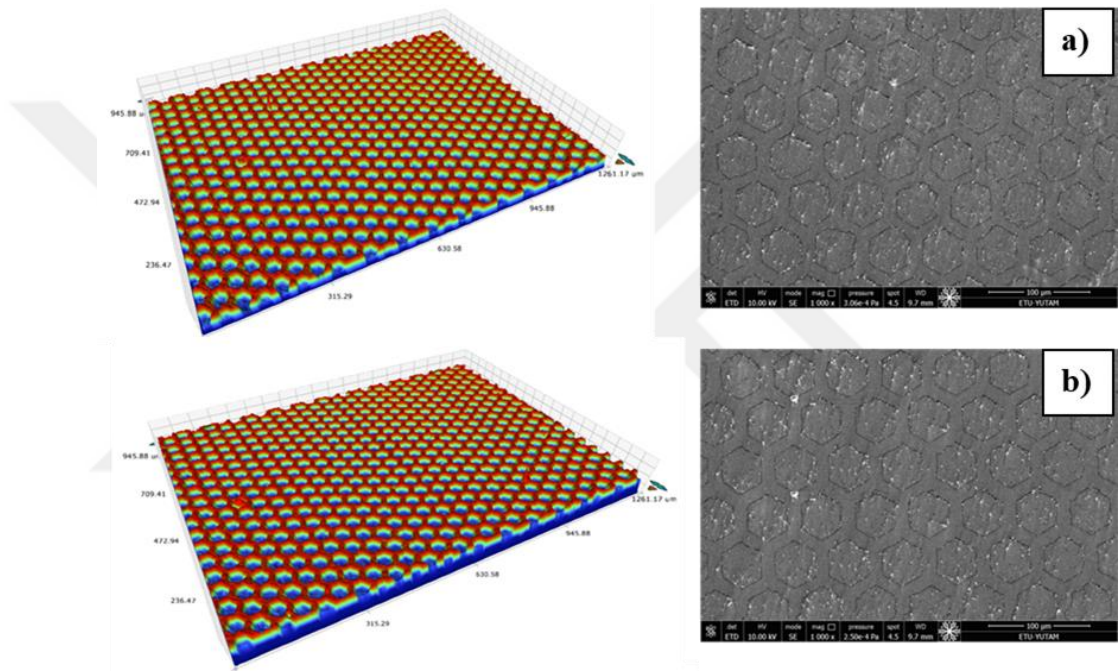
Şekil 4.17. M2 üzerine büyütülmüş bal peteği desenli TiNi/MAX filminin ısıl işlem öncesi XRD grafiği.



Şekil 4.18. Inconel 718 üzerine büyütülmüş bal peteği desenli TiNi/MAX filminin ısıl işlem öncesi XRD grafiği.

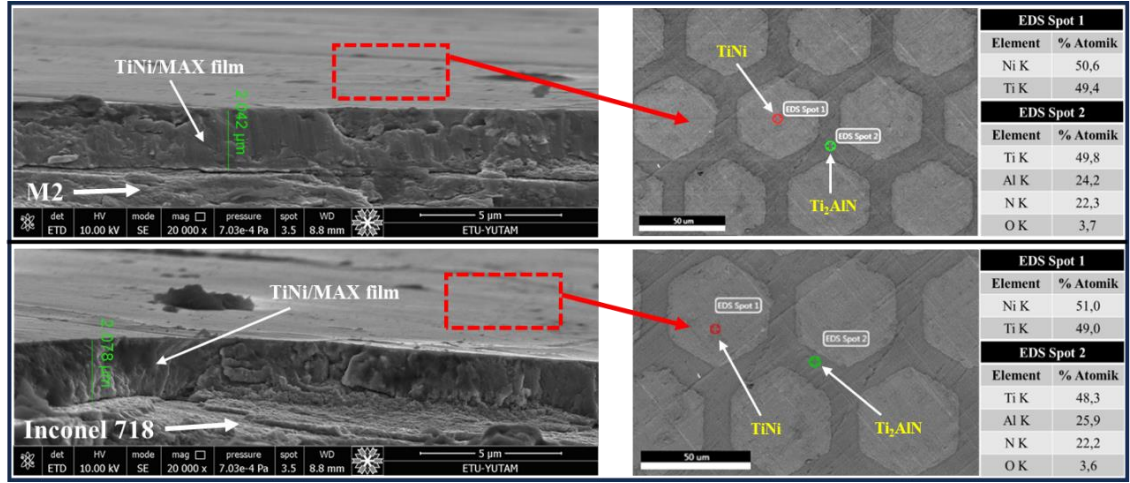
4.4. Bal Peteği Yapısı Üzerinde Oluşan Yükseltelerin Mekanik Aşındırılması

Bal peteği desenli TiNi/MAX filmlerinin kenar kısımlarında oluşan yükselteler kontrollü bir şekilde mekanik aşındırma ile giderilmiştir. 10 sn. süre ile tekrarlı olarak yapılan mekanik aşındırma sonrasında yüzeyden alınan SEM ve 3D profilometre görüntüleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Bal peteği kenar yükselteleri yaklaşık 1,5 μm seviyesine düşürülmüştür. Sonrasında bu işlem kontrollü bir şekilde birkaç adım daha tekrar edilmiştir.



Şekil 4.19. Mekanik aşındırma (10 sn.) sonrası filmlerin SEM ve 3D profilometre görüntüleri, (a) R1-M2, (b) R1-Inc.

Mekanik aşındırma işlemi tamamlandıktan sonra M2 ve Inconel 718 taban malzemeleri üzerine büyütülen TiNi/MAX filmlerden alınan SEM kesit görüntüleri ve film yüzeylerinden alınan EDS sonuçları Şekil 4.20'de verilmiştir. TiNi/MAX filmlerin kalınlığı yaklaşık 2 μm ölçülmüştür. Mekanik aşındırma işlemi sonrasında bal peteklerinin kenar kısmından (Nokta 2) alınan EDS sonuçlarına göre ağırlıklı olarak Ti, Al ve N atomları (MAX fazı film) tespit edilmiştir. Bal peteğinin iç kısmında (Nokta 1) alınan EDS sonuçlarında ise yoğunluklu olarak Ti ve Ni (TiNi film) tespit edilmiştir. Bu sonuçlar mekanik aşındırma işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini ve 2 μm kalınlığa sahip iç kısmı TiNi kenar kısımları Ti_2AlN MAX fazı olacak şekilde bal peteği yapısına sahip filmlerin üretildiğini göstermiştir.



Şekil 4.20. Mekanik aşındırma sonrasında TiNi/MAX filmlerden alınan SEM kesit görüntüleri ve EDS sonuçları.

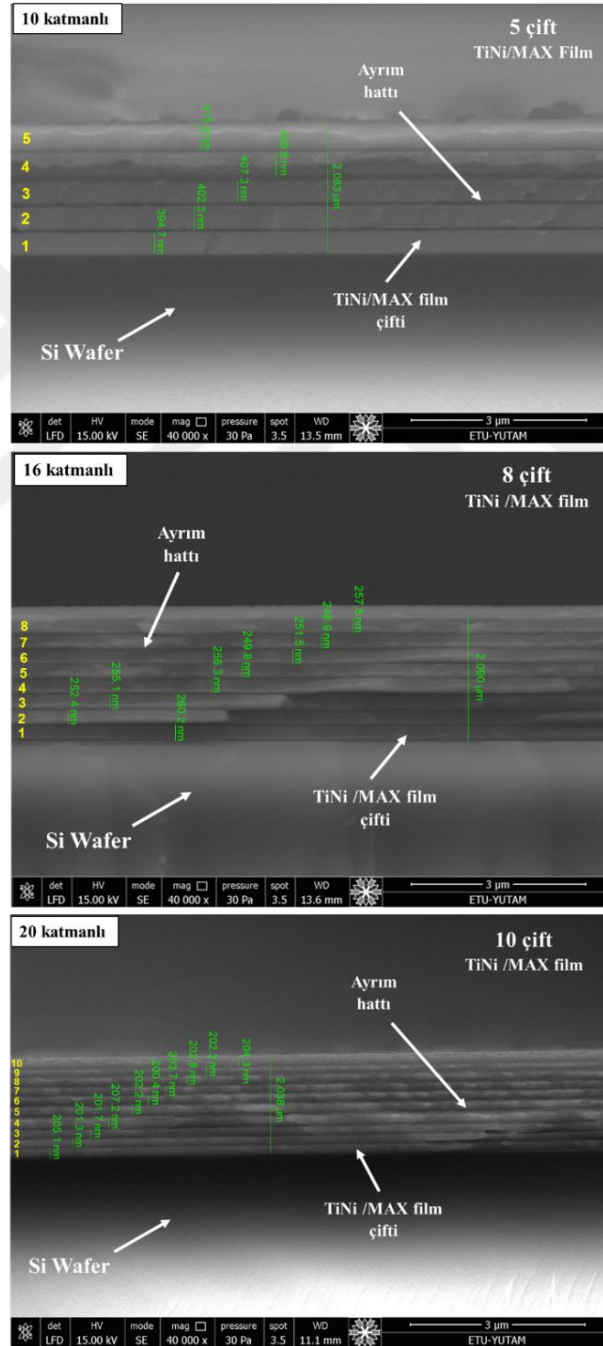
Mekanik aşındırma sonrasında bal peteği deseni verilmiş TiNi/MAX filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri 3D profilometre ile ölçülmüştür. Yüzey pürüzlülük değerleri M2 ve Inconel 718 taban malzemeleri üzerine büyütülen TiNi/MAX filmleri için sırasıyla ortalama 0,05 μm ve 0,06 μm olarak belirlenmiştir.

4.5. TiNi/MAX Çok Katmanlı Filmlerin Yapısal Analizleri

4.5.1. SEM analizleri

TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin SEM kesit görüntüleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Filmlerin kalınlığı yaklaşık 2 μm olarak ölçülmüştür. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, 10 katmanlı film için 5 çift, 16 katmanlı film için 8 çift ve 20 katmanlı film için 10 çift TiNi/MAX katmanı görülmüştür. Her bir katman çiftinde, Ti_2AlN MAX fazı film üzerine TiNi film olacak şekilde bir yapı mevcuttur. Her bir katman çiftini oluşturan bu yapıda Ti_2AlN MAX fazı film ile üzerindeki TiNi katmanı arasındaki ayrım hattı görülememiştir. Fakat her bir katman çifti arasındaki geçişlerde bir ayrım hattı görülmüştür. Katman çifti içerisindeki ilk film olan Ti_2AlN MAX fazının biriktirilmesi sırasında Ti hedef için 3 A ve Al hedef için 0,75 A güç uygulanırken üstüne biriktirilen ikinci film olan TiNi için TiNi hedefe 5 A ve Ti hedefe 1 A güç uygulanmıştır. Daha sonra ikinci katman çiftinin ilk filmi olan Ti_2AlN MAX fazı filminin biriktirilmesine başlandığında, TiNi hedef için uygulanan 5 A gücün etkisi altındaki yüksek yoğunluklu plazmanın, bu gücün bir anda kesilmesi sonrasında

etkisi azalmıştır. Ti_2AlN MAX fazı biriktirilmeye başlandığında etkisini yitirmiş olan plazma ortamındaki Ti, Al ve N atomları yüzeyde yavaş yavaş birikmeye başlamıştır. Bu sebeple ayırım hattının TiNi biriktirilmesinden sonra Ti_2AlN MAX fazı filmine geçişte olduğu görülmüştür. Ayrıca Ti_2AlN MAX fazı filminin biriktirilmesinden sonra üzerine TiNi biriktirilmeye başladığında 3 A güç uygulanan Ti hedef kapatılıp TiNi hedefe 5 amper güç uygulanmaya başlandığından dolayı Ti_2AlN MAX fazı filminden TiNi filmine geçişte belirgin bir ayırım hattı görülememiştir.



Şekil 4.21. Çok katmanlı TiNi/MAX filmlerin SEM kesit görüntüleri

4.5.2. EDS analizleri

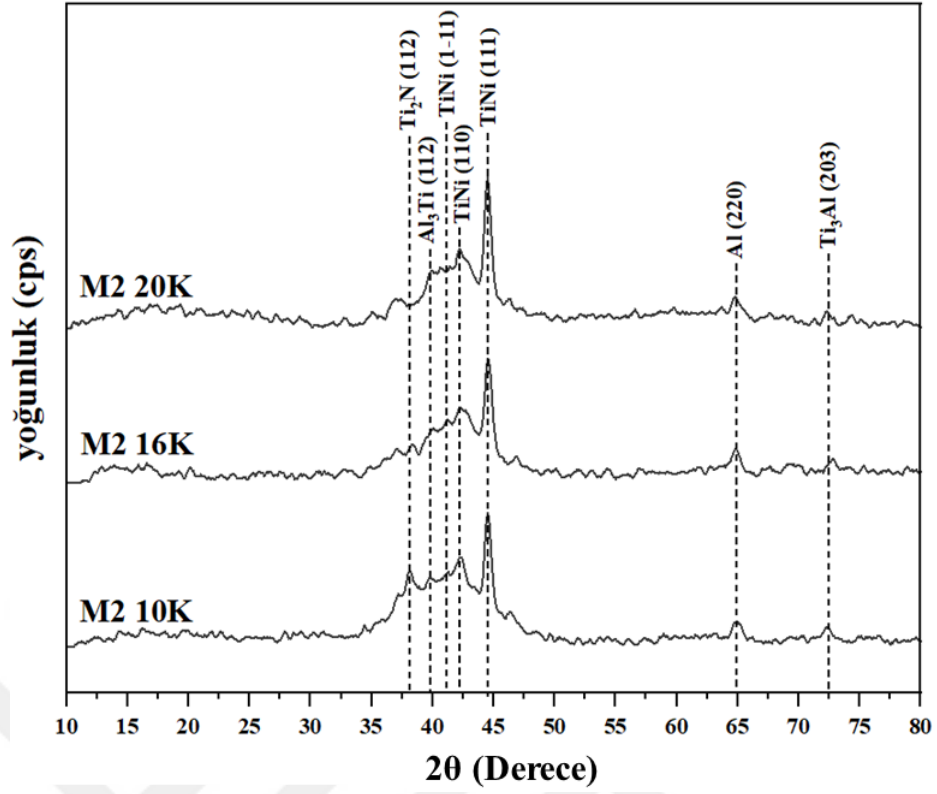
M2 ve Inconel 718 taban malzemeleri üzerine biriktirilen TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin EDS analizleri sonucunda elde edilen atomik oranlar Çizelge 4.3'te verilmiştir. Ti atomik oranları yaklaşık olarak %50, Ni atomik oranları ise %30 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Al atomik oranı yaklaşık %10, N atomik oranı ise yaklaşık %8-9 olarak tespit edilmiştir. Her bir TiNi/MAX filmde tespit edilen yaklaşık %50 Ti atomik oranı, çok katmanlı filmlerin üretimi sırasında her bir katman çiftindeki Ti_2AlN MAX fazı ve TiNi filmlerin yapısındaki toplam Ti oranına karşılık gelmektedir. Bu %50 Ti atomik oranının yaklaşık %30'luk kısmı TiNi filmde, %20'lik kısmının ise Ti_2AlN MAX fazı filmde olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.3. TiNi/MAX filmlerin ısıtılma işlem öncesi % atomik oranları

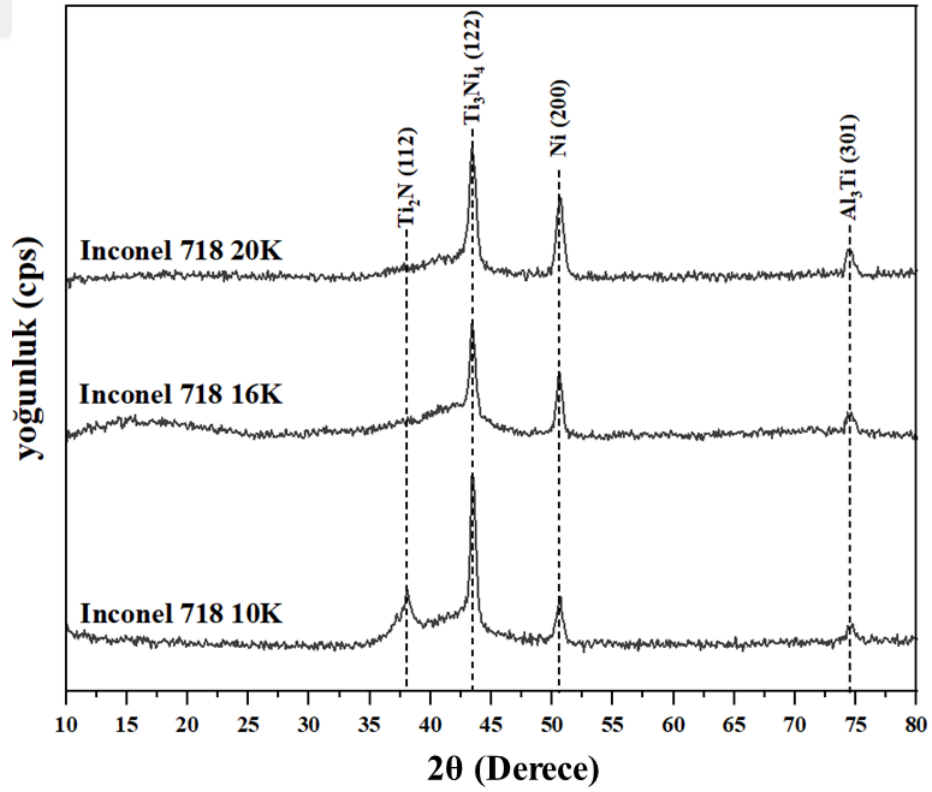
		%Ni	%Ti	%Al	%N
M2	10 K	30,5	50,2	10,4	8,9
	16 K	31,4	49,9	11,3	7,4
	20 K	29,9	51,6	10,1	8,4
Inconel 718	10 K	29,6	50,7	10,5	9,2
	16 K	30,5	50,1	11,8	7,6
	20 K	31,2	49,8	11,3	7,7

4.5.3. XRD analizleri

M2 ve Inconel 718 taban malzemeleri üzerine büyütülen TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıtılma işlem öncesi XRD grafikleri Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te verilmiştir. M2 üzerine büyütülen filmlerin XRD grafiklerinde TiNi (110), TiNi (1-11), TiNi (111), Ti_2N (112), Al_3Ti (112), Ti_3Al (203) kristal yönelimlerine ait pikler görülmüştür. Burada TiNi (111) en yoğun pik şiddetine sahiptir. Ayrıca Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerde de Ti_3Ni_4 (122), Ti_2N (112), Ni (200) ve Al_3Ti (301) kristal yönelimlerine ait pikler tespit edilmiştir. Burada da yine Ti_3Ni_4 (122) ve Ni (200) fazları Inconel 718 tabana malzemeleri üzerine büyütülen filmlerde yoğun şekilde görülmüştür.



Şekil 4.22. M2 üzerine büyütülmüş TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıtılma öncesi XRD grafikleri.



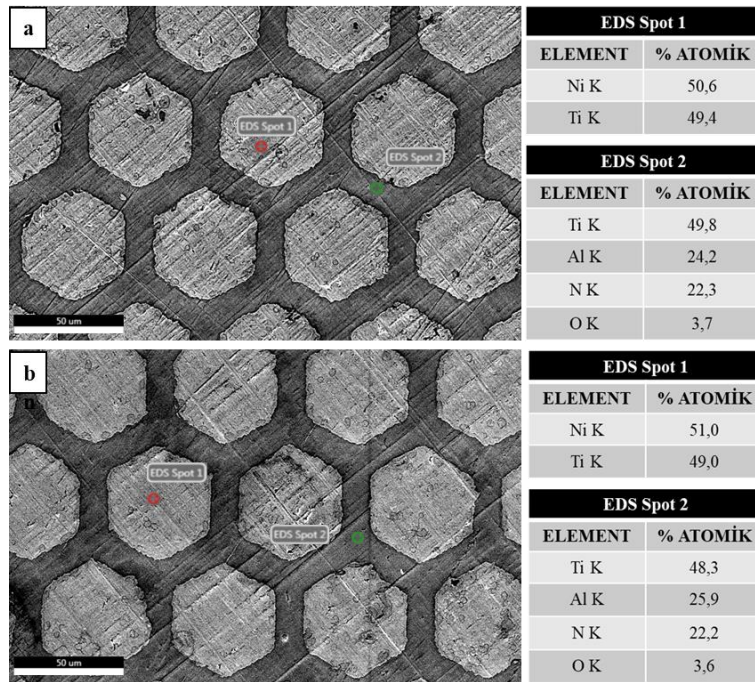
Şekil 4.23. Inconel 718 üzerine büyütülmüş TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıtılma öncesi XRD grafikleri.

4.6. TiNi/MAX Filmlerin Isıl İşlem Sonrası Yapısal Analizleri

Üretilen tüm TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenli filmlerdeki TiNi filminin oda sıcaklığında östenit faza geçebilmesi ve Ti_2AlN MAX kristal fazının elde edilebilmesi için $750^{\circ}C$ 'de tavlama işlemi yapılmıştır.

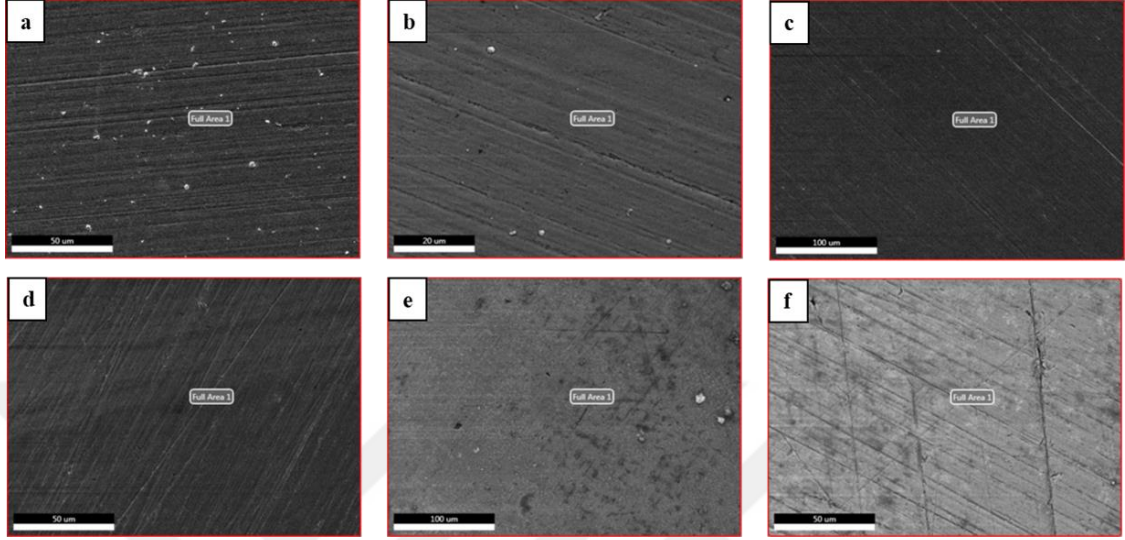
4.6.1. SEM ve EDS analizleri

Isıl işlem sonrasında bal peteği deseni verilmiş TiNi/MAX filmlerin SEM ve EDS analizleri Şekil 4.24'te verilmiştir. Bal peteğinin kenar kısmından (Nokta 2) alınan EDS sonuçlarına göre yoğunluklu olarak Ti_2AlN MAX fazı filmini oluşturan Ti, Al ve N tespit edilmiştir. Bal peteğinin iç kısmından (Nokta 1) alınan EDS sonuçlarına göre de TiNi filmini oluşturan Ti ve Ni (yaklaşık %50 Ti, %50 Ni) tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ısıl işlem sonrasında bal peteği deseninin iki farklı filmde oluştuğunu net bir şekilde göstermiştir. Sonuç olarak iç kısmı yaklaşık %50 Ti ve %50 Ni oranlarına sahip TiNi filmi ile doldurulmuş ve kenar kısımları da Ti_2AlN MAX fazı filminin stokiometrisine uygun olacak şekilde atomik oranlara sahip bal peteği desenine sahip filmler elde edilmiştir.



Şekil 4.24. Isıl işlem sonrası SEM ve EDS analizleri, (a) R1-M2, (b) R1-Inc

Isıl işlem sonrasında TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.25'te verilmiştir. Ayrıca bu yüzeylerden alınan EDS sonuçları da Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.25. Isıl işlem sonrası TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin SEM yüzey görüntüleri, (a) M2 10K, (b) M2 16K, (c) M2 20K, (d) Inc 10K, (e) Inc 16K, (f) Inc 20K.

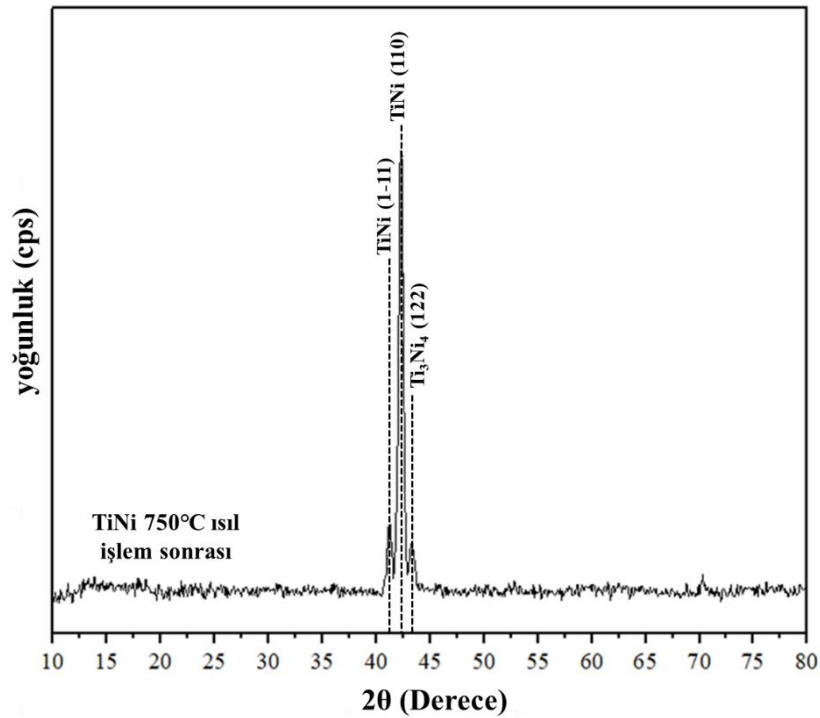
Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıtılma işleminden sonra Ti atomik oranlarının yaklaşık %53, Ni atomik oranlarının yaklaşık %30-32, Al atomik oranlarının yaklaşık %7-8 ve N atomik oranlarının ise yaklaşık %8-9 seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir. Ti atomik oranlarının en yüksek seviyelerde olması, TiNi/MAX çok katmanlı filmlerde her bir katman çiftinde yer alan TiNi ve Ti_2AlN MAX fazı yapısında bulunan Ti atomik oranlarının toplamını ifade etmektedir. Isıl işlem sonrasında Ni ve N atomik oranlarının ısıtılma işlem öncesindeki duruma kıyasla yaklaşık olarak aynı kaldığı görülmüştür. Isıl işlem sonrasında Ti atomik oranlarında bir artış, Al atomik oranlarında da bir azalış meydana gelmiştir. Bunun nedeni, ısıtılma işlem sırasında Ti_2AlN MAX fazı katmanlarındaki Al atomlarının filmlerin yüzeyine doğru yayılmasına atfedilmiştir (Frodelius et al. 2010; Abdulkadhim et al. 2011).

Çizelge 4.4. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıtılma sonrası % atomik oranları

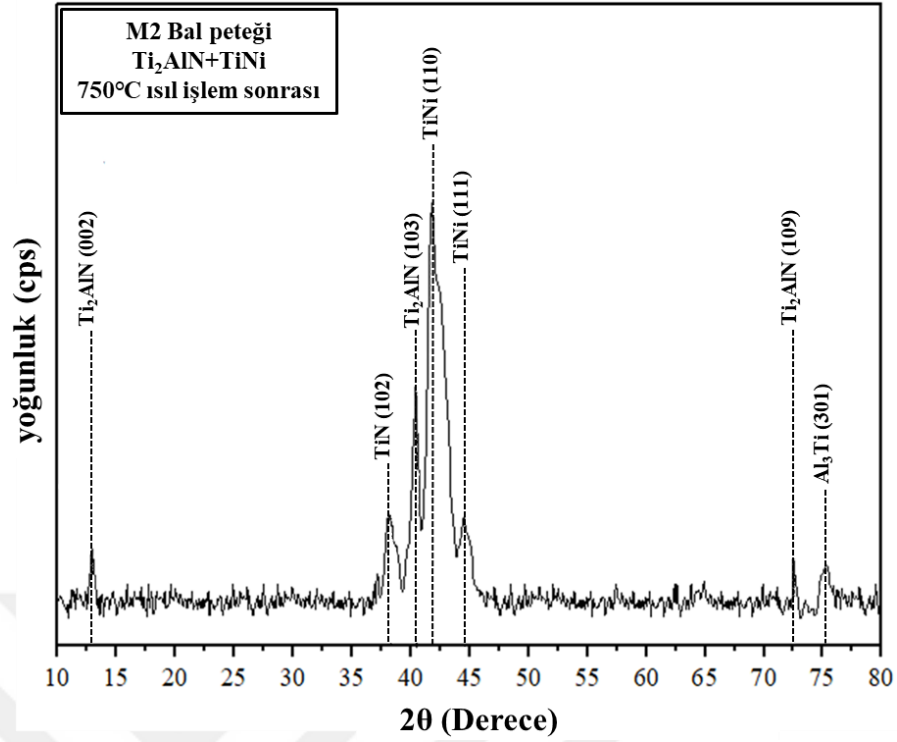
		%Ni	%Ti	%Al	%N
M2	10 K	31,0	52,6	7,4	9,0
	16 K	32,0	52,9	7,5	7,6
	20 K	30,4	55,8	5,1	8,7
Inconel 718	10 K	29,8	52,7	8,2	9,3
	16 K	30,8	52,6	8,7	7,9
	20 K	31,7	53,2	7,3	7,8

4.6.2. XRD analizleri

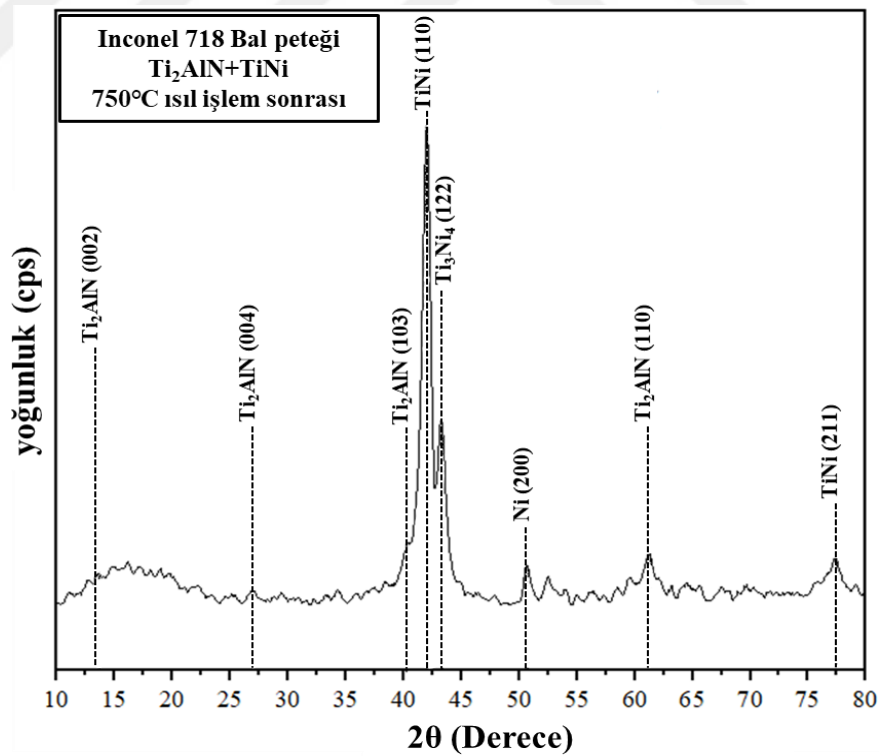
Si wafer üzerine büyütülen TiNi filmin 750°C’de yapılan ısıtılma sonrası XRD grafiği Şekil 4.26’da verilmiştir. XRD grafiğine bakıldığında TiNi (1-11), TiNi (110) ve Ti_3Ni_4 (122) fazlarına ait kristal yönelimler görülmüştür. Bu fazlar arasında TiNi (110) (B2-östenit) pikinin TiNi (1-11) (B19-martenzit) ve Ti_3Ni_4 (122) ara fazına oranla çok daha baskın olduğu tespit edilmiştir.

**Şekil 4.26.** TiNi filminin ısıtılma sonrası XRD grafiği

Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de M2 ve Inconel 718 üzerine büyütülen bal peteği desenine sahip TiNi/MAX filmlerin XRD grafikleri verilmiştir. M2 üzerine büyütülen TiNi/MAX fazı filmlerin ısıtılma tabi tutulmasından sonra MAX fazı filminin varlığını gösteren Ti_2AlN (002), Ti_2AlN (103) ve Ti_2AlN (109) kristal oluşumları tespit edilmiştir. Ayrıca bal peteğinin iç kısımlarını dolduran TiNi filmin yapısından gelen TiNi (110) ve TiNi (111) fazları da görülmüştür. Film yapısında yoğun şekilde görülen TiNi (110) B2-östenit fazının baskın karakterde olduğu açıktı. Benzer şekilde Inconel 718 üzerine büyütülen bal peteği desenine sahip TiNi/MAX fazı filminin yapısında da yine TiNi (110) B2-östenit faz yapısının en yoğun şekilde oluştuğu görülmüştür. Bunun yanında TiNi (211) B2-östenit fazı da tespit edilmiştir. Inconel 718 üzerine büyütülen TiNi/MAX filmlerinde MAX fazı filminden gelen Ti_2AlN (002), Ti_2AlN (004), Ti_2AlN (103) ve Ti_2AlN (110) kristal oluşumları görülmüştür. Ti_2AlN MAX fazlarının oluşumu, ısıtılma işlemin etkisi altında Ti-Al bağlarının N atomlarıyla etkileşimi sonucu oluşmuştur. Bilindiği üzere MAX fazları sıkı paket hekzagonal yapıları nedeniyle uzun bir c eksenine sahiptirler. Bu nedenle, ısıtılma işlemin etkisi olmadan böyle karmaşık bir altıgen yapının oluşumu zordur (Wilhelmsson et al. 2006). Ek olarak, literatürde ısıtılma işlem sonrasında TiNi filmlerin yapısında östenit fazlarına ilaveten martenzit fazların da aynı filmde birlikte büyüdüğü benzer çalışmalarda görülmüştür (Karimzadeh et al. 2016; Zhang et al. 2016). Ti_3Ni_4 fazı Ni açısından zengin bir ikincil faz olduğundan yüksek Ni içeriğine sahip yapılarda karşılaşılan bir fazdır. Literatürdeki çalışmalarda da bu durum ile karşılaşılmıştır (Bahador et al. 2018). Ni bakımından zengin TiNi filmlerde Ti_3Ni_4 fazının varlığının sünekliğe katkıda bulunduğu ve kararlı bir şekil hafıza etkisinin yanı sıra kararlı bir süper elastikiyet sağladığı bilinmektedir (Grummon et al. 1995; Chu et al. 2006)

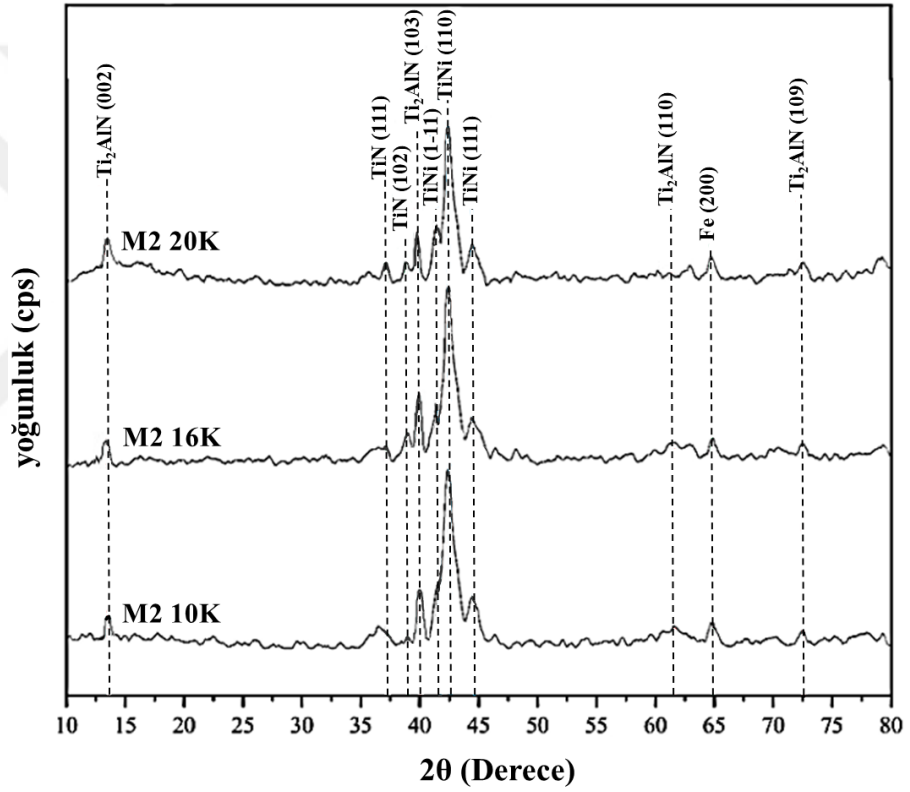


Şekil 4.27. M2 üzerine büyütülmüş bal peteği desenli TiNi/MAX filminin ısıtıl işlem sonrası XRD grafiği.

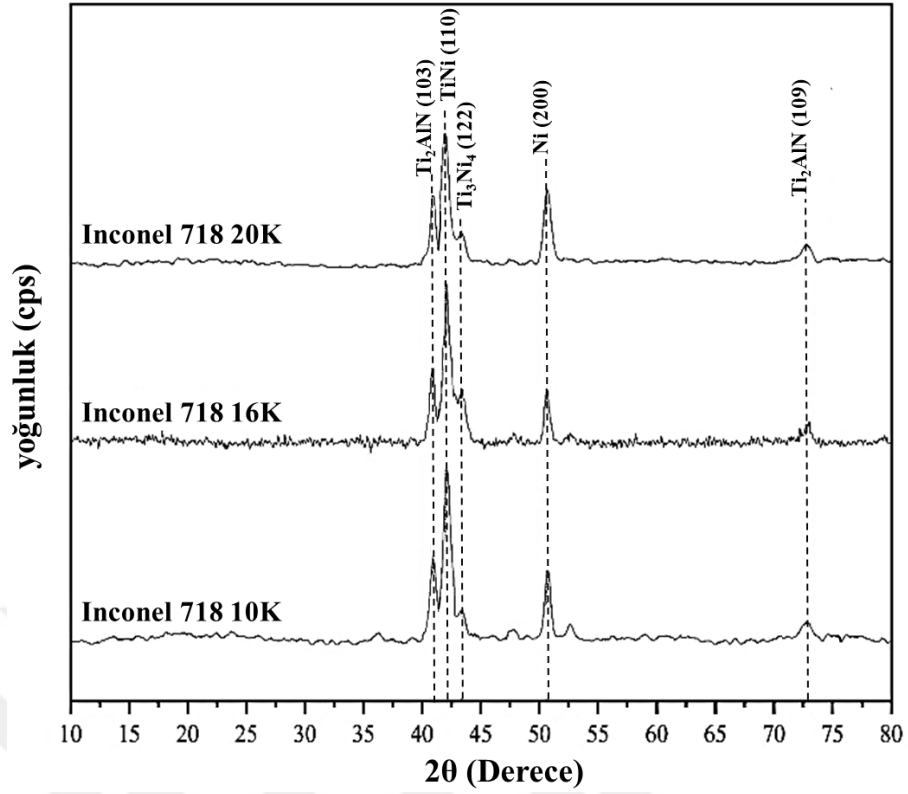


Şekil 4.28. Inconel 718 üzerine büyütülmüş bal peteği desenli TiNi/MAX filminin ısıtıl işlem sonrası XRD grafiği.

Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da M2 ve Inconel 718 üzerine büyütülen TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin XRD grafikleri verilmiştir. M2 üzerine büyütülen filmlerde ısıtılma işleminden sonrasında düşük oranlarda TiN oluşumları görülmüştür. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin yapısında farklı açı ve düzlemlerde birçok yerde MAX fazı katmanlarından gelen Ti_2AlN kristal oluşumları tespit edilmiştir (Ud Din et al. 2019). Ayrıca TiNi film katmanından gelen ve en yoğun olarak (110) düzleminde büyüyen TiNi-östenit oluşumları görülmüştür. Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerin ısıtılma işlem sonrasında ise TiNi/MAX fazı filmlerin varlığını gösteren TiNi (110) fazı ile Ti_2AlN (103) ve (109) fazları oluşmuştur. Ayrıca yine düşük seviyelerde Ti_3Ni_4 tespit edilmiştir.



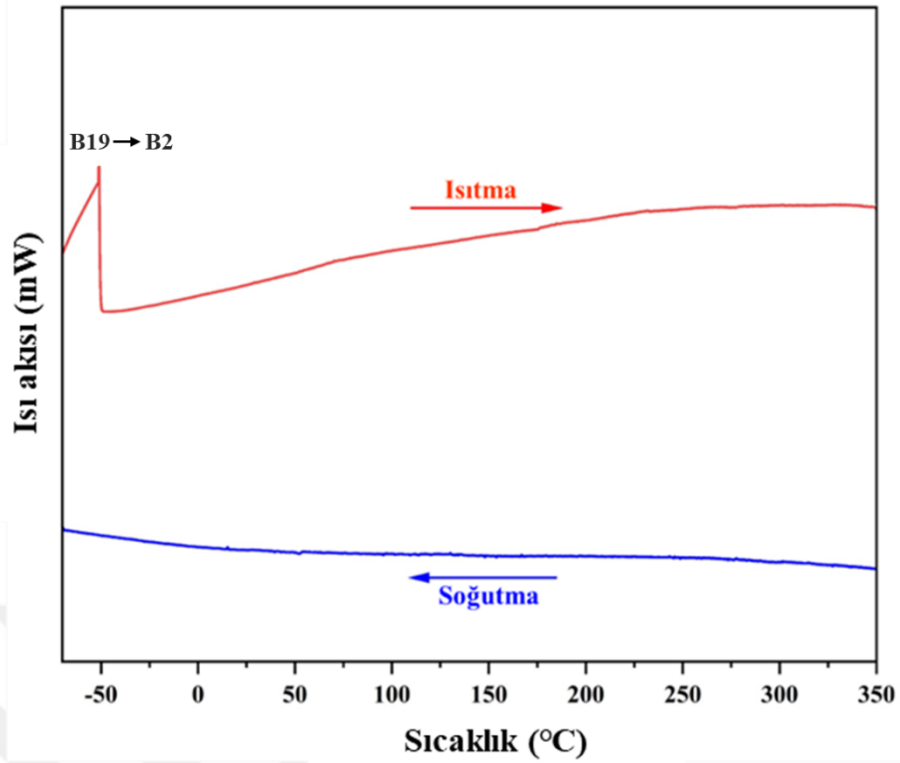
Şekil 4.29. M2 üzerine büyütülmüş TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıtılma işlem sonrası XRD grafikleri.



Şekil 4.30. Inconel 718 üzerine büyütülmüş TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin ısıtılma sonrası XRD grafikleri.

4.6.3. TiNi filminin DSC analizi

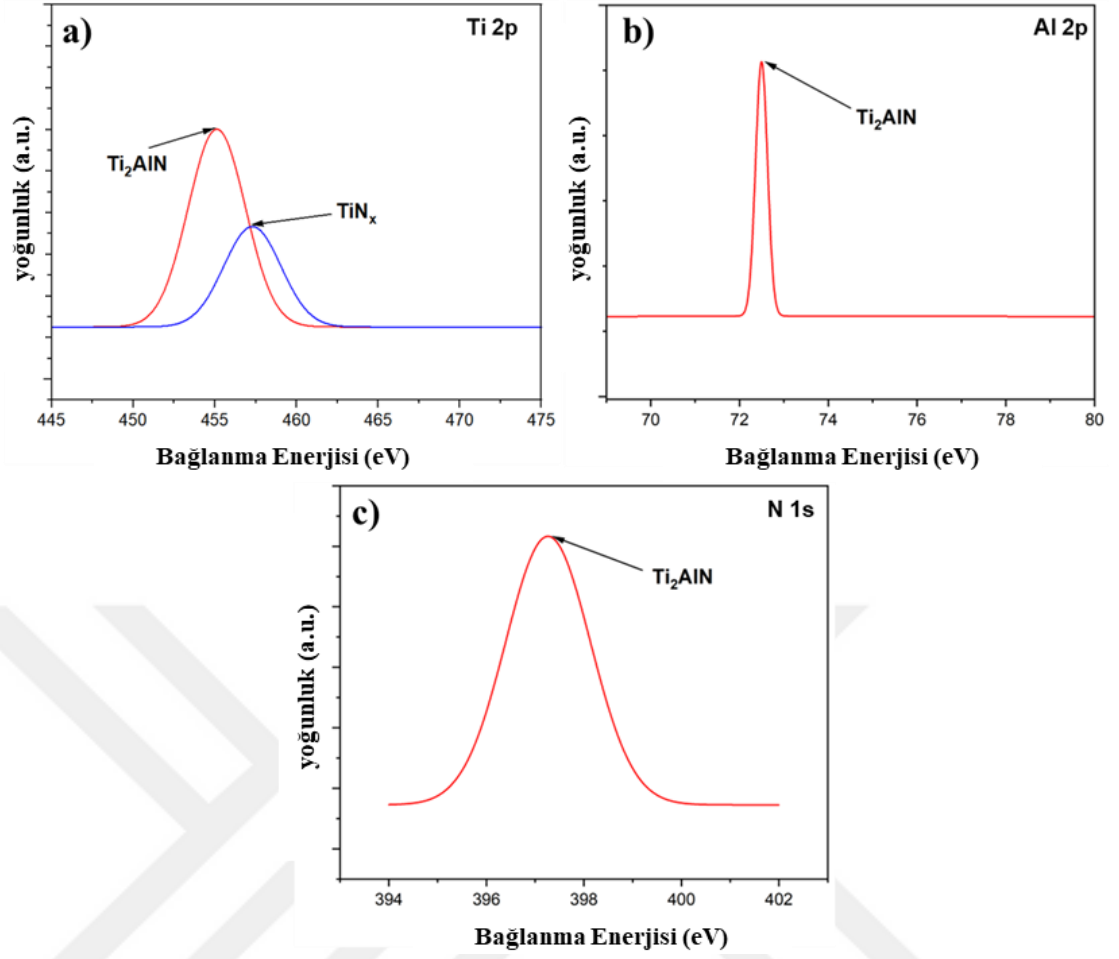
TiNi filmlerin martenzit–östenit ve östenit–martenzit dönüşüm sıcaklıklarını ve oluşan histerezisi belirlemek için DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizi yapılmıştır. Şekil 4.31’de, 750°C’de 90 dk. süre ile tavllanmış olan TiNi filminin DSC analiz sonucu verilmiştir. TiNi filminin ısıtma durumunda belirgin dönüşüm noktaları gösterdiği görülmektedir. TiNi filmi ısıtma esnasında yaklaşık -50°C’de endotermik bir tepe noktası göstermiş ve östenit (B2) fazına dönüşmüştür. Bu durum TiNi filmin yüksek oranda kristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Martenzit dönüşümünün ise -78°C’den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği anlaşılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, martenzit dönüşüm sıcaklığının östenit dönüşüm sıcaklığından daha düşük olduğu bilinmektedir (Fu and Shearwood 2004; Wang et al. 2005; Cicek et al. 2021). Sonuç olarak, tavllanmış TiNi filmlerin daha önce XRD analizlerinde de tespit edildiği gibi oda sıcaklığında östenit fazda olduğu DSC analizi ile de doğrulanmıştır.



Şekil 4.31. TiNi filmin DSC analizi

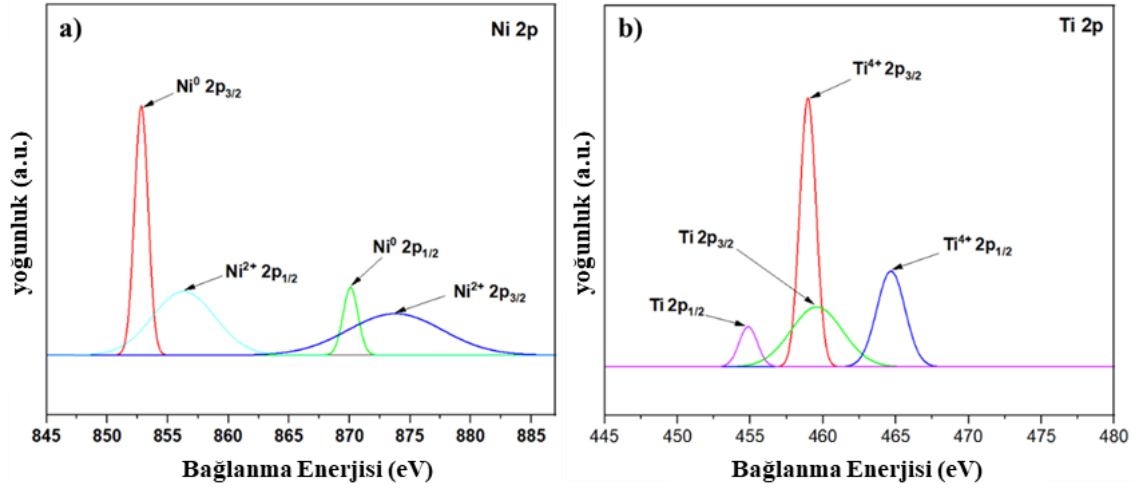
4.6.4. XPS analizleri

Ti₂AlN filminin Ti 2p, Al 2p ve N 1s XPS spektrumları Şekil 4.32’de gösterilmiştir. R1-750 filminin Ti 2p spektrumunun karakteristik tepe noktaları incelendiğinde, Ti₂AlN MAX fazına karşılık gelen BE (Bağlanma enerjisi) = 454,7 eV’de ve TiN fazına karşılık gelen BE = 456,4 eV’de tepe noktaları tespit edilmiştir (Wang et al. 2018). Ti 2p spektrumunda karşılaşılan Ti₂AlN ve TiN fazlarının varlığı, XRD grafiklerindeki tepe noktalarının varlığıyla doğrulanmıştır. Ayrıca Al 2p ve N 1s spektrumlarında tek bir pik gözlenmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalarda, Al 2p spektrumunda 72,5 eV bağlanma enerjisinin ve N 1s spektrumunda 397,2 eV bağlanma enerjisinin Ti₂AlN MAX fazına karşılık geldiği tespit edilmiştir (Zhang et al. 2016; Wang et al. 2018). BE’deki değişiklik genellikle enerji transferlerinin bir sonucudur. BE’deki bir azalma elektron yoğunluğundaki bir artışı göstermiştir ve bunun tersi de geçerlidir. Ti 2p spektrumunda Ti₂AlN MAX fazının BE’sinin TiN_x’e yakın ancak daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum Ti₂AlN MAX fazındaki Ti’nin tüm değerlik elektronlarını N’ye aktarmadığını göstermiştir. Al 2p spektrumunda, Ti₂AlN MAX fazının BE’si metalik Al’dan daha düşüktür, bu da Al’in elektron yoğunluğu kazandığını göstermiştir (S. Zhang et al. 2013).



Şekil 4.32. Ti_2AlN filminin XPS spektrumları, (a) Ti 2p, (b) Al 2p, (c) N 1s

TiNi filminin Ni 2p ve Ti 2p XPS spektrumları Şekil 4.33'te gösterilmiştir. Ni 2p spektrumunda, Ni'ye karşılık gelen dört adet tepe noktası tespit edilmiştir. 852,8 ve 870,1 eV'deki tepe noktaları metalik Ni'ye, 856,3 ve 873,6 eV'deki tepe noktaları ise Ni^{2+} 'ya atfedilmiştir (Zhang et al. 2020). Ti 2p spektrumunda ise Ti'ye karşılık gelen dört adet tepe noktası tespit edilmiştir. Ti^{4+} 'yı temsil eden Ti $2p_{3/2}$ (458,9 eV) ve Ti $2p_{1/2}$ (464,7 eV) tepe noktaları gözlenirken, metalik Ti'yi temsil eden Ti $2p_{1/2}$ (454,9 eV) ve Ti $2p_{3/2}$ (459,9 eV) tepe noktaları gözlenmiştir (Thangavel et al. 2019). TiNi filminin yüzeyinde doğal oksit tabakası oluşumundan dolayı, Ni^{2+} (NiO veya Ni(OH)_2) ve Ti^{4+} (TiO_2) oluşumu, titanyum ve nikel içeriklerinin oksijen, su ve atmosfer ile daha yüksek termodinamik reaktivitesinden kaynaklanmıştır (Sharma and Mohan 2013; Saebnoori et al. 2015). Sonuç olarak XPS analizleri ile TiNi filminin kristal oluşumunu doğrulanmıştır.

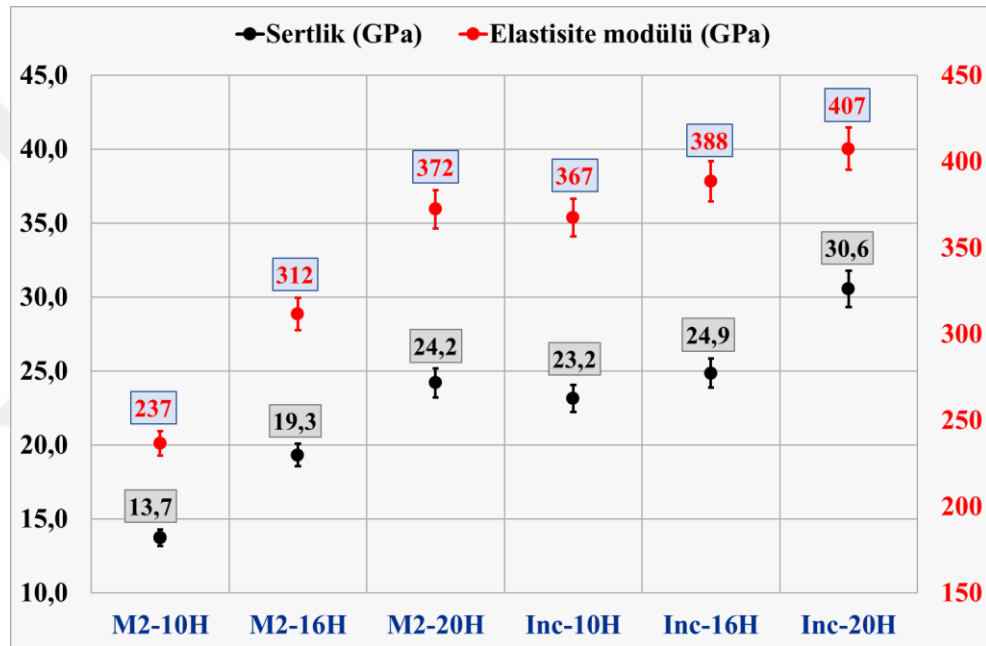


Şekil 4.33. TiNi filminin XPS spektrumları, (a) Ni 2p, (b) Ti 2p

4.7. TiNi/MAX Çok Katmanlı ve Bal Peteği Filmlerin Mekanik Özellikleri

TiNi/MAX filmlerin büyütüldüğü M2 ve Inconel 718 taban malzemelerin mekanik özellikleri tespit edilmiştir. M2 taban malzeme için sertlik değeri $5,8 \pm 0,3$ GPa, elastisite modülü $194 \pm 5,1$ GPa olarak ölçülürken, Inconel 718 taban malzeme için sertlik değeri $5,3 \pm 0,2$ GPa, elastisite modülü ise $202 \pm 4,4$ GPa olarak ölçülmüştür. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin sertlik ve elastisite modülü değerleri Şekil 4.34’de verilmiştir. M2 ve Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerin artan katman sayısına bağlı olarak sertlik ve elastisite modüllerinde bir artış gözlenmiştir. Bu durum, katmanlar arasındaki arayüzler tarafından sağlanan yapısal bariyer takviyesinden kaynaklanmaktadır (Clemens et al. 1999). Ek olarak, çok katmanlı yapılardaki arayüzlerin dikey çatlakların yayılmasını engellediği ve böylece filmlere gelişmiş mekanik mukavemet sağladığı bilinmektedir (Hutchinson et al. 1992). Sertlik değerleri incelendiğinde, M2 10K filmi $13,7 \pm 0,5$ GPa ile en düşük, Inc 20K $30,6 \pm 1,2$ GPa ile en yüksek sertlik değerine sahiptir. Inconel 718 taban malzeme üzerine büyütülen filmlerin sertlik değerlerinin M2 taban malzeme üzerine büyütülen filmlere kıyasla daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Elastisite modülü değerlerinde de benzer bir durum görülmüştür. En düşük elastisite modülü değeri $237 \pm 7,1$ GPa ile M2 10K filminde, en yüksek elastisite modülü değeri ise $407 \pm 12,2$ GPa ile Inc 20K filminde ölçülmüştür. Üretilen filmlerin mekanik özellikleri taban malzemelerin mekanik özellikleri ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum büyütülen filmlerin taban malzemelerin mekanik performansını önemli derecede arttırdığını göstermiştir. Isıl işlem sonrasındaki XRD grafikleri incelendiğinde, M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin yapısında TiNi kristal yapı

oluşumlarının daha yoğun olduğu görülürken Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerde ise TiNi kristal yoğunluğunun azaldığı ve Ti_3Ni_4 fazının oluştuğu görülmüştür. Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin sertlik değerlerinin M2 üzerine büyütülen filmlerinkine kıyasla daha yüksek olmasının nedeni Ti_3Ni_4 fazının oluşumuna atfedilebilir. Yapılan benzer literatür çalışmalarında da Ti_3Ni_4 fazının yüksek sertlik ve düşük hasar gerinimi ile önemli bir güçlendirme sağladığı bildirilmiştir (Adharapurapu et al. 2010; Chen and Wu 2014). Aynı şekilde B2 ana fazında Ti_3Ni_4 fazının çökmesi nedeniyle filmlerin sertliğinin ve elastik modülünün arttığı tespit edilmiştir (Liu et al. 2015).



Şekil 4.34. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin sertlik ve elastisite modülü değerleri

TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin sertlik ve elastisite modülü değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bal peteği desenine sahip olan bu filmler tek katmanda ikili kaplama sistemine sahip olduklarından dolayı filmin yapısını oluşturan film bölgelerinin sertlik ve elastisite modülü değerleri ayrı ayrı ölçülmüştür. Bal peteklerinin kenar bölgesini oluşturan Ti_2AlN MAX fazı filminin sertlik değerleri, R1-M2 filminde $23,2 \pm 0,9$ GPa ve R1-Inc filminde ise $25,4 \pm 1,0$ GPa olarak ölçülmüştür. Bal peteklerinin iç bölgesini oluşturan TiNi film bölgelerinin sertlik değerleri ise R1-M2 ve R1-Inc filmleri için sırasıyla $9,9 \pm 0,4$ GPa ve $10,2 \pm 0,4$ GPa olarak ölçülmüştür. Literatürde yapılan benzer çalışmalar dikkate alındığında, Ti_2AlN bulk malzemelerin sertlik değerleri 4,3-4,4 GPa olarak bildirilmiştir (Lin et al. 2007; Li et al. 2022). Bunun

nedeni bulk malzemelerdeki çok daha büyük tane boyutuna (μm büyüklüğünde) atfedilmiştir. Ti_2AlC ve Ti_3AlC_2 MAX fazı filmleri de sırasıyla 11,6 GPa ve 5,3 GPa gibi düşük sertlik değerleri sergilemiştir (Quispe et al. 2022). Bunun nedeni ise nitrür bazlı filmlerin, güçlü metal-azot bağları nedeniyle doğası gereği karbon bazlı filmlerden daha sert olmasıdır. Bu bağlar daha kompakt ve yoğun yapıya sahip filmlerin oluşumunu kolaylaştırıp ve sertliklerini arttırmıştır. TiNi filmleri için yapılan benzer çalışmalarda ise sertlik değerinin 5,1-6,8 GPa olarak ölçüldüğü görülmüştür (Swain et al. 2020; Cicek et al. 2021). Bu değerler bal peteği filminin yapısında bulunan TiNi filminden daha düşüktür. Bu durum film yapısında bulunan Ti_3Ni_4 oluşumuna ve Ti/Ni oranına atfedilmiştir.

Çizelge 4.5. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin sertlik ve elastisite modülü değerleri.

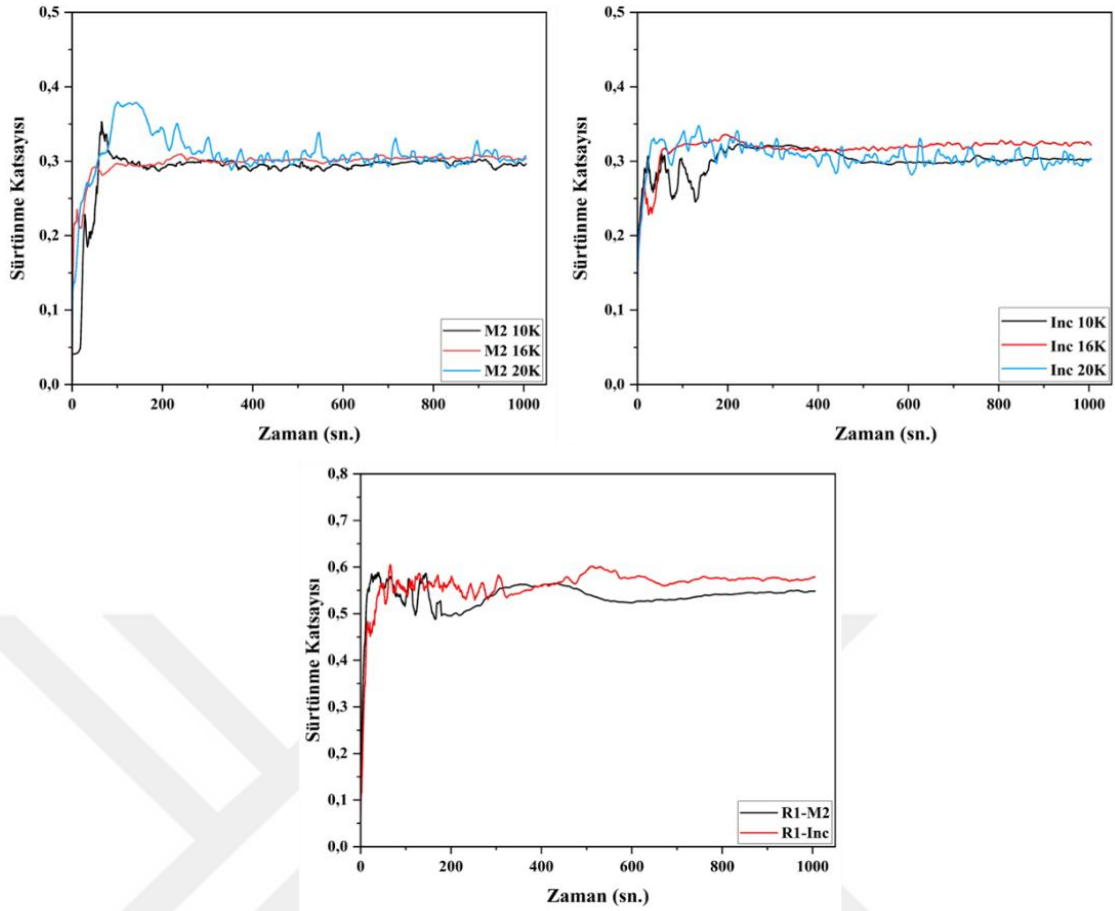
Film	Film Bölgesi	Sertlik (GPa)	Elastisite Modülü (GPa)
R1-M2	Ti_2AlN (Bal peteği- Kenar)	23,2±0,9	294±8,8
	TiNi (Bal peteği- İç)	9,9±0,4	156±4,7
R1-Inc	Ti_2AlN (Bal peteği- Kenar)	25,4±1,0	312±9,4
	TiNi (Bal peteği- İç)	10,2±0,4	160±4,8

4.8. TiNi/MAX Çok Katmanlı ve Bal Peteği Filmlerin Tribolojik Özellikleri

4.8.1. Oda sıcaklığında yapılan aşınma testleri

TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 4.35'te verilmiştir. M2 ve Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerin sürtünme katsayılarının 200. saniyeye kadar arttığı görülmüştür. Bu durum iki çiftin alışma safhasından kaynaklanmıştır. Film ile karşı bilye malzemesinin alışma safhasından sonra ise sürtünme katsayısının genellikle sabit bir şekilde devam ettiği görülmüştür. M2 10K, M2 16K ve M2 20K filmlerinin sürtünme katsayıları sırası ile 0,29, 0,30 ve 0,31'dir. Inc 10K, Inc 16K ve Inc 20K filmlerinin sürtünme katsayıları ise sırasıyla 0,30, 0,31 ve

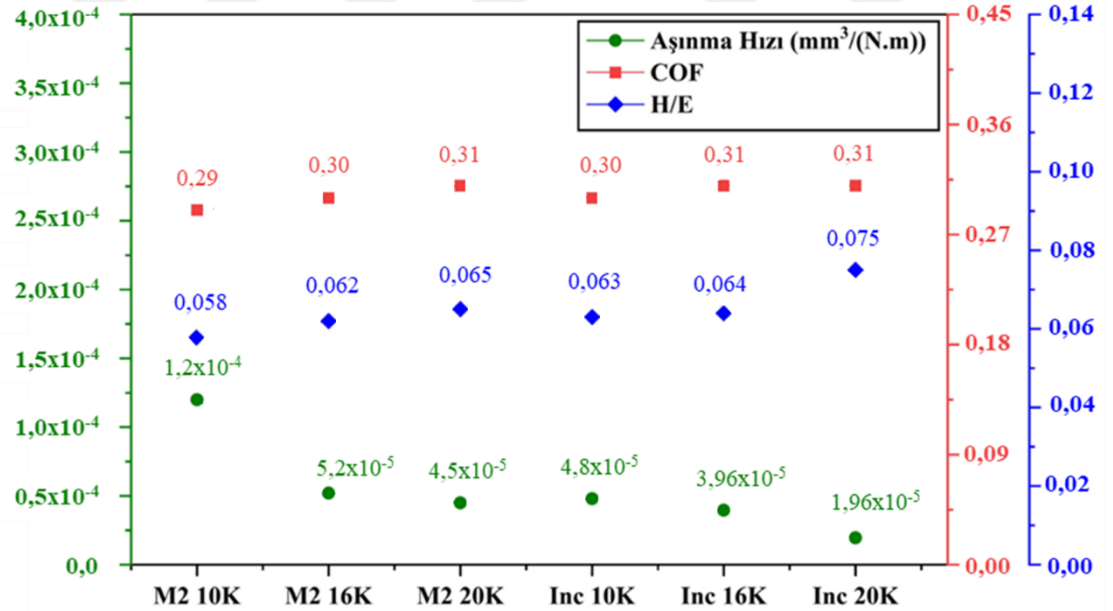
0,31'dir. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin sürtünme katsayıları, artan katman sayısına bağlı olarak çok küçük bir artış gösterse de bu değerlerin birbirlerine çok yakın olduğu ve oldukça düşük seviyelerde gerçekleştiği söylenebilir. Literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında, elde edilen değerler farklı yöntemlerle üretilen TiNi (Jin et al. 2016) veya Ti₂AlN (Gholami nejad et al. 2022; Cakir et al. 2024) için sürtünme katsayısı değerlerine kıyasla oldukça iyi seviyededir. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin TiNi veya Ti₂AlN tek katmanlı filmlere kıyasla daha düşük sürtünme katsayılarına sahip olması birkaç nedene bağlanabilir. Birincisi, çok katmanlı filmlerin katmanlı yapısı toplam yüzey alanını artırarak sürtünme kuvvetlerinin azaltılmasına yardımcı olur. İkincisi, katmanlar arasındaki arayüz hatları mikro ölçekli delaminasyona neden olabilir ve bu da büyük ölçekli yüzey temasları yerine daha küçük temas noktalarının oluşmasına yol açar. Üçüncüsü, çok katmanlı ince filmlerdeki ince katmanlar daha küçük bir yüzey temas alanı sağlar ve bu da sürtünme kuvvetlerinin daha homojen dağılımına katkıda bulunur (Khadem et al. 2017; Liu et al. 2022). Ek olarak, TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin düşük sürtünme katsayıları, katmanlı mimari nedeniyle kesme kuvvetleri altında kaymayı kolaylaştıran Ti₂AlN MAX faz yapısındaki zayıf M-A katmanlarına ve TiNi filmlerinin elastikiyetine ve TiNi film yüzeylerinde doğal olarak oluşan oksit katmanlarına atfedilebilir (Jin et al. 2016; Gholami nejad et al. 2022). TiNi/MAX bal peteği desenine sahip R1-M2 ve R1-Inc filmlerin sürtünme katsayıları ise sırasıyla 0,54 ve 0,56 olarak ölçülmüştür. Petek yapısına sahip filmlerin çok katmanlı filmlere göre sürtünme katsayısının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebeplerinden ilki, bal peteği yapısında altıgenlerin oluşturduğu çizgisel hatların aşınma testi sırasında bir geçiş bölgesi gibi davranarak sürtünme katsayısının katmanlı filmlere göre daha yüksek seviyelerde gerçekleşmesini sağladığı söylenebilir. İkincisi ise bal peteği desenine sahip filmlerin sonradan bir mekanik aşındırma işlemine tabi tutulmuş olmasıdır. Bir diğer sebebi ise, tek katmanda ikili kaplama sistemine sahip bal peteği filminin (petek içi= TiNi film, petek kenarları=Ti₂AlN MAX fazı filmi) iki farklı özelliğe sahip filminden oluşmasıdır. Ayrıca M2 ve Inconel 718 taban malzemelerin sürtünme katsayıları kaplama öncesinde sırasıyla 0,39 ve 0,44 olarak ölçülmüştür. Özellikle çok katmanlı filmlerle karşılaştırıldığında üretilen filmlerin sürtünme katsayılarının taban malzemelere kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.35. TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin oda sıcaklığında aşınma sonrası sürtünme katsayısı grafikleri.

TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin aşınma hızları, COF değerleri ve H/E oranları Şekil 4.36’da verilmiştir. Üretilen tüm filmlerin COF değerleri 0,29-0,31 arasında birbirine çok yakın değerler göstermiştir. Her iki taban malzeme üzerine biriktirilen çok katmanlı filmlerin aşınma hızları artan katman sayısına bağlı olarak bir azalma göstermiştir. Katmanlar arasındaki arayüzlerin artışı çok katmanlı filmlerin sertliğini arttırdığından aşınma hızında önemli bir iyileştirme sağlamıştır. Ayrıca katmanlar arasındaki arayüzey tutarlılığından dolayı aşınma hızının azaldığı da söylenebilir (Zhang et al. 1996; CUI et al. 2015). M2 üzerine büyütülen filmlerde, en düşük aşınma hızı $4,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$, Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerde ise $1,96 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ olarak hesaplanmıştır. Inconel 718 taban malzemeleri üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin aşınma direncinin, M2 taban malzemeleri üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin aşınma direncine kıyasla daha iyi olduğu görülmüştür. M2 ve Inconel 718 taban malzemelerin aşınma hızları da sırasıyla $4,4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ ve $6,3 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ olarak hesaplanmıştır. Bu durumda taban malzemelerin tribolojik performansının üretilen TiNi/MAX filmler sayesinde önemli derecede iyileştiği görülmüştür.

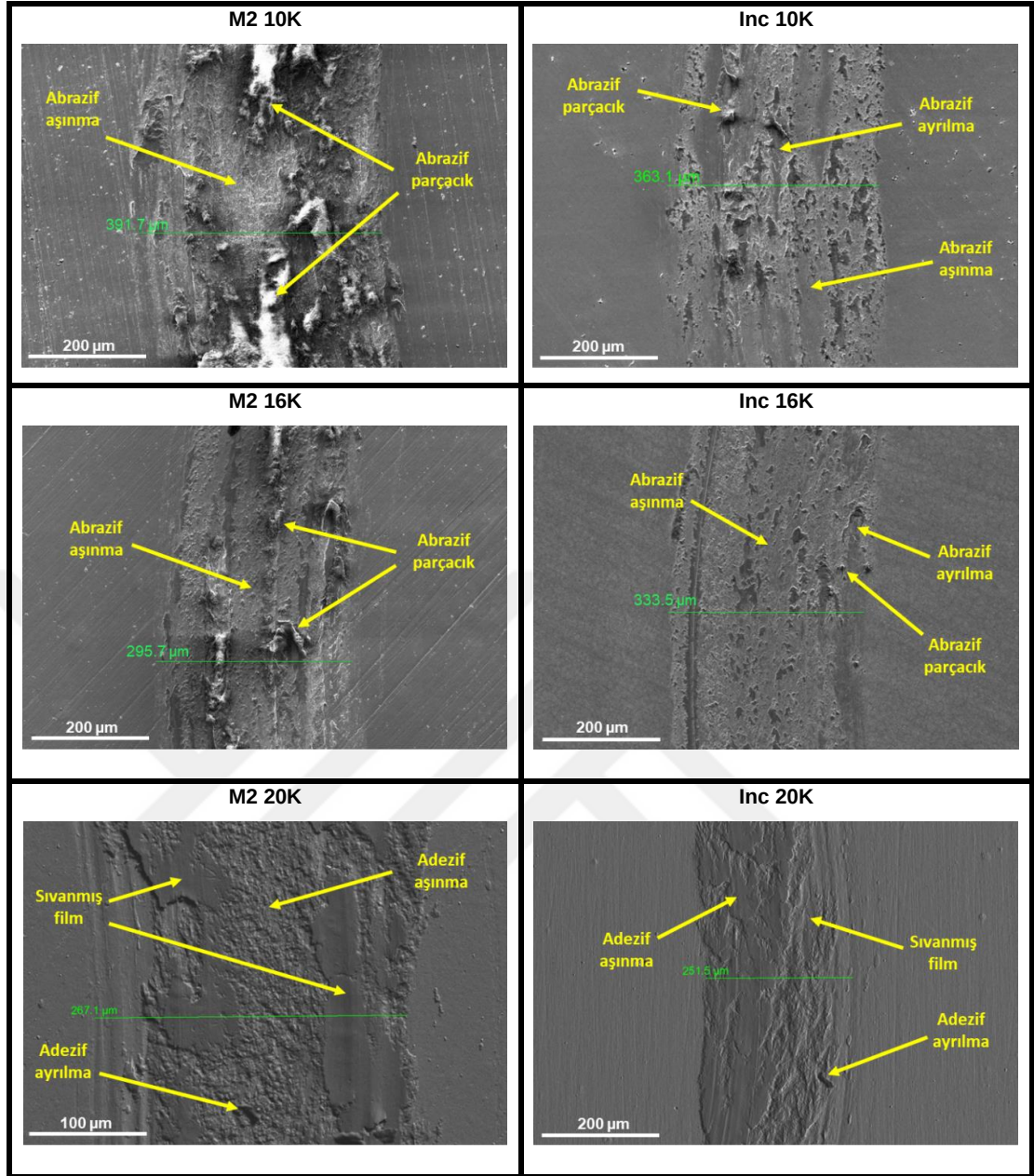
Aşınma direncinin bir diğer göstergesi de sertlik (H) ile elastik modül (E) arasındaki H/E oranıdır. H/E elastik gerinim distorsiyon oranı olarak ifade edilir. Ayrıca bu oran kırılma öncesi emilen enerji olarak tanımlanır ve yüzey teması sırasında elastik davranış sınırının belirlenmesinde önemli bir değerdir. Bu oran aşınma direnciyle yakından ilgilidir. Bu nedenle yüksek aşınma direnci için yüksek H/E oranına ihtiyaç vardır (Chen et al. 2019; Krella and Marchewicz 2022; Zhang et al. 2022). En düşük aşınma direncine sahip olan M2 10K filminin H/E oranı 0,058 iken en yüksek aşınma direncine sahip olan Inc 20K filminin H/E oranı 0,075 olarak hesaplandı. Bu durum H/E oranları ile hesaplanan aşınma hızlarının birbirini desteklediğini göstermiştir. Aşınma direncinin artan katman sayısına bağlı olarak arttığı görülmüştür. Bunun nedeni katman sayısının artışıyla bağlı olarak her bir katmanın kalınlığının azalmasıdır. Yapılan benzer literatür çalışmalarında, daha düşük katman kalınlıklarına sahip olan çok katmanlı filmlerin mukavemetinin ve sertliğinin aşınma direnci ile doğrudan ilişkili olduğu gösterilmiştir (Haseeb et al. 2003). Ayrıca M2 ve Inconel 718 taban malzemelerin H/E oranları sırasıyla 0,029 ve 0,026 olarak hesaplanmıştır. Kaplama işlemlerinden sonra taban malzemelerin aşınma dirençlerinin en az 2 kat arttığı görülmüştür.



Şekil 4.36. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin aşınma hızları, sürtünme katsayıları ve H/E oranları.

Çok katmanlı filmlerin aşınma izlerine ait SEM görüntüleri (Şekil 4.37) incelendiğinde, katman sayısı arttıkça aşınma iz genişliklerinin azaldığı görülmüştür. Aşınma iz genişliğinin düşük olması aşınma hızının da düşük olduğunun bir diğer

göstergesidir. Çok katmanlı filmlerde en düşük aşınma iz genişlikleri M2 20K filmi için 267,1 μm ve Inc 20K filmi için 251,5 μm olarak ölçülmüştür. M2 10K filmin aşınma izi görüntülerinde abrazif parçacıkların yoğun şekilde olduğu, M2 16K filminde bu parçacıkların azaldığı ve aşınma mekanizmasının her iki film için de abrazif aşınma şeklinde gerçekleştiği görülmüştür. M2 20K filminde ise adeziv ayrılmaların ve aşınma izi kenarlarında yoğun şekilde sıvanmış film bölgelerinin olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak katman sayısı arttıkça aşınma mekanizmasının abrazif aşınmadan adeziv aşınmaya dönüştüğü tespit edilmiştir. Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerde de aynı şekilde katman sayısı arttıkça abrazif aşınmanın yerini adeziv aşınmaya bıraktığı tespit edilmiştir. Bu durum, katmanlar arasındaki arayüzlerin aşınma parçacıklarının hareketini engellemesi ve böylece abrazif aşınma sürecini yavaşlatması nedeniyle gözlemlenmiştir. Ek olarak, daha ince katman kalınlıkları aşındırıcı parçacıkların derinlemesine nüfuz etmesini zorlaştırarak aşınma hasarını azaltmıştır (Cai et al. 2019; Sheng et al. 2021). Aynı katman sayısına sahip filmler kendi aralarında değerlendirildiğinde, Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerin aşınma hızlarının M2 üzerine büyütülen filmlere göre daha az olduğu ve bu filmlerin yapısal bütünlüğünü de daha iyi koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.37. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin aşınma izi SEM görüntüleri

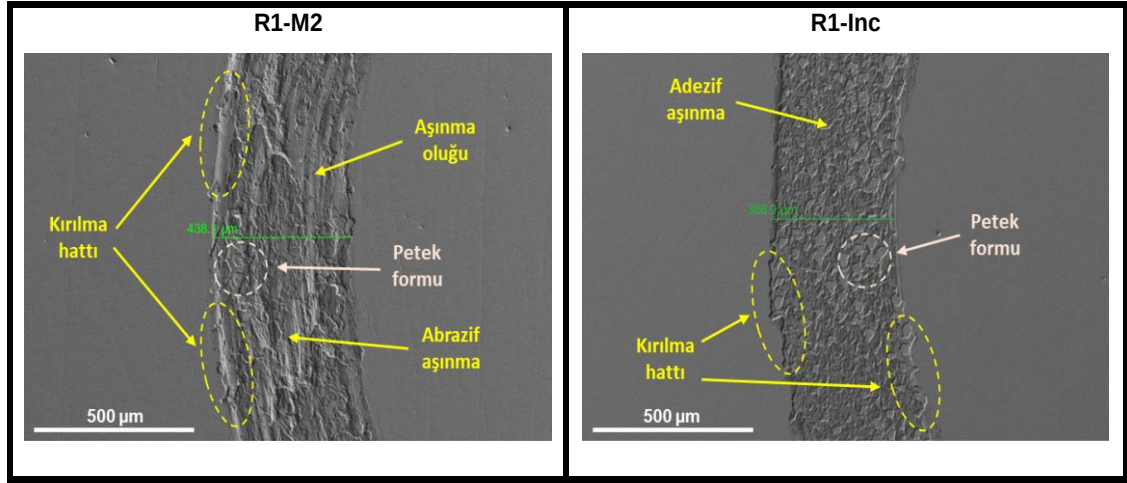
TiNi/MAX bal peteği desenli filmlerin aşınma hızları, COF değerleri ve H/E oranları Çizelge 4.6’da verilmiştir. R1-M2 filminin COF değeri 0,54 iken R1-Inc filminin ise 0,56 olarak belirlenmiştir. Aşınma hızları R1-M2 için $2 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ ve R1-Inc için $1,9 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ olarak hesaplanmıştır. Bilindiği üzere bal peteği yapısına sahip filmlerde iki farklı film bölgesi bulunmaktaydı. Bu bölgeler için farklı H/E oranlarına sahipti. Bal peteği kenar bölgelerindeki Ti_2AlN filminin H/E oranı R1-M2 için 0,079, R1-Inc için 0,081 olarak hesaplandı. Bal peteği iç bölgelerindeki TiNi filminin H/E oranı ise R1-M2 için 0,063, R1-Inc için 0,064 olarak hesaplandı. Bu sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldığında, R1-Inc filminin H/E oranları R1-M2 filminin H/E oranlarından daha

yüksektir. Bu durum R1-Inc filminin daha yüksek bir aşınma direncine sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca petek yapısına sahip film bölgelerinin alansal olarak çoğunluğunu TiNi filminin oluşturduğu dikkate alınırsa, R1-Inc filminin aşınma hızının daha düşük olması R1-M2 filmine göre daha sert bir TiNi film bölgesine sahip olmasına atfedilebilir (Jin et al. 2016).

Çizelge 4.6. TiNi/MAX bal peteği desenli filmlerin aşınma hızları, COF değerleri ve H/E oranları.

Film	Film Bölgesi	Aşınma Hızı (mm ³ /(N.m))	COF	H/E
R1-M2	Ti ₂ AlN (Bal peteği- Kenar)	2x10 ⁻⁴	0,54	0,079
	TiNi (Bal peteği- İç)			0,063
R1-Inc	Ti ₂ AlN (Bal peteği- Kenar)	1,9x10 ⁻⁴	0,56	0,081
	TiNi (Bal peteği- İç)			0,064

Bal peteği desenine sahip filmlerin aşınma izi SEM görüntüleri (Şekil 4.38) incelendiğinde, R1-M2 filminin aşınma iz genişliği 438,1 µm ve R1-Inc filminin aşınma iz genişliği ise 386,9 µm olarak ölçülmüştür. R1-Inc filminin aşınma iz genişliğinin daha düşük olması aşınma hızının da düşük olduğunu göstermiştir. Her iki film için de aşınma izleri içerisinde petek formlarının yapısını koruduğu bölgeler bulunmaktadır. R1-M2 filminde aşınma izi boyunca sürekli ve düzgün bir aşınma hattının oluştuğu görülmüştür. Aşınma izi içerisinde oluşan aşınma olukları abrazyon aşınmanın bir göstergesidir. R1-Inc filminde ise aşınma izi boyunca gevrek kırılmaların oluştuğu görülmüştür. Aşınma izi içerisinde bal peteği formlarında oluşan bölgesel ayrılmalar aşınma mekanizmasının adeziv aşınma olduğunu göstermiştir.

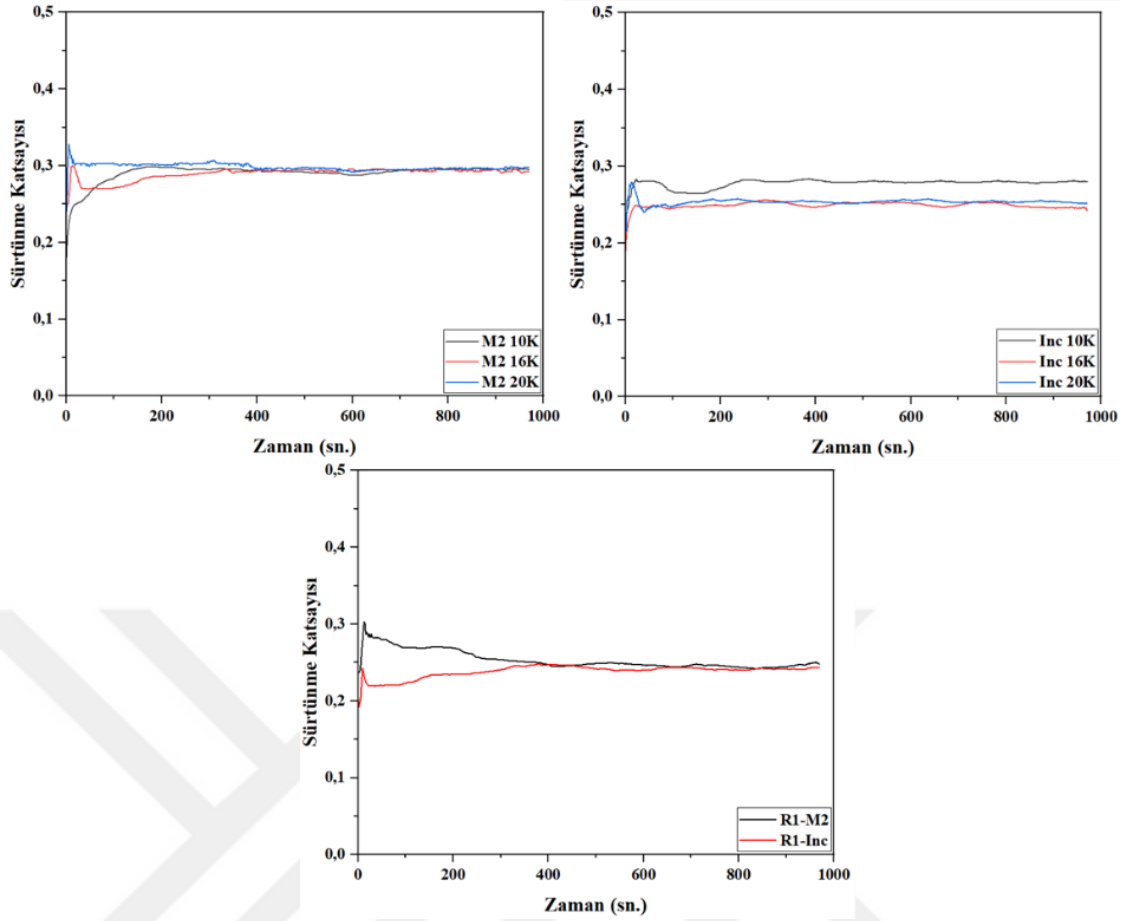


Şekil 4.38. Bal peteği yapısına sahip TiNi/MAX filmlerin aşınma izlerinin SEM görüntüleri.

TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin mekanik ve tribolojik özellikleri kendi aralarında ayrı ayrı değerlendirildiğinde, daha sert bir yapıya sahip olan filmlerin çok daha iyi bir aşınma direncine sahip olduğu görülmüştür. Literatürde yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde, farklı türde MAX fazlarının tribolojik performansları araştırılmıştır. Zhu vd (2015) üretmiş olduğu Ti_3SiC_2 alaşımında SiC bilye ile yaptığı aşınma testinde en düşük sürtünme katsayısı değerini 0,43 ve aşınma hızını ise $2,09 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$, Zamulaeva vd (2016) ise Cr_2AlC filminin oda sıcaklığında sürtünme katsayısını 0,6 olarak tespit ederken aşınma hızını da $3,1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ olarak hesaplamışlardır. Ayrıca Ti_2AlN MAX fazı için yapılmış olan benzer çalışmalarda, Wang vd (2018) $\text{Ti}_2\text{AlN}/\text{TiAl}$ için sürtünme katsayısını yaklaşık 0,35, aşınma hızını ise 10^{-4} seviyelerinde, Gholami nejad vd (2022) ise 1100°C 'de 50 saat boyunca tavlama yaptıktan sonra elde ettikleri Ti_2AlN MAX fazı için sürtünme katsayısını yaklaşık 1 ve aşınma hızını ise 10^{-4} seviyelerinde hesaplamışlardır. Ayrıca TiNi esaslı filmlerin tribolojik özellikleri araştırıldığında ise aşınma hızlarının 10^{-5} seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir (Wang et al. 2011; Cicek et al. 2021). Yapılan bu çalışmalar dikkate alındığında, üretmiş olduğumuz TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin sürtünme katsayılarının ve aşınma hızlarının oldukça iyi bir seviyede olduğu görülmüştür.

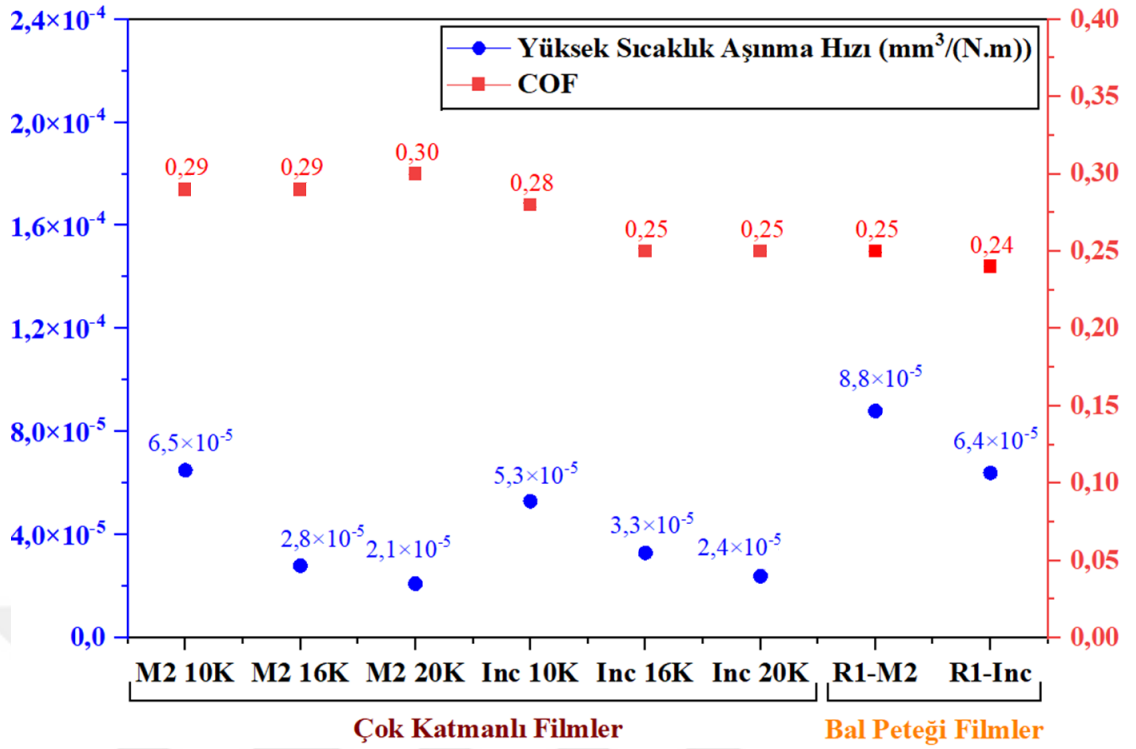
4.8.2. Yüksek sıcaklıkta yapılan aşınma testleri

TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin yüksek sıcaklık (600°C) aşınma testi sonrasında elde edilen COF grafikleri Şekil 4.39'da verilmiştir. M2 10K, M2 16K ve M2 20K filmlerine ait sürtünme katsayılarının sırasıyla yaklaşık olarak 200, 300 ve 20 saniyeye kadar arttığı ve filmler ile karşı bilye malzemesinin alışma safhasından sonra ise genellikle sabit olarak devam ettiği görülmüştür. Bu filmler için sürtünme katsayıları sırasıyla 0,29, 0,29 ve 0,30 olarak belirlenmiştir. Inc 10K, Inc 16K ve Inc 20K filmlerinin sürtünme katsayılarının sırasıyla yaklaşık olarak 250, 20 ve 200 saniyeye kadar arttığı ve daha sonra sabit olarak devam ettiği görülmüştür. Bu filmlerde ise sürtünme katsayıları sırasıyla 0,28, 0,25 ve 0,25 olarak belirlenmiştir. Filmlerin sürtünme katsayıları artan katman sayısına bağlı olarak değerlendirildiğinde, M2 üzerine büyütülen filmlerde bu değerlerin hemen hemen aynı olduğu görülürken Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerde ise bu değerlerde yaklaşık 0,03'lük bir düşüş görülmüştür. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip R1-M2 ve R1-Inc filmlerin COF değerleri ise sırasıyla 0,25 ve 0,24 olarak belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta bal peteği desenine sahip TiNi/MAX filmlerin çok katmanlı filmlere kıyasla daha düşük sürtünme katsayılarına sahip olduğunu göstermiştir. Özellikle çok katmanlı filmlerin oda sıcaklığı aşınma testi sonrasında elde edilen sürtünme katsayıları ile yüksek sıcaklık aşınma testi sonrasında elde edilen sürtünme katsayıları arasında çok küçük bir düşüş olsa da bal peteği desenine sahip filmlerde bu değerler yarı yarıya düşüş göstermiştir. Sonuç olarak bal peteği desenine sahip filmlerin yüksek sıcaklıklarda sürtünme performansının önemli derecede iyileştiği görülmüştür.



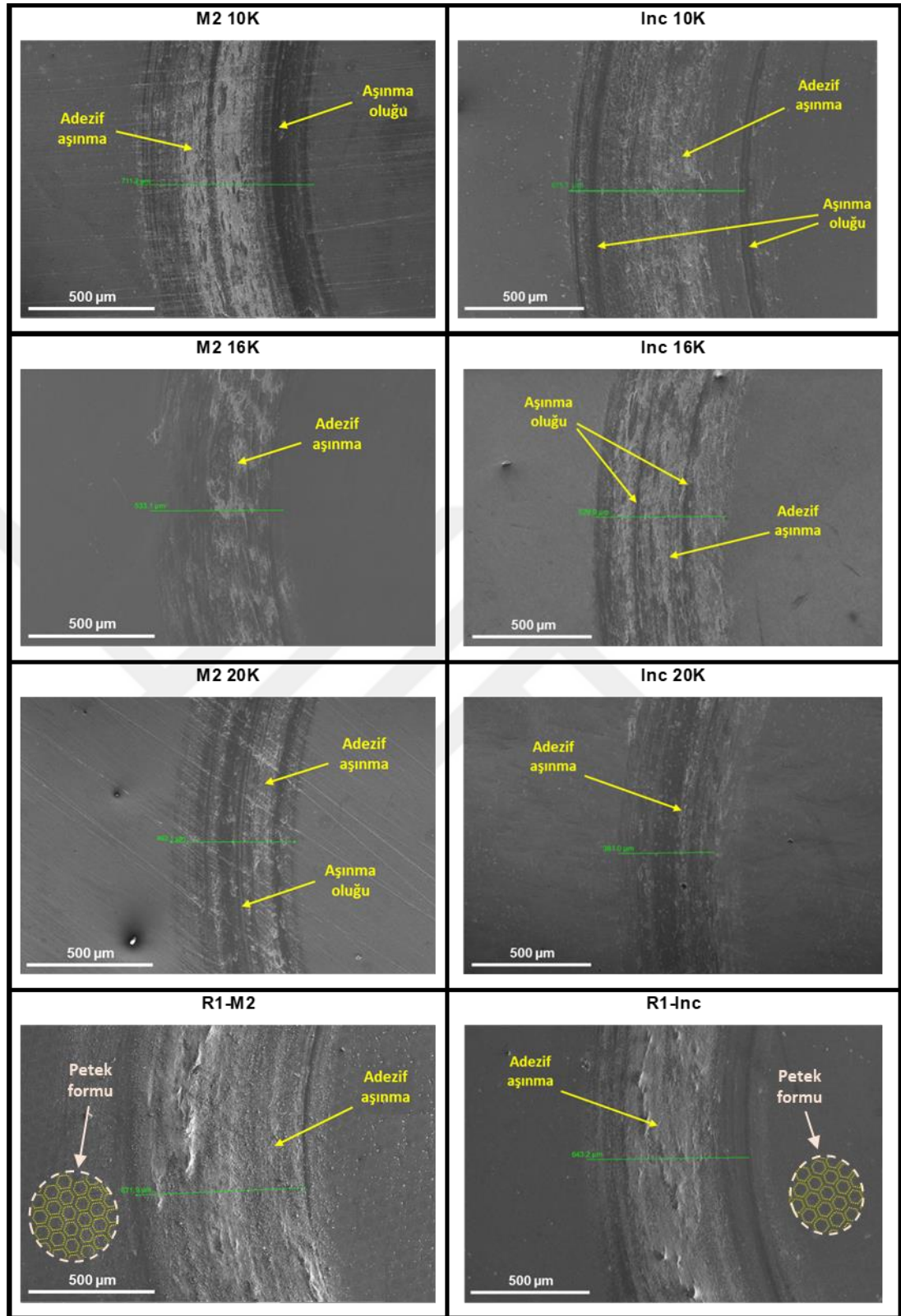
Şekil 4.39. TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin yüksek sıcaklıkta aşınma sonrası COF grafikleri.

TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin yüksek sıcaklık aşınma hızları ve COF değerleri Şekil 4.40’da verilmiştir. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin yüksek sıcaklık aşınma hızları artan katman sayısına bağlı olarak azalmıştır. Yüksek sıcaklık aşınma hızları, M2 10K ve Inc 10K filmlerinde sırasıyla $6,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ ve $5,3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ iken M2 20K ve Inc 20K filmlerinde sırasıyla $2,1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ ve $2,4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ olarak hesaplanmıştır. Bal peteği desenine sahip R1-M2 ve R1-Inc filmlerinde ise aşınma hızları sırasıyla $8,8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ ve $6,4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklık aşınma hızları değerlendirildiğinde, Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlere kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.40. TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği filmlerin yüksek sıcaklık aşınma hızları ve COF değerleri.

TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin yüksek sıcaklık sonrası aşınma izi SEM görüntüleri Şekil 4.41’de verilmiştir. Yüksek sıcaklık etkisi nedeniyle aşınma mekanizmasının tüm filmler için adeziv aşınma şeklinde gerçekleştiği görülmüştür. Aşınma izleri içerisinde oluşan aşınma olukları, yüzeyden kopan partiküllerin aşındırıcı etkisinden dolayı meydana gelmiştir. Çok katmanlı filmlerde katman sayısının artmasına bağlı olarak aşınma iz genişliklerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum filmlerin katman sayısı arttıkça aşınma direncinin arttığını göstermiştir. Çok katmanlı filmlerde yüksek sıcaklık aşınma sonrasında oluşan en düşük aşınma iz genişlikleri M2 20K ve Inc 20K için sırasıyla $492,1 \mu\text{m}$ ve $381 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca bal peteği yapısına sahip filmler kendi aralarında değerlendirildiğinde, R1-Inc filminin aşınma iz genişliğinin ($643,2 \mu\text{m}$) daha düşük olması yüksek sıcaklıklarda R1-M2 filmine kıyasla daha iyi bir aşınma performansına sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.41. TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin yüksek sıcaklık sonrası aşınma izi SEM görüntüleri.

Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta yapılan aşınma testleri sonrasında elde edilen aşınma hızları, sürtünme katsayıları ve aşınma izlerine ait SEM görüntüleri

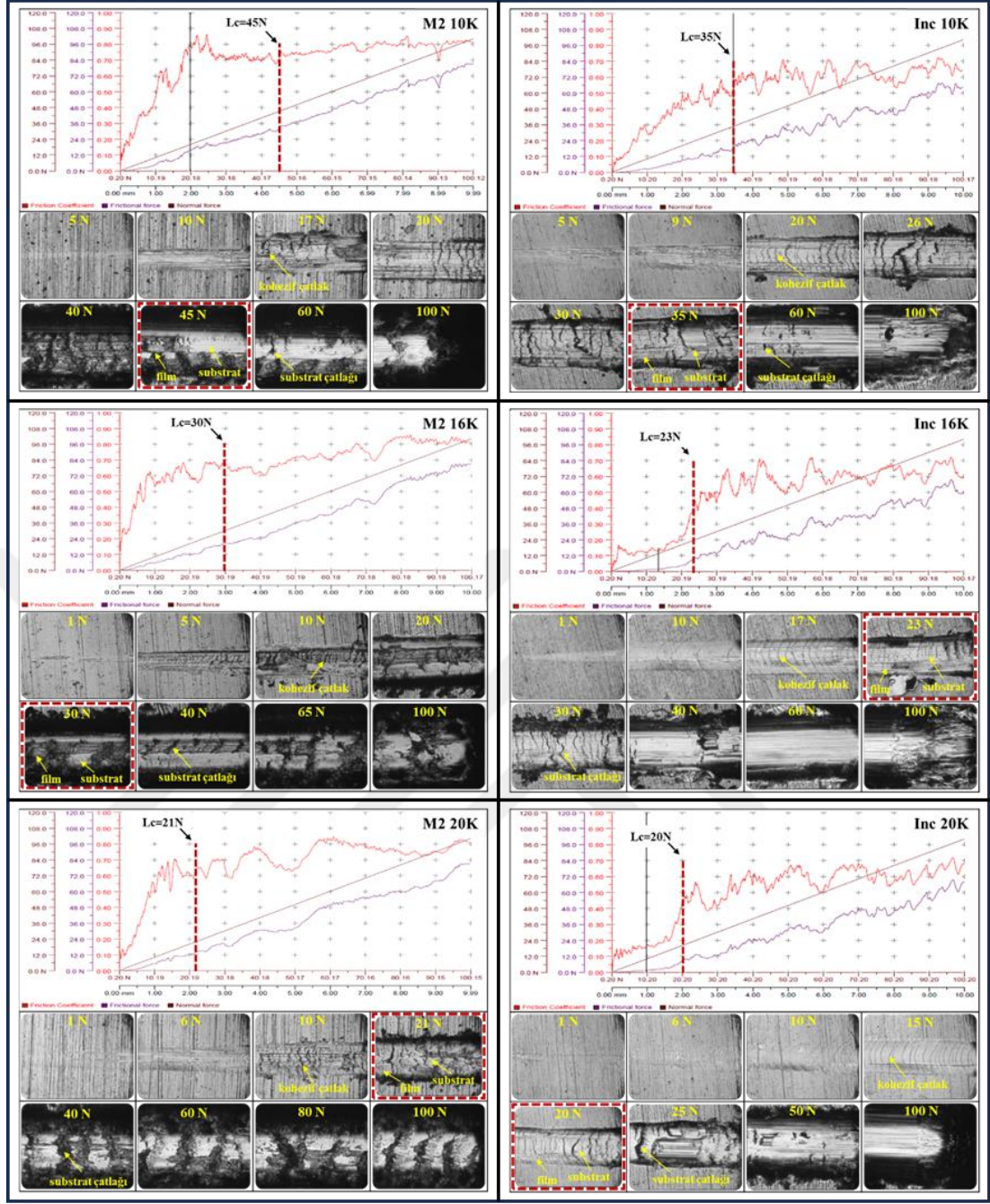
karşılaştırılmıştır. Çok katmanlı filmlerin sürtünme katsayıları, oda sıcaklığı koşullarında birbirine oldukça yakın ve yüksek sıcaklık aşınma koşullarında elde edilen değerlerden daha yüksekti. Özellikle Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin sürtünme katsayıları yüksek sıcaklıkta çok daha düşük değerlerde ölçülmüştür. Ayrıca bal peteği desenine sahip filmlerde ise bu değerlerde önemli bir düşüş gözlenmiştir. Aşınma hızları dikkate alındığında M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin aşınma direncinin yüksek sıcaklıktaki koşullarda büyük bir artış gösterdiği görülürken Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerde ise küçük değişiklikler görülmüştür. Bal peteği desenine sahip filmler ise hesaplanan sürtünme katsayıları ve aşınma hızları ile yüksek sıcaklık koşullarında oldukça iyi bir tribolojik performans sergilemiştir. Aşınma izi SEM görüntülerinde gösterilen iz genişlikleri filmlerin aşınma direncinin arttığını gösteren bir diğer sonuçtu. Oda sıcaklığı koşullarında yapılan testlerde aşındırıcı karşı malzeme olarak 5 mm çapa sahip bilye kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık koşullarında yapılan testlerde ise 6,25 mm çapa sahip bilye kullanılmıştır. Bu şekilde farklı çapta bilye kullanılmasının sebebi iki farklı cihazın da sahip olduğu özelliklerden kaynaklanmıştır. Yüksek sıcaklık aşınma testleri sonrasında elde edilen aşınma iz genişliklerinin daha yüksek olması bu farklılıktan kaynaklanmıştır. Fakat burada asıl önemli olan aşınma hızlarıdır. Ayrıca oda sıcaklığı koşullarındaki aşınma izlerinde aşınma mekanizmasının abrazif ve adeziv şekilde gerçekleştiği görülürken yüksek sıcaklıklardaki aşınma izlerinde aşınma mekanizmasının tüm filmler için adeziv şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Yüksek sıcaklık koşullarında, aşınmış yüzey görüntüsündeki aşınma olukları tribo-oksidasyon filmlerine dönüşmüş ve buna aşınma mekanizmasının abrazif aşınmadan adeziv aşınmaya dönüşmesi eşlik etmiştir. Bu durum yüksek sıcaklık koşullarında Ti_2AlN MAX fazının abrazif parçacıkların kaymasını önlemesi ve daha fazla sayıda tribo-oksidasyon filminin oluşumuna atfedilmiştir (Wang et al. 2018). Bal peteği desenine sahip filmler oda sıcaklığında nispeten daha yüksek COF değeri göstermiş olsa da yüksek sıcaklık aşınma testlerinde diğer filmlere kıyasla en iyi performansı göstermiştir. Bu durum üretilen bal peteği yapısının yüksek sıcaklık uygulamalarında katmanlı yapılara göre daha iyi tribolojik özellik sergileyeceğini kanıtlamıştır.

4.9. TiNi/MAX Çok Katmanlı ve Bal Peteği Filmlerin Adezyon Özellikleri

4.9.1. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin çizik test sonuçları

Çok katmanlı TiNi/MAX filmlerin çizik test sonuçları ve mikroskop görüntüleri Şekil 4.55'te verilmiştir. Lc değerleri, filmin tamamen kaldırıldığı yük değeri olarak bilinmektedir (Cicek et al. 2021). Şekil 4.42 incelendiğinde, Lc değerleri sırasıyla M2 10K, M2 16K, M2 20K, Inc 10K, Inc 16K ve Inc 20K için 45 N, 35 N ve 21 N, 35 N, 23 N ve 20 N olarak tespit edilmiştir. M2 üzerine büyütülen filmlerin, Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerden daha yüksek yapışma gösterdiği açıktı. Bu sonuç, TiNi/MAX filminin M2 taban malzemelerle daha uyumlu bir arayüz oluşturduğunu göstermiştir. Lc değerleri incelendiğinde, en yüksek değer 45 N ile M2 10K filminde, en düşük değer ise 20 N ile Inc 20K filminde görülmüştür. En düşük Lc değeri, literatürde yapılan TiNi filmlerin Lc değeri (10N) ile karşılaştırıldığında oldukça yüksekti (Cicek and Efeoglu, 2016). Bu durum tüm TiNi/MAX filmlerin saf TiNi filmlere göre çok iyi bir yapışma sergilediğini göstermiştir.

Tüm filmlerin Lc değerlerinden alınan mikroskop görüntüleri incelendiğinde, açık renkli bölgeler taban malzemeleri, daha koyu renkli bölgeler ise filmleri göstermektedir. Bu durum, uygulanan yükün Lc değerine ulaştığında, filmlerin taban malzemelerden ayrılmaya başladığını göstermiştir. Lc değerlerinin altındaki yüklerde film yapısında ilk olarak kohezif çatlakların oluştuğu görülmüştür. Kohezif çatlaklar katman sayısı arttıkça daha düşük yüklerde oluşmaya başlamıştır. Çizik görüntüleri değerlendirildiğinde, kaplamaların küçük alanlar dışında Lc değerlerinde taban malzemelerden ayrılmadığı görülmüştür. Ayrıca aynı taban malzeme üzerine büyütülen filmler bir arada değerlendirildiğinde, katman sayısı arttıkça Lc değerlerinin düştüğü görülmüştür. Katman sayısı 20'ye çıktığında, M2 üzerine büyütülen filmlerde Lc değeri 21 N'ye, Inconel 718 üzerine büyütülen filmlerde ise 20 N'ye düşmüştür. Bunun nedeni katman sayısı arttıkça film içerisinde oluşan ayrım hatlarının sayısının artması sonucu toplam arayüzey geriliminin artmasıdır (Chen et al. 2016). Böylece filmin adezyon direnci azalmıştır. Benzer literatür çalışmalarında da katman sayısı arttıkça bu durum gözlenmiştir (Wang et al. 2018). Lc değerlerinin üstüne çıkıldığında ise filmin tamamen kalktığı ve taban malzemede çatlakların oluştuğu görülmüştür.

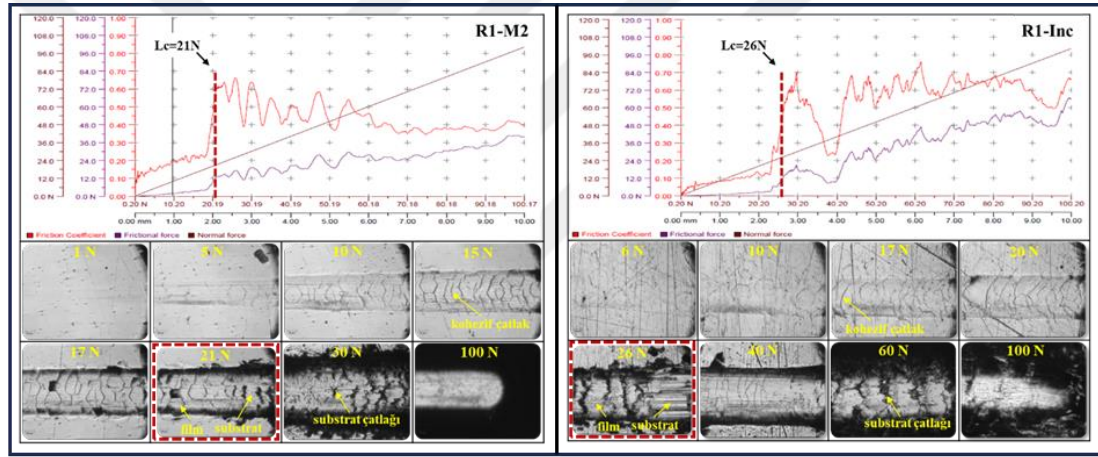


Şekil 4.42. Çok katmanlı TiNi/MAX filmlerin çizik testi sonuçları

4.9.2. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin çizik test sonuçları

TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin çizik test sonuçları ve mikroskop görüntüleri (Şekil 4.43) incelendiğinde, R1-M2 filminin L_c değeri 21 N iken R1-Inc filminin L_c değeri 26 N olarak belirlendi. Bu durum R1-Inc filminin daha yüksek bir yapışma sergilediğini göstermiştir. Bal peteği yapısı R1-M2 filminde 15 N ve R1-Inc filminde ise 17 N yüke kadar formunu korumuştur. Artan yük değeri ile birlikte bal peteği

yapısı kenar kısımlardan (Ti_2AlN film) çatlamaya başlamıştır. Ayrıca kohezif çatlaklar ilk olarak bu bölgelerde oluşmuştur. Daha sonra bu çatlaklar bal peteğinin iç kısımlarına ($TiNi$ film) doğru yayılmaya başlamıştır. Bilindiği üzere Ti_2AlN MAX fazı filmler seramik esaslı sert ve gevrek bir yapıya sahiptir (Lin et al. 2007). $TiNi$ filmler ise süper elastik özellikli bir yapıdadır (Kumar and Lagoudas 2008). $TiNi$ filmi bu özellik sayesinde plastik deforme olmadan %8'e kadar büyüklükteki mekanik deformasyonlara dayanma özelliğine sahiptir (Gall et al. 2005). Bu nedenle yük arttıkça kohezif çatlaklar ilk olarak bal peteğinin kenar kısımlarında başlar daha sonra iç kısımlara yayılmıştır. Bal peteği deseni her iki filmde de L_c değerine kadar genel formunu korumuştur. Uygulanan yük L_c değerini aştığında bal peteği desenin bozulduğu ve filmin taban malzemeden tamamen kalkmaya başladığı görülmüştür.



Şekil 4.43. $TiNi/MAX$ bal peteği desenine sahip filmlerin çizik test sonuçları

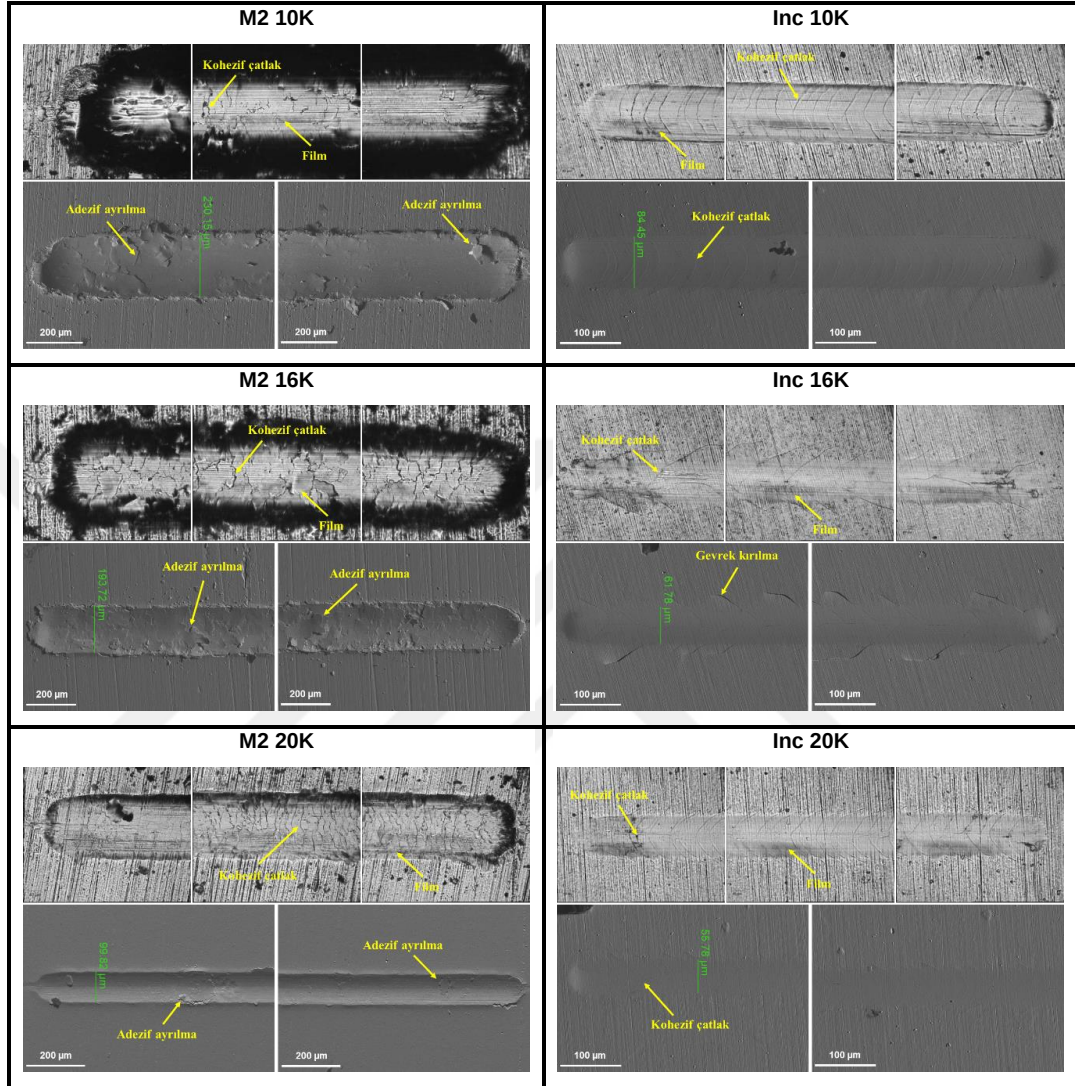
4.10. $TiNi/MAX$ Çok Katmanlı ve Bal Peteği Filmlerin Yorulma Özellikleri

4.10.1. $TiNi/MAX$ çok katmanlı filmlerin multi-pass çizik test sonuçları

Şekil 4.44'te $TiNi/MAX$ çok katmanlı filmlerin yorulma davranışlarını incelemek için yapılan multi-pass çizik testlerinin sonuçlarına ait optik mikroskop ve SEM görüntüleri verilmiştir. Bilindiği gibi multi-pass çizik testi sırasında uygulanan sabit yük değerleri genellikle filmlerin L_c değerlerinin %20-50'si olarak alınır (Efeoglu and Arnell 2000; Bidev et al. 2013; Cicek et al. 2017). Bu nedenle, multi-pass çizik testi sırasında filmlere uygulanan yük değerleri, L_c değerlerinin yaklaşık $1/3$ 'ü olarak belirlenmiştir. M2

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

10K için 15 N, M2 16 K için 10 N, M2 20 K için 7 N, Inc 10K için 12 N, Inc 16K için 8 N ve Inc 20K için 7 N yük uygulanmıştır.



Şekil 4.44. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin multi-pass çizik testi sonuçları

M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmler incelendiğinde, yapıda hem kohezif çatlaklar hem de adeziv ayrılmalar görülmüştür. Katman sayısı arttıkça oluşan kohezif çatlaklar daha sık ve daha kılcal şekilde oluşmuş, adeziv bölgelerdeki pullanma ve dökülmeler ise azalmıştır. Kohezif çatlakların kılcal şekilde küçülmesi filmlerin yorulma direncinin arttığına, adeziv bölgelerde ise pullanma ve dökülmenin azalması filmin yapısal bütünlüğünü koruduğuna işaret etmiştir. Bu durum katman sayısı arttıkça filmlerin daha iyi bir yorulma dayanımı sergilediğini göstermiştir. M2 10K, M2 16K ve M2 20K filmlerinin iz genişlikleri sırasıyla 230,15 µm, 193,73 µm ve 99,82 µm olarak ölçülmüştür. Katman sayısı arttıkça iz genişliğinin azaldığı görülmüştür. İz genişlikleri

göz önünde bulundurulduğunda, en düşük iz genişliğine sahip M2 20K filminin yorulma direncinin en yüksek olduğu söylenebilir.

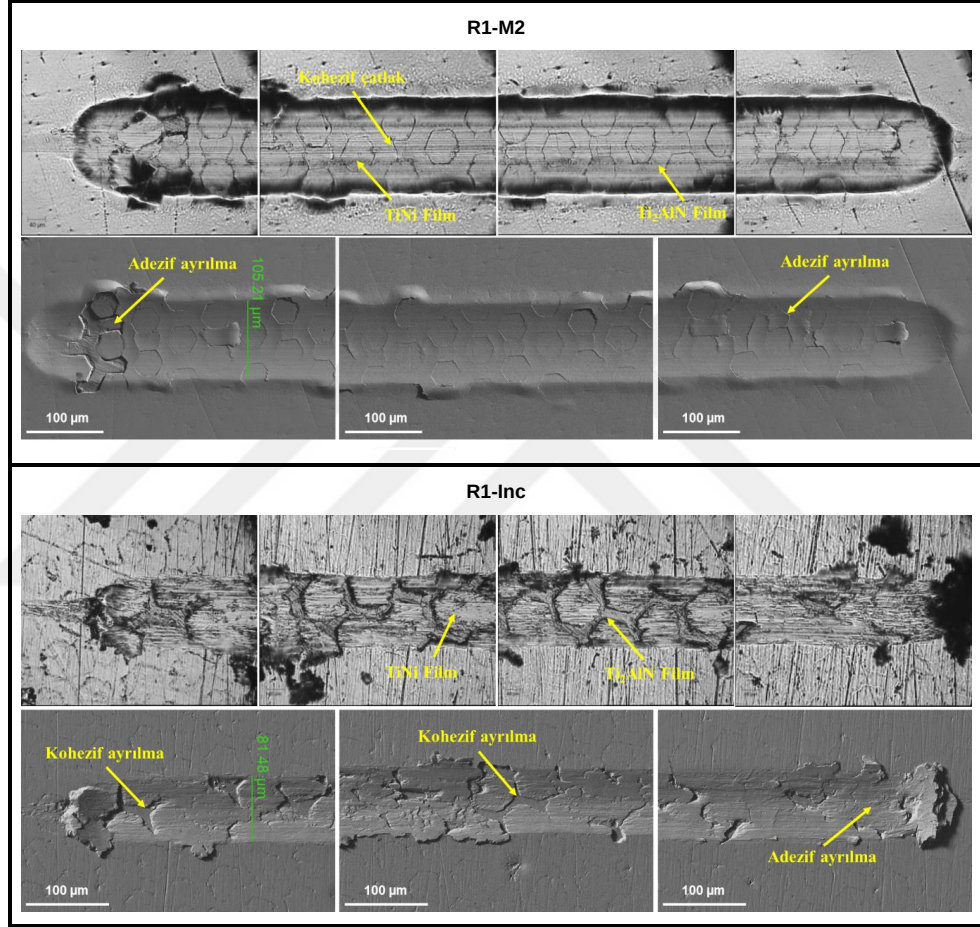
Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmler incelendiğinde ise yapıda diyagonal şekilde ve iz boyunca sürekli devam eden kohezif çatlaklar görülmüştür. Inconel 718 üzerine büyütülen tüm filmlerin yapısal olarak bütünlüğünü koruduğu ve yorulma dirençlerinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca iz genişlikleri katman sayısı arttıkça azalmıştır. Inc 10K, Inc 16K ve Inc 20K'ya ait iz genişlikleri sırasıyla 84,45 μm , 61,78 μm ve 55,78 μm olarak ölçülmüştür. Filmlere ait görüntüler incelendiğinde, iz boyunca gevrek kırılmaların olduğu ancak filmlerin taban malzemeden hiçbir şekilde kalkmadığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak Inconel 718 üzerine büyütülen tüm filmlerin M2 üzerine büyütülen filmlere göre oldukça iyi bir yorulma davranışı sergilediği tespit edilmiştir.

4.10.2. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin multi-pass çizik test sonuçları

Şekil 4.45'te M2 ve Inconel 718 üzerine biriktirilen bal peteği desenine sahip TiNi/MAX filmlerin yorulma davranışlarını incelemek için yapılan multi-pass çizik testlerinin sonuçlarına ait optik mikroskop ve SEM görüntüleri verilmiştir. Multi-pass çizik testi sırasında uygulanan sabit yük bu filmler için 7 N olarak belirlenmiştir.

R1-M2 filmine ait görüntüler incelendiğinde, kohezif çatlakların bal peteği formunun kenar kısımlarındaki Ti_2AlN filminde oluşmaya başladığı, bal peteğinin iç kısımlarındaki TiNi filminin ise bütünlüğünü koruduğu görülmüştür. Ayrıca SEM görüntülerinde de görüldüğü üzere filmin bütününde olmasa da birkaç bölgede adeziv ayrılımlar tespit edilmiştir. Adeziv ayrılımlarında yine bal peteğinin kenar kısımları olan Ti_2AlN film bölgelerinde olduğu görülmüştür. R1-M2 filminin geneline bakıldığında, bal peteği formunun yapısal olarak bütünlüğünü koruduğu söylenebilir. Bu sonuçlar R1-M2 filminin oldukça yüksek bir yorulma dayanımı sergilediğini ve tek bir katmanda bal peteği desenine sahip TiNi/MAX filmlerin oluşturduğu konfigürasyonun oldukça iyi bir uyum sergilediğini göstermiştir.

R1-Inc filminin sonuçları değerlendirildiğinde, film yapısında adeziv ve kohezif ayrılmalar birlikte görülmüştür. Kohezif ayrılmalar bal peteği desenin kenar kısımlarındaki Ti_2AlN filmine ait bölgelerde belirgin şekilde oluşmuştur. Oluşan bu ayrılmalar izin başlangıç ve bitiş bölgelerinde birikmiştir. Bal peteğinin iç kısımlarındaki TiNi film bölgelerinin ise daha iyi bir yorulma dayanımı sergilediği, iz boyunca bütünlüğünü koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.45. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin multi-pass çizik testi sonuçları

Multi-pass çizik testi sonrasında oluşan iz genişlikleri incelendiğinde, R1-Inc filminin iz genişliği $81,48 \mu m$ ve R1-M2 filmi ise $105,21 \mu m$ olarak ölçülmüştür. Bu durumda R1-Inc filminin yorulma direncinin ve sertliğinin daha yüksek olması beklense de bu filmde bal peteği desenini oluşturan Ti_2AlN ve TiNi film bölgelerinin benzer yorulma davranışı sergilemediği ve filmin genel bütünlüğünün bozulduğu görülmüştür. Bal peteği desenine sahip R1-M2 ve R1-Inc filmlerin test sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, R1-M2 filminin genel olarak daha iyi bir yorulma davranışı sergilediği ve test sonrasında yapısal bütünlüğünü koruduğu görülmüştür.

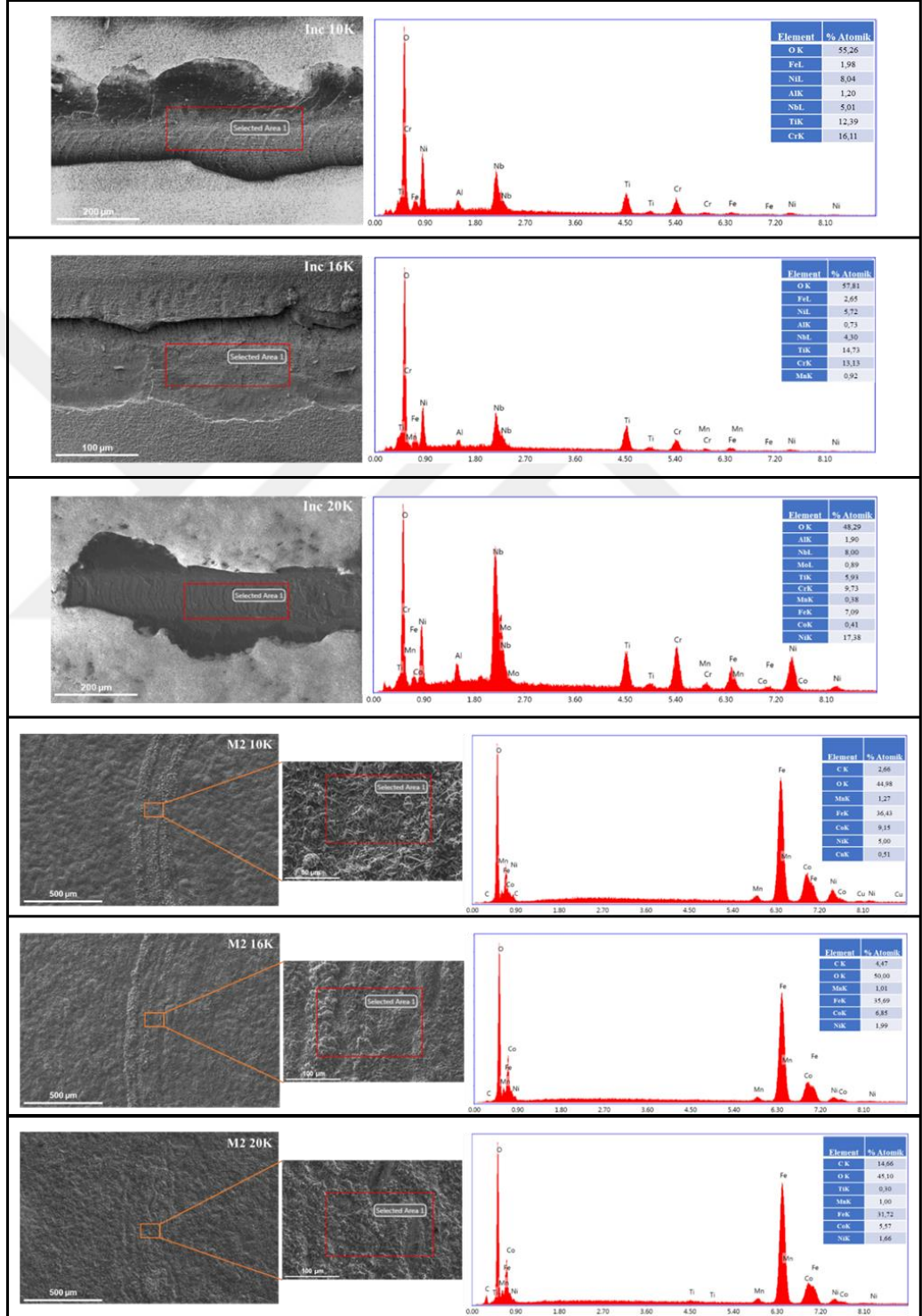
4.11. TiNi/MAX Filmlerin Kendi Kendini Yenileme/Onarma Özellikleri

TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin kendi kendini yenileme/onarma özelliklerinin araştırılması için mekanik ve tribolojik testler sırasında oluşturulan aşınma, multi-pass çizik ve batıcı uç izleri incelenmiştir. Bu izlerin etrafında ve içerisinde oluşan çatlakların kendi kendini iyileştirmesi için literatürde yapılan benzer çalışmalar dikkate alınarak farklı ısıtma işlemleri uygulanmıştır. Song vd (2012) ürettikleri Ti_3AlC_2 MAX fazına sahip bulk malzemeye iki uçtan uyguladıkları çekme işlemi ile çatlak oluşturmuşlardır. Bu çatlakların iyileşmesini gözlemlemek için $1100^{\circ}C$ 'de 2 saat süreyle ısıtma işlemi uygulamışlardır. Elde edilen bulgular çatlakların Al_2O_3 ve TiO_2 ile dolduğunu ve iyileştiğini göstermiştir. Lee vd (2023) Ti_2AlC MAX fazı bulk malzemede, 1,98 mm çapa sahip WC bir bilye ile 3500 N yük uygulayarak büyük bir iz ve çatlak oluşturmuştur. Daha sonra bu malzemeyi $1000^{\circ}C$ 'de 2 saat ısıtma işlemine tabi tutmuşlardır. Böylece batıcı uç hasarının ve çatlakların oluşan oksitlerle büyük oranda kendi kendine iyileşmesinin mümkün olduğunu göstermişlerdir. Wang vd (2020) magnetron püskürtme ile ürettikleri $Ti_2(Al_{0,6}Sn_{0,4})C$ film üzerinde Vickers batıcı uç ile oluşturdukları çatlak hasarlarını giderebileceğini ve Ti_2AlC MAX fazı filminin yapısına eklenen Sn ilavesinin çatlakların kendi kendini iyileştirme performansının artırılabilirliğini araştırmıştır. Ürettikleri filmlere $800^{\circ}C$ 'de ısıtma işlemi uygulamışlardır. Elde edilen sonuçlar, batıcı uç hasarının ve etrafında oluşan çatlakların SnO_2 ve TiO_2 oksit yapıları ile büyük oranda kapanarak iyileştiğini göstermiştir.

Literatürde yapılan bu çalışmalar göz önünde bulundurularak üretmiş olduğumuz TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlere ilk olarak 2 saat süreyle $1000^{\circ}C$ 'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi sonrası filmlerin yüzeyindeki aşınma ve multi-pass çizik bölgelerinden alınan örnek SEM ve EDS sonuçları Şekil 4.46'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre filmlerin yüzeyinde kalın bir oksit tabakası olduğu görülmüştür. Bu oksit tabakasının varlığı iz içlerinden alınan EDS sonuçlarında tespit edilen yüksek orandaki O miktarı ile doğrulanmıştır. Ancak iyileşme prosesinde beklenen Ti-O ve Al-O yapılarının aksine, Inconel 718 taban malzeme üzerine büyütülen filmlerde büyük oranda Ni ve Cr, M2 taban malzeme üzerine büyütülen filmlerde ise Fe tespit edilmiştir. Bu durumda filmlerin $1000^{\circ}C$ ısıtma işleminden sonra yapısının bozulduğu ve tabandan gelen elementlerin Ni-O, Cr-O ve Fe-O oluşumlarına neden olduğu

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

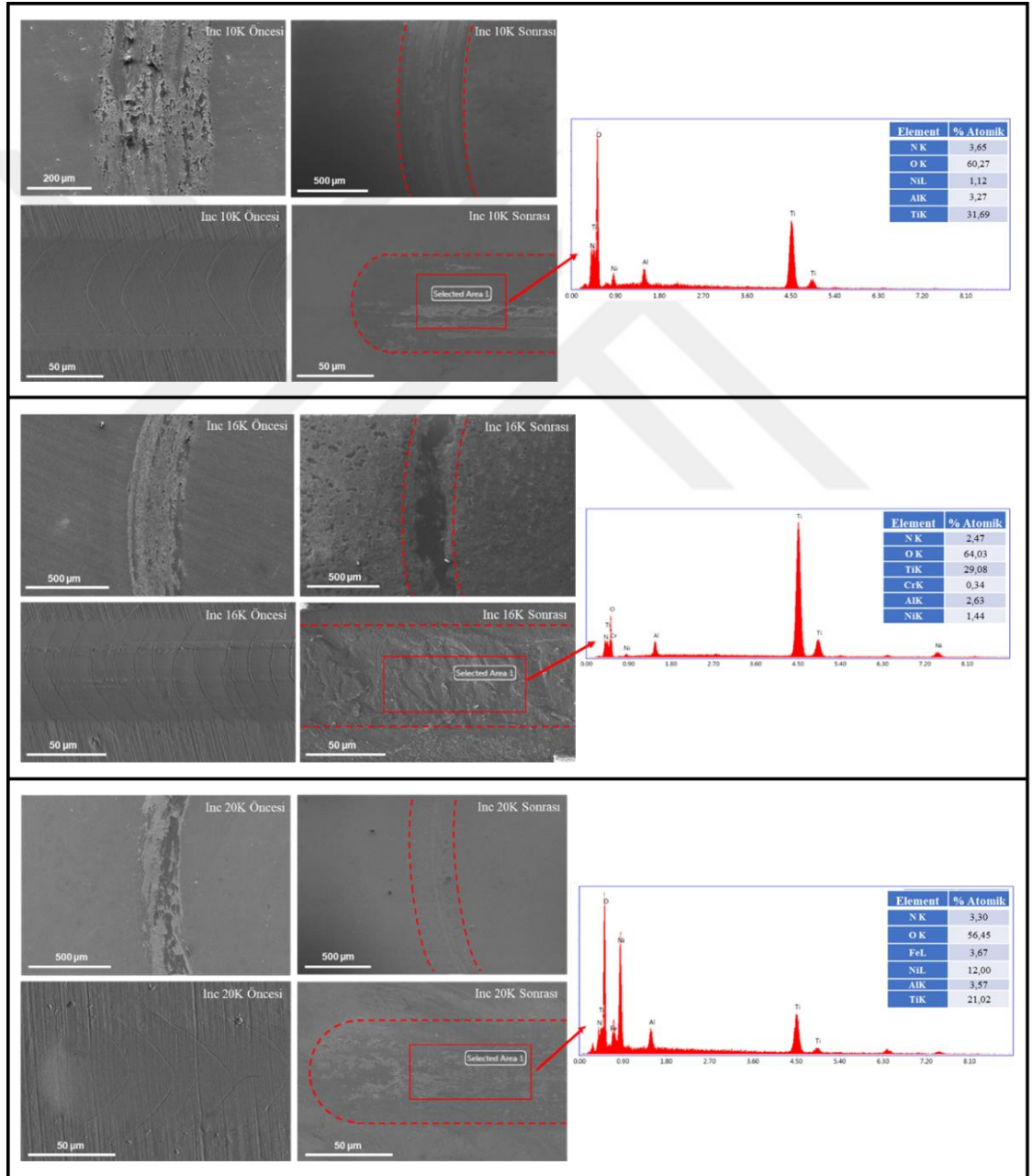
görülmüştür. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere çatlakların ve izlerin iyileşmediği bunun yerine kalın bir oksit tabakası ile örtüldüğü tespit edilmiştir. Bu nedenle ısıtıl işlem sıcaklığı 800°C'ye düşürülerek yeni numuneler için tekrar SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.46. TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin üzerindeki hasarların 1000°C ısıtıl işlem sonrası SEM ve EDS sonuçları.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

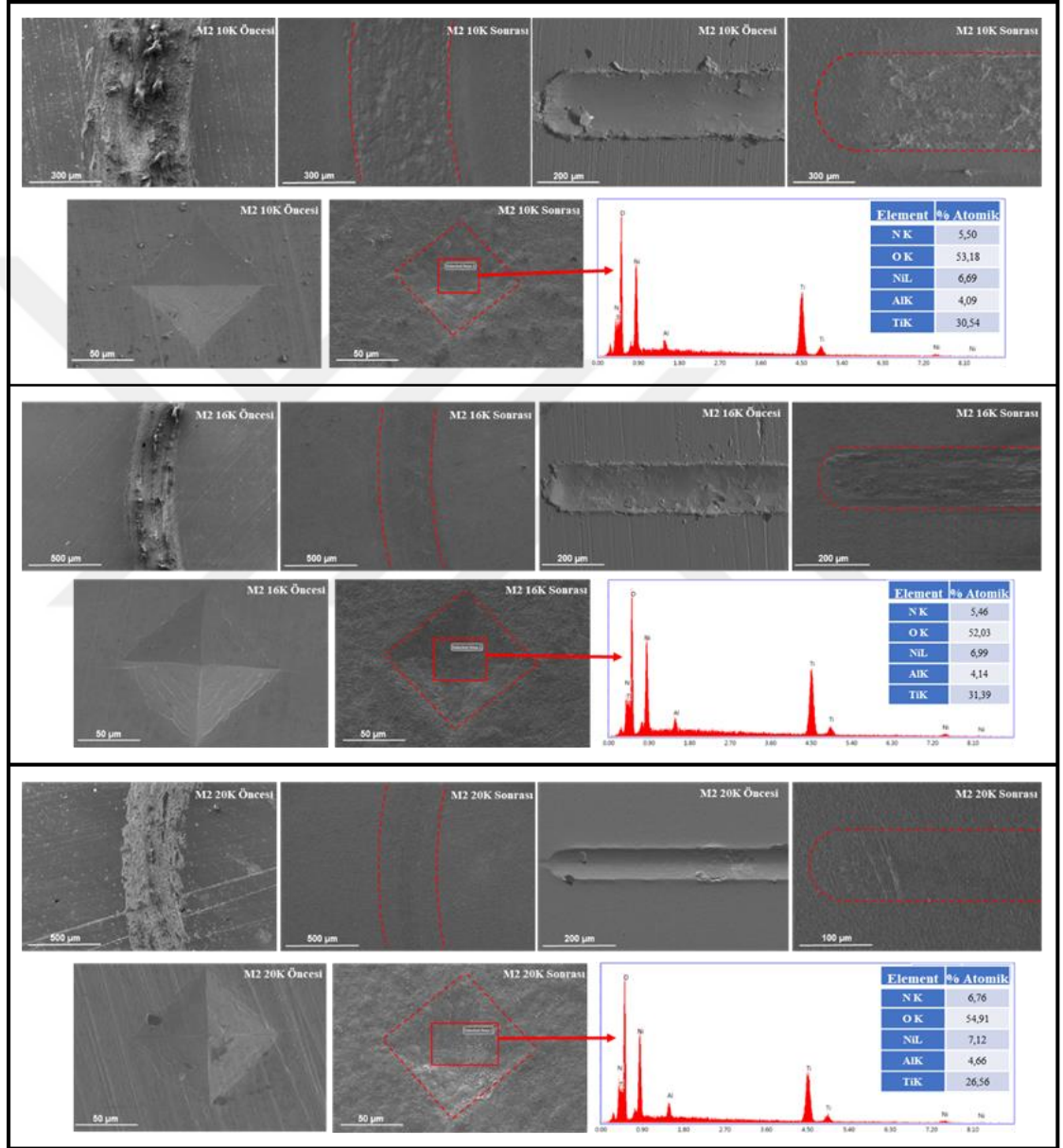
Şekil 4.47’de Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerdeki hasarların ısıtıl işlem öncesi SEM, ısıtıl işlem sonrası SEM ve EDS sonuçları verilmiştir. Isıtıl işlem sonrasında alınan SEM görüntülerinde iyileşme sonrası büyük oranda kapanan izler kırmızı hatlarla belirtilmiştir. Bu görüntüler multi-pass çizik ve aşınma izlerinin büyük oranda iyileştiği göstermektedir. Oluşturulan batıcı uç izlerinin ısıtıl işlem sonrasında SEM görüntüleri alınırken tabandan gelen yüksek Ni oranından dolayı yanmalar meydana gelmiştir. Bu sebeple batıcı uç görüntüleri alınamamış, diğer izler analiz edilmiştir.



Şekil 4.47. Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin üzerindeki hasarların ısıtıl işlem öncesi SEM, ısıtıl işlem sonrası SEM ve EDS sonuçları.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

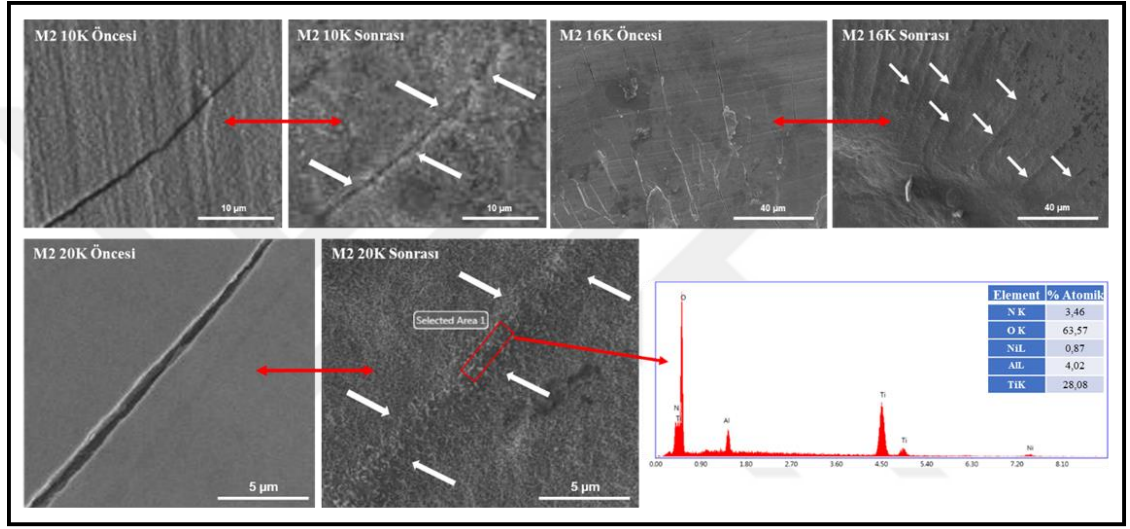
Elde edilen sonuçlara göre bu filmlerde artan katman sayısına bağlı olarak aşınma ve multi-pass çizik izlerinde ki iyileşmenin daha belirgin bir şekilde gerçekleştiği açıkça görülmüştür. Özellikle multi-pass çizik izleri içerisinde alınan EDS sonuçlarına göre yüksek oranda sırasıyla O, Ti ve Al elementlerinin tespit edilmiş olması filmlerin iyileşmesinde Ti-O ve Al-O oluşumlarının etkin olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.48. M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin üzerindeki hasarların ısıtıl işlem öncesi SEM, ısıtıl işlem sonrası SEM ve EDS sonuçları.

Şekil 4.48’de M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerdeki hasarların ısıtıl işlem öncesi SEM, ısıtıl işlem sonrası SEM ve EDS sonuçları verilmiştir. Isıl işlem sonrasında alınan SEM görüntülerinde aşınma, multi-pass çizik ve batıcı uç izleri kırmızı hatlarla

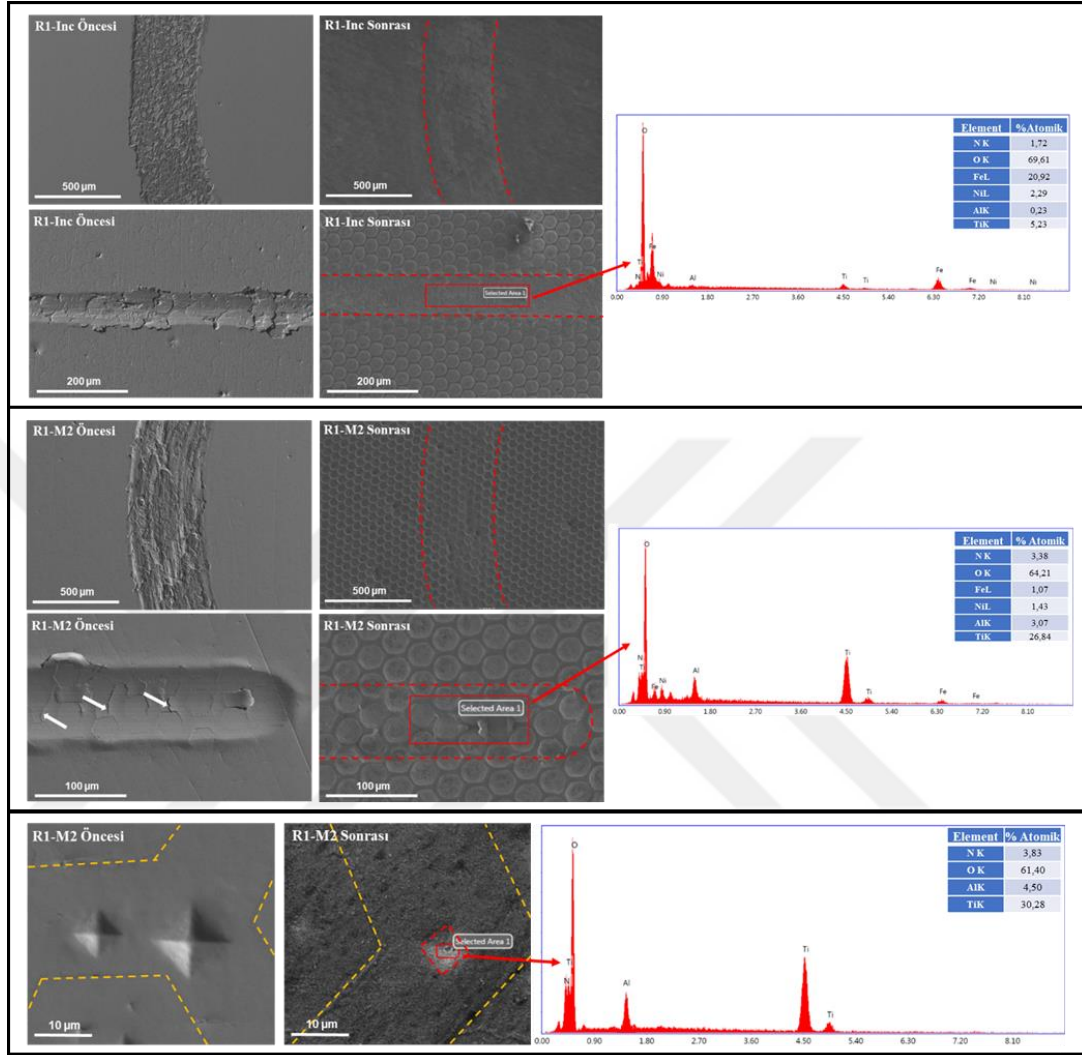
belirtilmiştir. Isıl işlem sonrası aşınma ve multi-pass çizik izlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, katman kalınlıkları azaldıkça Ti_2AlN -TiNi sistemi daha iyi bir uyum ortaya koymuş ve filmin iyileşme performansı artmıştır. M2 20K filminde aşınma ve multi-pass çizik izlerinin neredeyse tamamen kapanmış olması bunun en açık göstergesidir. Ayrıca ısıl işlem sonrasında batıcı uç izlerinde de büyük oranda iyileşmelerin olduğu görülürken batıcı uç izi içerisindeki ve etrafındaki çatlakların tamamen iyileştiği görülmüştür. Isıl işlem sonrasında alınan EDS sonuçları, tespit edilen O, Ti ve Al elementlerinin bu iyileşmeyi sağladığını açıkça göstermiştir.



Şekil 4.49. M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmler üzerindeki çatlakların ısıl işlem öncesi SEM, ısıl işlem sonrası SEM ve EDS sonuçları.

Şekil 4.49’da M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin SEM analizlerinde Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlere kıyasla daha yüksek büyütmelerde görüntüler elde edilebilmiştir. Bu durumdan faydalanarak M2 çok katmanlı filmlerde tespit edilen çatlakların ısıl işlem öncesi ve sonrasına ait örnek SEM görüntüleri 50 µm’den daha düşük ölçeklendirme kullanılarak alınmıştır. Isıl işlemten sonra iyileşme gösteren çatlak izleri beyaz oklar ile gösterilmiştir. Isıl işlem öncesinde oldukça belirgin şekilde görülen çatlaklar artan katman sayısına bağlı olarak daha iyi iyileşmeler göstermiştir. M2 10K filminde, çatlak bölgesinin ısıl işlemten sonra bir iyileşme gösterdiği fakat tam anlamıyla bir kapanmanın sağlanamadığı görülmektedir. Ancak M2 20K filminin çatlak bölgesinin tamamen kapandığı ve bu bölgeden alınan EDS sonuçlarına göre yüksek oranda O, Ti ve Al elementlerini içerdiği tespit edilmiştir. Bu

sonuçlar çatlağın yeni oluşan oksit bileşikleri (Al-O ve Ti-O) ile dolduğunu ve kendi kendini iyileştirebildiğini göstermiştir.



Şekil 4.50. TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin üzerindeki hasarların ısıtılma öncesi SEM, ısıtılma sonrası SEM ve EDS sonuçları.

Şekil 4.50’de TiNi/MAX bal peteği desenli filmlerin (R1-Inc ve R1-M2) aşınma, multi-pass çizik ve batıcı uç izlerinin ısıtılma öncesi SEM, ısıtılma sonrası SEM ve EDS sonuçları verilmiştir. Isıtılma sonrasında alınan SEM görüntülerinde aşınma, multi-pass çizik ve batıcı uç izleri kırmızı hatlarla belirtilmiştir. R1-Inc filminin aşınma ve multi-pass çizik izlerinin ısıtılma öncesi SEM görüntüleri filmin bütünlüğünü büyük oranda kaybettiğini gösterirken ısıtılma sonrası SEM görüntüleri ise iz içerisindeki petek yapılarının tamamen kaybolduğunu göstermiştir. Multi-pass çizik izi içerisinde alınan EDS sonuçları büyük oranda Fe ve O elementlerini içerdiğinden kendi kendini iyileştirme durumu söz konusu olmamıştır. R1-M2 filminin aşınma izi görüntüsü

incelendiğinde, ısıtıl işlemden sonra petek yapısının aşınma izi içerisinde belirgin şekilde bütünlüğünü koruduğunu göstermiştir. R1-M2 multi-pass çizik izi görüntüsü ise ısıtıl işlemden önce bal peteği yapısının bütünlüğünü koruduğunu ve şekil üzerinde beyaz oklarla gösterilen bal peteği kenarlarında (Ti_2AlN film bölgesi) birkaç çatlağın oluştuğunu göstermiştir. Isıtıl işlem sonrasında ise multi-pass çizik izi içerisindeki çatlakların tamamen iyileştiği ve bal peteği yapısının bütünlüğünü korumaya devam ettiği tespit edilmiştir. R1-Inc filminde batıcı uç izlerinin ısıtıl işlem sonrasında SEM görüntüleri alınırken tabandan gelen yüksek Ni oranından dolayı yanmalar meydana gelmiştir. Bu sebeple sadece R1-M2 filminin batıcı uç izlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. R1-M2 bal peteği filminin kenar kısmındaki Ti_2AlN film bölgesinde oluşturulan batıcı uç izlerinin ısıtıl işlem sonrasında tamamen kapandığı görülmüştür. Bu iz içerisinden alınan EDS sonuçlarında, O elementinin yanında Ti_2AlN filmini oluşturan Ti, Al ve N elementleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre batıcı uç izinin iyileşmesi yeni oluşan Ti-O ve Al-O bileşikleri sayesinde gerçekleşmiştir. Sonuç olarak 800°C ısıtıl işlem sıcaklığının, Ti_2AlN filminin kendi kendini iyileştirebilmesi için uygun olduğu kanıtlanmıştır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma tekniğini ile literatürde ilk defa üretilen TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip yeni nesil kompakt koruyucu kaplamalar geliştirilmiştir. Bal peteği desenine sahip kaplamalarda, MAX fazı filmlere biyomimetik bir yapı olan bal peteği deseni verilerek ve desenin iç kısımlarını süper elastik özelliğe sahip TiNi filmler ile doldurarak üstün özelliklere sahip bir kompozit yapının elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca çok katmanlı kompozit yapıda TiNi/MAX kaplamaları da üretilerek bu iki kaplamanın özellikleri karşılaştırılmıştır. Çalışma sonrasında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin altıgen kenar uzunluğu 10 μm ve köşegen uzunluğu 50 μm olacak şekilde tasarlanmıştır. Çok katmanlı filmlerde ise katman sayıları 10, 16 ve 20 olarak belirlenmiştir.
- Ti_2AlN MAX fazı filmleri farklı azot akış hızlarında (2, 3,5 ve 5 sccm) magnetron sıçratma yöntemiyle M2 ve Inconel 718 taban malzemeleri üzerine biriktirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda azot akış hızının artışıyla film kalınlıkların azaldığı görülmüştür. Sonrasında her bir film için 3 farklı sıcaklıkta (700-750-800°C) ısıtıl işlem uygulanmıştır. Sadece 750°C’de ısıtıl işlem uygulanan R1 filmlerinde (azot akış hızı=2 sccm) Ti_2AlN kristal yapıları tespit edilmiştir.
- Belirlenen geometrik özelliklere sahip bal peteği deseni fotolitografi yöntemiyle Ti_2AlN MAX fazı filmleri üzerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Daha sonra endüktif bağlaşımlı plazma aşındırma işlemiyle filmlere 2 μm derinlikte bir aşındırma gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak iç kısımları boşaltılmış kenar kısımları ise Ti_2AlN MAX fazı filmine sahip bal peteği yapısı elde edilmiştir.
- Bal peteği yapısına sahip olan Ti_2AlN MAX fazı filmlerin iç kısımları magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak TiNi filmler ile doldurulmuştur. Kontrollü bir şekilde yapılan mekanik aşındırma işlemi ile 2 μm kalınlıkta TiNi/MAX bal peteği filmleri elde edilmiştir.

- 750°C ısıtıl işlem sonrasında TiNi filminin DSC analizi yapılarak oda sıcaklığında östenit yapıda olduğu belirlenirken XPS analizleri sonrasında hem TiNi hem de Ti₂AlN filmlerin kristal yapıda olduğu doğrulanmıştır.
- TiNi/MAX çok katmanlı filmlerin mekanik özellikleri belirlenmiştir. Çok katmanlı filmlerde katman sayısının artışına bağlı olarak sertlik değerlerinin ve elastisite modüllerinin artış gösterdiği gözlemlenmiştir. M2 20K filminin 24,2 GPa sertlik ve 372 GPa elastisite modülüne sahipken Inc 20K filminin 30,6 GPa sertlik ve 407 GPa elastisite modülü ile üstün mekanik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir.
- TiNi/MAX bal peteği desenine sahip filmlerin yapısını oluşturan ikili kaplama sistemindeki TiNi (petek içi) ve Ti₂AlN (petek kenarı) film bölgelerinin mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Ti₂AlN film bölgelerinin TiNi film bölgelerine göre sertlik açısından yaklaşık 2,5 kat, elastisite modülü açısından ise yaklaşık 2 kat daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Aynı zamanda R1-Inc film bölgeleri ile R1-M2 film bölgelerinin mekanik özellikler açısından kıyaslandığında R1-Inc film bölgelerinin az da olsa daha iyi performans sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca taban malzemelerin mekanik özelliklerinin hem bal peteği hem de çok katmanlı filmlerin üretiminden sonra önemli derecede iyileştiği görülmüştür.
- TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık koşullarında aşınma performansları değerlendirilmiştir. Oda sıcaklığı koşullarında çok katmanlı filmlerin COF değerleri yaklaşık 0,30 seviyesindedir. Katman sayısının artışına bağlı olarak aşınma direncinin arttığı belirlenmiştir. Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlere kıyasla daha iyi bir aşınma direnci sergilediği görülmüştür. Bu durum hesaplanan H/E oranları ile de doğrulanmıştır. Yüksek sıcaklık koşullarında ise M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin sürtünme katsayılarında oda sıcaklığındakine benzer değerler elde edilmiştir. Inconel 718 filmi üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerde ise 0,25 seviyelerine ulaşılmıştır. Çok katmanlı filmlerin yüksek sıcaklık aşınma koşullarındaki aşınma

dirençlerinin oda sıcaklığı koşullarındaki aşınma dirençlerine göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür. M2 20K filminin oda sıcaklığı koşullarındaki aşınma hızı $4,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ iken yüksek sıcaklık koşullarında $2,1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ olarak hesaplandı. Inc 20K filminin aşınma hızları ise oda sıcaklığında $1,96 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$, yüksek sıcaklıkta ise $2,4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ olarak hesaplandı.

- Bal peteği desenli filmlerin COF değerleri oda sıcaklığı koşullarında çok katmanlı filmlerin COF değerlerine göre daha yüksek seviyelere ulaşmıştır. R1-M2 filminin COF değeri 0,54 iken R1-Inc filminin ise 0,56'dır. Aynı şekilde çok katmanlı filmlere göre aşınma hızlarının da yüksek (10^{-4} seviyelerinde) olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklık koşullarında ise bal peteği yapısına sahip filmlerin aşınma dirençleri önemli derecede artarken COF değerleri de yaklaşık 2 kat azalmıştır. Sonuç olarak bal peteği yapısına sahip filmlerin yüksek sıcaklıklarda daha üstün aşınma performansı sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca taban malzemeler için yapılan tribolojik testlerin sonuçları da göz önünde bulundurulduğunda, TiNi/MAX kompakt kaplamaların aşınma direncinin artırılmasında önemli fayda sağladığı görülmüştür.
- TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin adezyon özellikleri çizik testleri ile belirlenmiştir. Lc değerleri M2 10K, M2 16K, M2 20K, Inc 10K, Inc 16K ve Inc 20K için sırasıyla 45 N, 35 N ve 21 N, 35 N, 23 N ve 20 N olarak tespit edilmiştir. Çok katmanlı filmlerde artan katman sayısına bağlı olarak Lc değerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum katman sayısı arttıkça film içerisinde oluşan ayrım hatlarının sayısının artması sonucu toplam arayüzey geriliminin artmasından kaynaklanmıştır. M2 taban malzemeleri üzerine büyütülen filmlerin, Inconel 718 taban malzemeleri üzerine büyütülen filmlerden daha yüksek adezyona sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuç, TiNi/MAX filminin M2 taban malzemelerle daha uyumlu bir arayüz oluşturduğunu göstermiştir. Bal peteği desenine sahip filmlerde ise Lc değerlerinin 20 N seviyelerinde olduğu belirlenmiştir.
- TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin yorulma davranışları multi-pass çizik testleri ile belirlenmiştir. Multi-pass çizik izleri

değerlendirildiğinde çok katmanlı filmlerde artan katman sayısına bağlı olarak yorulma direncinin arttığı görülmüştür. Inconel 718 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlerin M2 üzerine büyütülen çok katmanlı filmlere göre oldukça iyi bir yorulma davranışı sergilediği belirlenmiştir. Bal peteği desenine sahip filmlerde ise R1-Inc filminin yapısının bozulduğu ve R1-M2 filminin bütünlüğünü koruduğu görülmüştür.

- TiNi/MAX çok katmanlı ve bal peteği desenine sahip filmlerin kendi kendini iyileştirme performansları yapılan ısı işlemler sonrasında araştırılmıştır. Ti_2AlN MAX fazı filmlerin kendi kendini iyileştirebilmesi için en uygun sıcaklık değeri $800^{\circ}C$ olarak belirlenmiştir. Çok katmanlı filmlerde, katman kalınlıkları azaldıkça Ti_2AlN -TiNi sistemi daha iyi bir uyum ortaya koymuş ve filmlerin iyileşme performansı artmıştır. Bal peteği filmlerde ise R1-M2 filmlerinde daha belirgin iyileşmelerin meydana geldiği tespit edilmiştir. Hasarlı bölgelerden alınan EDS sonuçlarına göre O, Ti ve Al elementlerinin varlığı filmlerde iyileşmenin yeni oluşan oksit bileşikleri (Al-O ve Ti-O) ile gerçekleştiğini kanıtlamıştır.

Yapılan bu çalışma kapsamında yeni bir üretim prosesi geliştirilerek tek katmanda ikili kaplama sistemleri geliştirilmiş ve koruyucu kaplamalar alanında yeni hibrit kaplamaların üretiminin mümkün olabileceği görülmüştür. Ayrıca aynı film bileşenlerinin çok katmanlı yapılarda üretimi de sağlanmıştır. Geliştirilen prosesler ve elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, bal peteği deseninin geometrik özelliklerinin mekanik ve tribolojik özellikler üzerindeki etkisi daha ayrıntılı bir şekilde araştırılabilir. Farklı geometrik parametrelerin kaplama performansı üzerindeki etkisi incelenebilir. Bal peteği desenine sahip kaplamaların özellikle yüksek sıcaklık ve aşınma koşullarında üstün performans sergilediği gözlemlenmiştir. Bu kaplamaların özellikle otomotiv, havacılık ve enerji sektörleri gibi alanlarda kullanım potansiyeli daha detaylı olarak araştırılabilir. Farklı katman sayıları ve katman kalınlıklarının TiNi/MAX çok katmanlı kaplamalarda mekanik, tribolojik ve kendi kendini onarma özellikleri açısından optimum seviyeleri belirlenerek kaplama performansı maksimize edilebilir. TiNi/MAX kaplamaların yorulma davranışlarının daha ayrıntılı olarak incelenmesi ve iyileştirme performanslarının optimize edilmesi önemlidir. Bu, kaplamaların dayanıklılığını artırarak servis ömrünü uzatabilir.

KAYNAKLAR

- Abdulkadhim, A., Baben, M., Takahashi, T., Schnabel, V., Hans, M., Polzer, C., Polcik, P. and Schneider, J. M. 2011. Crystallization kinetics of amorphous Cr₂AlC thin films. Surface and Coatings Technology, 206(4), 599-603.
- Abdullahoğlu, M. R. 2012. Mikro ölçekte elektrosprey sistemi üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, 135, İstanbul.
- Abdulmenova, E. V., Buyakova, S. P. and Kulkov, S. N. 2022. Electrochemical hydrogenation of Ti–Ni powder mechanochemically alloyed with titanium. Intermetallics, 151, 107739.
- Adams, T. M., Kirkpatrick, S. R., Wang, Z. and Siahmakoun, A. 2005. NiTi shape memory alloy thin films deposited by co-evaporation. Materials Letters, 59(10), 1161-1164.
- Adharapurapu, R. R., Jiang, F. and Vecchio, K. S. 2010. Aging effects on hardness and dynamic compressive behavior of Ti–55Ni (at.%) alloy. Materials Science and Engineering: A, 527(7-8), 1665-1676.
- Akkaya, A. 2013. Al_xGa_{1-x}N'a dayalı devre elemanı üretimi ve elektriksel karakterizasyonu. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, 231, Kayseri.
- Ali, M. A., Hossain, M. M., Uddin, M. M., Hossain, M. A., Islam, A. K. M. A. and Naqib, S. H. 2021. Physical properties of new MAX phase borides M₂SB (M= Zr, Hf and Nb) in comparison with conventional MAX phase carbides M₂SC (M= Zr, Hf and Nb): Comprehensive insights. Journal of Materials Research and Technology, 11, 1000-1018.
- Amini, S., Ni, C. and Barsoum, M. W. 2009. Processing, microstructural characterization and mechanical properties of a Ti₂AlC/nanocrystalline Mg-matrix composite. Composites Science and Technology, 69(3-4), 414-420.
- Antonucci, V. and Martone, A. (2021). Phenomenology of shape memory alloys. In Shape memory alloy engineering, Butterworth-Heinemann, 115-139, New York.
- Arnell, R. D. and Kelly, P. J. 1999. Recent advances in magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology, 112(1-3), 170-176.
- Arnoldussen, T. C. and Nunnelley, L. L. 1992. Noise in digital magnetic recording. World Scientific, 275, London.
- Atasoy, A., Saka, E. ve Koşar, A. 2018. Ti₃SiC₂ MAX fazının elementel toz kullanılarak sentezi. Engineering Sciences, 13(3), 156-166.

- Bahador, A., Hamzah, E., Kondoh, K., ABUBAKAR, T. A., Yusof, F., Umeda, J. and Ibrahim, M. K. 2018. Microstructure and superelastic properties of free forged Ti–Ni shape-memory alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28(3), 502-514.
- Bain, A. S. 1963. Cracking and bulk movement in irradiated uranium oxide fuel elements. Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River, Ontario, Canada.
- Baran, Ö., Sukuroglu, E. E., Efeoglu, İ. and Totik, Y. 2016. The investigation of adhesion and fatigue properties of TiN/TaN multilayer coatings. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30(20), 2188-2200.
- Barsoum, M. W. 2000. The MN+1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in Solid State Chemistry*, 28(1-4), 201-281.
- Barsoum, M. W. and Radovic, M. 2011. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annual Review of Materials Research*, 41, 195-227.
- Behera, A., Rajak, D. K., Kolahchi, R., Scutaru, M. L. and Pruncu, C. I. 2020. Current global scenario of sputter deposited NiTi smart systems. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 14582-14598.
- Bidev, F., Baran, Ö., Arslan, E., Totik, Y. and Efeoğlu, İ. 2013. Adhesion and fatigue properties of Ti/TiB₂/MoS₂ graded-composite coatings deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 215, 266-271.
- Bignon, M., Bertrand, E., Rivera-Díaz-Del-Castillo, P. E. and Tancrét, F. 2021. Martensite formation in titanium alloys: Crystallographic and compositional effects. *Journal of Alloys and Compounds*, 872, 159636.
- Boynueyri, D. 2019. PVD yöntemi ile ince kaplanmış kesici takımların mikro ölçekli aşınma testi ile aşınma dayanımının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 114, Bartın.
- Knotek, O. 2001. Thermal spraying and detonation gun processes, In: *Handbook of Hard Coatings*. Bunshah, R. F. and Weissmantel, C. (eds.), Noyes Publications, 77-107, New Jersey.
- Cai, X., Gao, Y., Cai, F., Zhang, L. and Zhang, S. 2019. Effects of multi-layer structure on microstructure, wear and erosion performance of the Cr/CrN films on Ti alloy substrate. *Applied Surface Science*, 483, 661-669.
- Caliskan, H., Panjan, P. and Kurbanoglu, C. 2017. Hard coatings on cutting tools and surface finish. *Comprehensive Materials Finishing*, 3, 230-242.
- Campbell, S. A. 2001. The science and engineering of microelectronic fabrication second edition, Oxford University Press, 127-154, New York.

- Cansever, N. 2001. Manyetik alanda sıçratma yönteminde son gelişmeler. Mühendis ve Makine Dergisi, Mayıs, 496.
- Chen, C. H., and Wu, S. K. 2014. Martensitic transformation and pseudoelasticity of aged Ti50. 1Ni49. 7Si0. 2 shape memory ribbon. Materials Science and Engineering: A, 593, 85-91.
- Chen, W., Tang, J., Lin, X., Ai, Y. and Ye, N. 2020. Formation mechanism of high-purity Ti₂AlN powders under microwave sintering. Materials, 13(23), 5356.
- Chen, X., Du, Y. and Chung, Y. W. 2019. Commentary on using H/E and H³/E² as proxies for fracture toughness of hard coatings. Thin Solid Films, 688, 137265.
- Chen, X., Xi, Y., Meng, J., Pang, X. and Yang, H. 2016. Effects of substrate bias voltage on mechanical properties and tribological behaviors of RF sputtered multilayer TiN/CrAlN films. Journal of Alloys and Compounds, 665, 210-217.
- Cho, H., Kim, H. Y. and Miyazaki, S. 2005. Fabrication and characterization of Ti–Ni shape memory thin film using Ti/Ni multilayer technique. Science and Technology of Advanced Materials, 6(6), 678-683.
- Cho, H., and Miyazaki, S. 2009. TiNi multilayer thin films. Thin Film Shape Memory Alloys: Fundamentals and Device Applications, Cambridge University Press, 459, England.
- Chowdhury, P., Ren, G. and Sehitoglu, H. 2015. NiTi superelasticity via atomistic simulations, Philosophical Magazine Letters, 95(12), 574-586.
- Chu, C. L., Chung, J. C. and Chu, P. K. 2006. Effects of heat treatment on characteristics of porous Ni-rich NiTi SMA prepared by SHS technique. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16(1), 49-53.
- Chu, J. P., Lai, Y. W., Lin, T. N. and Wang, S. F. 2000. Deposition and characterization of TiNi-base thin films by sputtering. Materials Science and Engineering: A, 277(1-2), 11-17.
- Cakir, M., Cicek, H., Duran, S., Yilmaz, A. M., Gulten, G. and Efeoglu, I. 2024. The effect of different annealing temperatures on the mechanical and tribological properties of the Ti₂AlN MAX phase films. Surface Engineering, 40(2), 157-167.
- Cicek, H. and Efeoglu, I. 2016. Fatigue and adhesion properties of martensite and austenite phases of TiNi shape memory thin films deposited by magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology, 308, 174-181.
- Cicek, H., Akar, O. C. and Efeoglu, I. 2021. Structure and adhesion properties of TiNi/MoS₂ coatings. Ceramics International, 47(10), 14033-14040.
- Cicek, H., Akar, O. C. and Efeoglu, I. 2021. Tribological properties of TiNi/MoS₂ functional coatings. Journal of Materials Engineering and Performance, 30, 3632-3641.

- Cicek, H., Baran, O., Keles, A., Totik, Y. and Efeoglu, I. 2017. A comparative study of fatigue properties of TiVN and TiNbN thin films deposited on different substrates. *Surface and Coatings Technology*, 332, 296-303.
- Cicek, H., Efeoglu, I., Totik, Y., Ezirmik, K. V. and Arslan, E. 2015. A low temperature in-situ crystalline TiNi shape memory thin film deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 284, 90-93.
- Clemens, B. M., Kung, H. and Barnett, S. A. 1999. Structure and strength of multilayers. *Mrs Bulletin*, 24(2), 20-26.
- Concilio, A. and Lecce, L. 2021. Historical background and future perspectives. In *Shape Memory Alloy Engineering*, Butterworth-Heinemann, 3-52, New York.
- Cui, W., Cao, D. and Qin, G. 2015. Microstructure and wear resistance of Ti/TiN multilayer films deposited by magnetron sputtering. *Acta Metall Sin*, 51(12), 1531-1537.
- Çiçek, H. 2015. TiNi şekil hafızalı filmin sentezlenmesi, özelliklerinin araştırılması ve örnek bir mems uygulaması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 121, Erzurum.
- Çiçek, H. 2019. Structural and tribological characterization of amorphous and crystalline titanium-nickel coatings. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(6), 635-645.
- Danışman, M. 2011. Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilen Ni-Cr alaşımlarının gerinim ölçerlerde kullanımı ve uygulaması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 145, İstanbul.
- Demir, S. F. 2007. CrN kaplamalara antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla Ag ve AgPd katkılandırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, 66, İstanbul.
- Dye, D. 2015. Towards practical actuators. *Nature Materials*, 14(8), 760-761.
- Efeoglu, I. and Arnell, R. D. 2000. Multi-pass sub-critical load testing of titanium nitride coatings. *Thin Solid Films*, 377, 346-353.
- Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg, H. and Hultman, L. 2010. The Mn+1AX_n phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 518(8), 1851-1878.
- Engeberg, E.D., Dilibal, S., Vatani, M., Choi, J.W. and Lavery, J. 2015. Anthropomorphic finger antagonistically actuated by SMA plates. *Bioinspiration&Biomimetics*, 10(5), 056002.

- Farle, A. S., Kwakernaak, C., van der Zwaag, S. and Sloof, W. G. 2015. A conceptual study into the potential of Mn+ 1AXn-phase ceramics for self-healing of crack damage. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(1), 37-45.
- Farle, A., Boatemaa, L., Shen, L., Gövert, S., Kok, J. B. W., Bosch, M., Yoshioka S., van der Zwaag S. and Sloof, W. G. 2016. Demonstrating the self-healing behaviour of some selected ceramics under combustion chamber conditions. *Smart Materials and Structures*, 25(8), 084019.
- Figuerola, C. G., Jacobo, V. H., Cortés-Pérez, J. and Schouwenaars, R. 2020. Surface nanostructuring of a CuAlBe shape memory alloy produces a 10.3 ± 0.6 GPa nanohardness martensite microstructure. *Materials*, 13(24), 5702.
- Franssila, S. 2010. *Introduction to microfabrication*, John Wiley and Sons, 517, United Kingdom.
- Frodelius, J., Eklund, P., Beckers, M., Persson, P. Å., Högberg, H. and Hultman, L. 2010. Sputter deposition from a Ti₂AlC target: Process characterization and conditions for growth of Ti₂AlC. *Thin Solid Films*, 518(6), 1621-1626.
- Fu, Y. Q., Zhang, S., Wu, M. J., Huang, W. M., Du, H. J., Luo, J. K., Flewitt A. J. and Milne, W. I. 2006. On the lower thickness boundary of sputtered TiNi films for shape memory application. *Thin Solid Films*, 515(1), 80-86.
- Fu, Y. and Shearwood, C. 2004. Characterization of nanocrystalline TiNi powder. *Scripta Materialia*, 50(3), 319-323.
- Fu, Y., Du, H. and Zhang, S. 2003. Sputtering deposited TiNi films: relationship among processing, stress evolution and phase transformation behaviors. *Surface and Coatings Technology*, 167(2-3), 120-128.
- Fu, Y., Du, H., Huang, W., Zhang, S. and Hu, M. 2004. TiNi-based thin films in MEMS applications: a review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 112(2-3), 395-408.
- Gall, K., Tyber, J., Brice, V., Frick, C. P., Maier, H. J. and Morgan, N. 2005. Tensile deformation of NiTi wires. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 75(4), 810-823.
- George, J. 1992. *Preparation of thin films*. CRC Press, 132, New York.
- Gholami nejad, E., Farvizi, M. and Habibolahzadeh, A. 2022. Microstructure and tribological behavior of Ti₂AlN MAX phase synthesized through mechanical activation–spark plasma sintering method. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 31(6), 5050-5062.
- Laermer, F. and Urban, A. 2011. Through-silicon vias using Bosch DRIE process technology, In: *Ultra-thin Chip Technology and Applications*. Burghartz, J. (eds) Springer, 81-91, New York.

- Gopinath, S., Mathew, S. and Nair, P. R. 2020. Shape memory actuators, In: Actuators and Their Applications: Fundamentals, Principles, Materials and Emerging Technologies. Boddula, R. and Asiri, A. M. (eds), Scrivener Publishing, 139-158, New Jersey.
- Gröner, L., Kirste, L., Oeser, S., Fromm, A., Wirth, M., Meyer, F., Burmeister, F. and Eberl, C. 2018. Microstructural investigations of polycrystalline Ti₂AlN prepared by physical vapor deposition of Ti-AlN multilayers. *Surface and Coatings Technology*, 343, 166-171.
- Grummon, D. S., Hou, L., Zhao, Z. and Pence, T. J. 1995. Progress on sputter-deposited thermotractive titanium-nickel films. *Journal De Physique*, 5, 665-670.
- Haseeb, A. S. M. A., Celis, J. P. and Roos, J. R. 2003. Fretting wear of metallic multilayer films. *Thin Solid Films*, 444(1-2), 199-207.
- Heo, J. Y., Jeong, Y. K., Kang, M. C. and Busnaina, A. 2013. Machinability evaluation of hybrid Ti₂ ceramic composites with conductivity in micro electrical discharge drilling operation. *Journal of Powder Materials*, 20(4), 285-290.
- Hoffman, E. N., Vinson, D. W., Sindelar, R. L., Tallman, D. J., Kohse, G. and Barsoum, M. W. 2012. MAX phase carbides and nitrides: Properties for future nuclear power plant in-core applications and neutron transmutation analysis. *Nuclear Engineering and Design*, 244, 17-24.
- Hsu, T. R. 2008. *Mems and Microsystems: Design, Manufacture, And Nanoscale Engineering*. John Wiley and Sons, 549, New Jersey.
- Hutchinson, J. W., Thouless, M. D. and Liniger, E. G. 1992. Growth and configurational stability of circular, buckling-driven film delaminations. *Acta metallurgica et materialia*, 40(2), 295-308.
- Ibrahim, M. K., Hamzah, E., Saud, S. N. and Nazim, E. M. 2018. Powder metallurgy fabrication of porous 51 (at.%) Ni–Ti shape memory alloys for biomedical applications. *Shape Memory and Superelasticity*, 4, 327-336.
- Ishida, A. and Sato, M. 2003. Thickness effect on shape memory behavior of Ti-50.0 at.% Ni thin film. *Acta Materialia*, 51(18), 5571-5578.
- Jani, J. M., Leary, M., Subic, A. and Gibson, M. A. 2014. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design* (1980-2015), 56, 1078-1113.
- Jin, X., Gao, L., Wang, H. and Liu, E. 2016. Characterization and tribocorrosion behavior of sputtered NiTi coatings. *International Journal of Materials Research*, 107(2), 114-122.
- Jun, L., Zheng, Z. X. Ding, H. F. and Jin, Z. H. 2004. Preliminary study of the crack healing and strength recovery of Al₂O₃-matrix composites. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 27(2), 89-97.

- Karimzadeh, M., Aboutalebi, M. R., Salehi, M. T., Abbasi, S. M. and Morakabati, M. 2016. Adjustment of aging temperature for reaching superelasticity in highly Ni-rich Ti-51.5 Ni NiTi shape memory alloy. *Materials and Manufacturing Processes*, 31(8), 1014-1021.
- Kelly, P. J. and Arnell, R. D. 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159-172.
- Khadem, M., Penkov, O. V., Yang, H. K. and Kim, D. E. 2017. Tribology of multilayer coatings for wear reduction: A review. *Friction*, 5, 248-262.
- Kishi, Y., Ikenaga, N., Sakudo, N. and Yajima, Z. 2013. Shape memory behavior of TiNi alloy films sputter-deposited on polyimide substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 210-214.
- Kök, M., Dağdelen, F., Aydoğdu, A. and Aydoğdu, Y. 2016. The Change of Transformation Temperature on NiTi Shape Memory Alloy by Pressure and Thermal Ageing, In *Journal of Physics: Conference Series*, 30 April-3May, IOP Publishing, Vol 667, Antalya, Turkey.
- Krella, A. and Marchewicz, A. 2022. Effect of the reversal of the layer thickness ratio in the CrN/CrCN multilayer coating on cavitation-induced degradation. *Tribology International*, 168, 107432.
- Kumar, P. R. and Lagoudas, D. C. 2008. Introduction to shape memory alloys, In: *Shape Memory Alloys*. Lagoudas, D. C. (eds), Springer, 1-51, New York.
- Lange, C., Barsoum, M. W. and Schaaf, P. 2007. Towards the synthesis of MAX-phase functional coatings by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 254(4), 1232-1235.
- Lee, K. S., Ahn, H., Lee, G. W. and Sloof, W. G. 2023. Self-healing of indentation damage in Ti₂AlC MAX phase ceramics. *Materials Letters*, 334, 133683.
- Levinson, H. J. 2005. *Principles of Litography: Second Edition*, International Society for Optical Engineering, 315, Washington.
- Li, S., Song, G., Kwakernaak, K., van der Zwaag, S. and Sloof, W. G. 2012. Multiple crack healing of a Ti₂AlC ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(8), 1813-1820.
- Li, S., Xiao, L., Song, G., Wu, X., Sloof, W. G. and van der Zwaag, S. 2013. Oxidation and crack healing behavior of a fine-grained Cr₂AlC ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(3), 892-899.
- Li, X., Badie, S., Gonzalez-Julian, J., Schwaiger, R. and Malzbender, J. 2022. Abrasive behavior of M₂AlX MAX phase materials and its relation to the brittleness index. *Ceramics International*, 48(13), 19501-19506.

- Li, Y., Zhao, G., Qi, H., Li, M., Zheng, Y., Qian, Y. and Sheng, L. 2018. Preparation of single-phase Ti₂AlN coating by magnetron sputtering with cost-efficient hot-pressed Ti-Al-N targets. *Ceramics International*, 44(14), 17530-17534.
- Lin, Z. J., Zhuo, M. J., Li, M. S., Wang, J. Y. and Zhou, Y. C. 2007. Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti₂AlN ceramic. *Scripta Materialia*, 56(12), 1115-1118.
- Lin, Z. J., Zhuo, M. J., Li, M. S., Wang, J. Y. and Zhou, Y. C. 2007. Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti₂AlN ceramic. *Scripta Materialia*, 56(12), 1115-1118.
- Liu, B., Wang, J. Y., Zhang, J., Wang, J. M., Li, F. Z. and Zhou, Y. C. 2009. Theoretical investigation of A-element atom diffusion in Ti₂AC (A= Sn, Ga, Cd, In, and Pb). *Applied Physics Letters*, 94(18).
- Liu, E., Bao, M., Yuan, G., Xiao, G., Jin, T., Li, Z. and Shu, X. 2015. Characteristics of TiNi thin films deposited by magnetron sputtering system with optical emission spectroscopy monitor. *Surface Review and Letters*, 22(05), 1550063.
- Liu, Y., Yu, S., Shi, Q., Ge, X. and Wang, W. 2022. Multilayer coatings for tribology: A mini review. *Nanomaterials*, 12(9), 1388.
- Ma, J., Li, F., Cheng, J., Fu, L., Qiao, Z., Liu, W. and Yang, J. 2013. Tribological behavior of Ti₃AlC₂ against SiC at ambient and elevated temperatures. *Tribology Letters*, 50, 323-330.
- Macqueron, J. L., Morin, M., Guenin, G., Planes, A., Elgueta, J. and Castan, T. 1991. Atomic ordering and martensitic transition in a Cu-Zn-Al shape memory alloy. *Le Journal de Physique IV*, 1(4), 259-263.
- Madou, M. J. 2018. *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*. CRC Press, 722, New York.
- Magnuson, M. and Mattesini, M. 2017. Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory. *Thin Solid Films*, 621, 108-130.
- Mattox, D. M. 1998. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Noyes Publications, 535, New Jersey.
- May, G. S. and Sponos, C. J. 2006. *Fundamentals of Semiconductor Manufacturing and Process Control*, Wiley Interscience, 462, New Jersey.
- Mayrhofer, P. H., Kunc, F., Musil, J. and Mitterer, C. 2002. A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings. *Thin solid films*, 415(1-2), 151-159.

- Miyazaki, S., Fu, Y. Q. and Huang, W. M. 2009. Thin film shape memory alloys: fundamentals and device applications. Cambridge University Press, 459, New York.
- Motahari, S. A. and Ghassemieh, M. 2007. Multilinear one-dimensional shape memory material model for use in structural engineering applications. Engineering Structures, 29(6), 904-913.
- Movchan, B. A. 1969. Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide. Phys. Met. Metallogr., 28(4), 83-90.
- Nam, K. W. 2013. Effect of crack healing of SiC according to times of SiO₂ colloid coating. Journal of Powder Technology, 2013(1), 695895.
- Namaz, T., Inoue, S., Hashizume, A. and Koterazawa, K. 2006. Thermomechanical behavior of Ti-Ni shape memory alloy films deposited by DC magnetron sputtering. Vacuum, 80(7), 726-731.
- Ohring, M. 2002. Materials Science of Thin Films–Deposition & Structure, Academic Press, 793, San Diego.
- Org as, L. and Favier, D. 1998. Stress-induced martensitic transformation of a NiTi alloy in isothermal shear, tension and compression. Acta Materialia, 46(15), 5579-5591.
- Otsuka, K. and Kakeshita, T. 2002. Science and technology of shape-memory alloys. New developments. Mrs Bulletin, 27(2), 91-100.
- Otsuka, K. and Ren, X. 2005. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. Progress in materials science, 50(5), 511-678.
-   lander, A. 1932. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. Journal of the American Chemical Society, 54(10), 3819-3833.
-   zdo an, Z. 2014. Polisilisyum tabaka üzerine fotolitografi yöntemi ile 0,3  m şekillendirme prosesinin optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, 125, İstanbul.
-   zkul, İ., Canbay, C. A. ve Kalay, E. 2020. Farklı yaşlandırma parametreleri ile Ni-Ti  ekil hafızalı alaşımda meydana gelen yapısal ve kinetik parametrelerin analizi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 32(2), 7-19.
- Palmquist, J. P., Li, S., Persson, P.  ., Emmerlich, J., Wilhelmsson, O., Högberg, H., Katsnelson, M. I., Johansson, B., Ahuja, R., Eriksson, O., Hultman, L. and Jansson, U. 2004. M_{n+1}A_nX_n phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations. Physical Review B, 70(16), 165401.

- Pan, G., Cao, Z., Wei, M., Shi, J., Xu, L. and Meng, X. 2014. Thickness and grain size dependence of B2–R martensitic transformation behaviors in nanoscale TiNi films. *Materials Letters*, 130, 285-288.
- Panda, P., Mantry, S., Mohapatra, S., Singh, S. K. and Satapathy, A. 2014. A study on erosive wear analysis of glass fiber–epoxy–AlN hybrid composites. *Journal of Composite Materials*, 48(1), 107-118.
- Petrovic, J. J. and Jacobson, L. A. 1976. Controlled surface flaws in hot-pressed SiC. *Journal of the American Ceramic Society*, 59(1-2), 34-37.
- Qader, I. N., Mediha, K. Ö. K., Dagdelen, F. and Aydoğdu, Y. 2019. A review of smart materials: researches and applications. *El-Cezeri*, 6(3), 755-788.
- Quay, R. 2008. *Gallium Nitride Electronics*, Springer, 471, Heidelberg.
- Quispe, R., Torres, C., Eggert, L., Ccama, G. A., Kurniawan, M., Hopfeld, M., Zárate, J. L., Camargo, M. K., Rosenkranz, A., Acosta, J. A., Bund, A., Schaaf, P. and Grieseler, R. 2022. Tribological and mechanical performance of Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ thin films. *Advanced Engineering Materials*, 24(10), 2200188.
- Rackl, T. 2020. Increasing the chemical diversity of MAX phases, PhD Thesis, München, Ludwig-Maximilians-Universität, 121, Germany.
- Radovic, M. and Barsoum, M. W. 2013. MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics. *American Ceramics Society Bulletin*, 92(3), 20-27.
- Reddy, B. N. K. and Udayashankar, N. K. 2017. Influence of annealing temperature on the structural, morphological, mechanical and surface properties of near equiatomic NiTi thin films. *Vacuum*, 142, 186-196.
- Roy, J., Chandra, S., Das, S. and Maitra, S. 2014. Oxidation behaviour of silicon carbide- a review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 38(1), 29-39.
- Saburi, T., Wayman, C. M., Takata, K. and Nenno, S. 1980. The shape memory mechanism in 18R martensitic alloys. *Acta Metallurgica*, 28(1), 15-32.
- Saebnoori, E., Shahrabi, T., Sanjabi, S., Ghaffari, M. and Barber, Z. H. 2015. Surface characteristics and electrochemical behaviour of sputter-deposited NiTi thin film. *Philosophical Magazine*, 95(15), 1696-1716.
- Saedi, S., Turabi, A. S., Andani, M. T., Haberland, C., Karaca, H. and Elahinia, M. 2016. The influence of heat treatment on the thermomechanical response of Ni-rich NiTi alloys manufactured by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*, 677, 204-210.
- Salvo, C., Chicardi, E., Poyato, R., García-Garrido, C., Jiménez, J. A., López-Pernía, C., Tobosque P. and Mangalaraja, R. V. 2021. Synthesis and characterization of a nearly single bulk Ti₂AlN max phase obtained from Ti/AlN powder mixture through spark plasma sintering. *Materials*, 14(9), 2217.

- Sanjabi, S., Sadrnezhaad, S. K., Yates, K. A. and Barber, Z. H. 2005. Growth and characterization of Ti_xNi_{1-x} shape memory thin films using simultaneous sputter deposition from separate elemental targets. *Thin Solid Films*, 491(1-2), 190-196.
- Savaş, S. 2020. Manyetik alanda sıçratma metodu ile üretilen TiAlN kaplamaların yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 170, Kayseri.
- Sharma, S. K. and Mohan, S. 2013. Influence of annealing on structural, morphological, compositional and surface properties of magnetron sputtered nickel–titanium thin films. *Applied surface science*, 282, 492-498.
- Shaw, J. A. and Kyriakides, S. 1997. On the nucleation and propagation of phase transformation fronts in a NiTi alloy. *Acta Materialia*, 45(2), 683-700.
- Shaw, J.A., Churchill, C.B. and Iadicola, M.A. 2008. Tips and tricks for characterizing shape memory alloy wire: Part 1-Differential scanning calorimetry and basic phenomena. *Experimental Techniques*, 32, 55-62.
- Sheng, L., Xiao, Y., Jiao, C., Du, B., Li, Y., Wu, Z. and Shao, L. (2021). Influence of layer number on microstructure, mechanical properties and wear behavior of the TiN/Ti multilayer coatings fabricated by high-power magnetron sputtering deposition. *Journal of Manufacturing Processes*, 70, 529-542.
- Smallman, R. E. and Ngan, A. H. W. 2011. *Physical Metallurgy and Advanced Materials*, Seventh Edition, Butterworth Heinemann, 672, New York.
- Song, G. M. 2012. Self-healing of MAX phase ceramics for high temperature applications: evidence from Ti_3AlC_2 . *Advances in Science and Technology of $Mn+1AX_n$ Phases*, Woodhead Publishing, 271–288, United Kingdom.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S. 2012. İnce film üretim teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi, 28(5), 389-404.
- Sun, L., Huang, W. M., Ding, Z., Zhao, Y., Wang, C. C., Purnawali, H. and Tang, C. 2012. Stimulus-responsive shape memory materials: a review. *Materials & Design*, 33, 577-640.
- Surbled, P., Clerc, C., Le Pioufle, B., Ataka, M. and Fujita, H. 2001. Effect of the composition and thermal annealing on the transformation temperatures of sputtered TiNi shape memory alloy thin films. *Thin Solid Films*, 401(1-2), 52-59.
- Swain, B., Mallick, P., Bhuyan, S. K., Mohapatra, S. S., Mishra, S. C. and Behera, A. 2020. Mechanical properties of NiTi plasma spray coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, 29(4), 741-755.
- Tabib-Azar, M., Sutapun, B. and Huff, M. 1999. Applications of TiNi thin film shape memory alloys in micro-opto-electro-mechanical systems. *Sensors and Actuators A: Physical*, 77(1), 34-38.

- Tan, L., Dodd, R. A. and Crone, W. C. 2003. Corrosion and wear-corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation. *Biomaterials*, 24(22), 3931-3939.
- Tanaka, Y., Himuro, Y., Kainuma, R., Sutou, Y., Omori, T. and Ishida, K. 2010. Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity. *Science*, 327(5972), 1488-1490.
- Tavangarian, F., Hui, D. and Li, G. 2018. Crack-healing in ceramics. *Composites Part B: Engineering*, 144, 56-87.
- Teer. 1991. Teer US Patent, Teer Coatings Ltd, 290 Hartlebury Trading Estate, Hartlebury, Worcestershire DY10 4JB, UK. *Journal*, (Issue).
- Telli, S. M. 2004. Manyetik alanda sıçratma yöntemi ile üretilen NiTi hafızalı alaşım filmlerin karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 87, İstanbul.
- Thangavel, E., Dhandapani, V. S., Dharmalingam, K., Marimuthu, M., Veerapandian, M., Arumugam, M. K., Kim, S., Kim, B., Ramasundaram S. and Kim, D. E. 2019. RF magnetron sputtering mediated NiTi/Ag coating on Ti-alloy substrate with enhanced biocompatibility and durability. *Materials Science and Engineering: C*, 99, 304-314.
- Thornton, J. A. 1977. High rate thick film growth. *Annual Review of Materials Science*, 7, 239-260.
- Türküz, M. C. 2005. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yapılan zirkonyum nitrid ince film kaplamanın kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 290, İstanbul.
- Uchil, J., Fernandes, F. B. and Mahesh, K. K. 2007. X-ray diffraction study of the phase transformations in NiTi shape memory alloy. *Materials Characterization*, 58(3), 243-248.
- Ud Din, M. F., Yang, C., Tang, Y., Tian, Y., Luo, Y., Wu, Y. and Que, W. 2019. Efficient and cost-effective method to synthesize highly purified Ti₄AlN₃ and Ti₂AlN. *Journal of Advanced Dielectrics*, 9(01), 1950008.
- Varadan V.K. and Varadan V.V. 2000. Microsensors microelectromechanical systems (MEMS), and electronics for smart structures and systems, *Smart Materials and Structures*, 9(6), 953-972.
- Wan, D. and Komvopoulos, K. 2005. Thickness effect on thermally induced phase transformations in sputtered titanium-nickel shape-memory films. *Journal of Materials Research*, 20(6), 1606-1612.

- Wang, D., Sun, D., Han, X., Wang, Q. and Zhang, N. 2018. Investigation on tribological behavior of Ti₂AlN/TiAl composite at room and elevated temperature. *Tribology Letters*, 66, 1-13.
- Wang, F., He, N., Li, H., Ji, L., Liu, X., Ye, Y., Zhou, H. and Chen, J. 2018. Mechanical and tribological properties of Cr/Cr₂O₃ multilayer films. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 232(10), 1195-1202.
- Wang, J. and Stevens, R. 1988. Modification of indentation cracks in TZP ceramics by thermal treatment. *Journal of materials science letters*, 7, 560-562.
- Wang, T., Chen, Z., Wang, G., Wang, L. and Zhang, G. 2018. Microstructure evolution of polycrystalline Ti₂AlN MAX phase film during post-deposition annealing. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(15), 4892-4898.
- Wang, X., Rein, M. and Vlassak, J. J. 2008. Crystallization kinetics of amorphous equiatomic NiTi thin films: Effect of film thickness. *Journal of Applied Physics*, 103(2).
- Wang, Z. G., Zu, X. T. and Fu, Y. Q. 2005. Study of incomplete transformations of near equiatomic TiNi shape memory alloys by DSC methods. *Materials Science and Engineering: A*, 390(1-2), 400-403.
- Wang, Z. X., He, Z. Y., Wang, Y. Q., Liu, X. P. and Tang, B. 2011. Study on tribological performance of the TiNi modified layer on the surface of the Ti6Al4V alloy. In *Materials Science Forum*, 687, 759-764.
- Wang, Z., Liu, J., Wang, L., Li, X., Ke, P. and Wang, A. 2017. Dense and high-stability Ti₂AlN MAX phase coatings prepared by the combined cathodic arc/sputter technique. *Applied Surface Science*, 396, 1435-1442.
- Wang, Z., Sun, J., Xu, B., Liu, Y., Ke, P. and Wang, A. 2020. Reducing the self-healing temperature of Ti₂AlC MAX phase coating by substituting Al with Sn. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(1), 197-201.
- Wei, N., Han, X., Zhang, X., Cao, Y., Guo, C., Lu, Z., and Jiang, F. 2016. Characterization and properties of intermetallic Al₃Ti alloy synthesized by reactive foil sintering in vacuum. *Journal of Materials Research*, 31(17), 2706-2713.
- Wilhelmsson, O., Palmquist, J. P., Lewin, E., Emmerlich, J., Eklund, P., Persson, P. O. Å., Högberg H., Li, S., Ahuja, R., Eriksson, O., Hultman, L. and Jansson, U. 2006. Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti–Al–C system by DC magnetron sputtering. *Journal of crystal growth*, 291(1), 290-300.
- Wood, R. J. K. and Wharton, J. A. 2011. Coatings for tribocorrosion protection, In: *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings*, Woodhead Publishing, 296-333, United Kingdom.

- Wu M.H. and Schetky L.M. 2000. Industrial applications for shape memory alloys, In: International conference on shape memory and superelastic Technologies, April, Pacific Grove, 171–182, California, USA.
- Wuhrer, R. and Yeung, W. Y. 2003. Effect of target–substrate working distance on magnetron sputter deposition of nanostructured titanium aluminium nitride coatings. *Scripta Materialia*, 49(3), 199-205.
- Yamauchi, K., Ohkata, I., Tsuchiya, K. and Miyazaki, S. 2011. Shape memory and superelastic alloys. Woodhead Publishing, 232, United Kingdom.
- Yang, Y., Keuneecke, M., Stein, C., Gao, L. J., Gong, J., Jiang, X., Bewilogua K. and Sun, C. 2012. Formation of Ti₂AlN phase after post-heat treatment of Ti–Al–N films deposited by pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 206(10), 2661-2666.
- Zamulaeva, E. I., Levashov, E. A., Skryleva, E. A., Sviridova, T. A. and Kiryukhantsev-Korneev, P. V. 2016. Conditions for formation of MAX phase Cr₂AlC in electrosputter coatings deposited onto titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 298, 15-23.
- Zhang, C. and Farhat, Z. N. 2009. Sliding wear of superelastic TiNi alloy. *Wear*, 267(1-4), 394-400.
- Zhang, C., Lu, X., Wang, C., Sui, X., Wang, Y., Zhou, H. and Hao, J. 2022. Tailoring the microstructure, mechanical and tribocorrosion performance of (CrNbTiAlV) *N_x* high-entropy nitride films by controlling nitrogen flow. *Journal of Materials Science & Technology*, 107, 172-182.
- Zhang, D. T., Bao, G. U. O., Tong, Y. X., Bing, T. I. A. N., Li, L., Zheng, Y. F., Gunderov D. V. and Valiev, R. Z. 2016. Effect of annealing temperature on martensitic transformation of Ti_{49.2}Ni_{50.8} alloy processed by equal channel angular pressing. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26(2), 448-455.
- Zhang, S., Kohlbrecher, J., Tichelaar, F. D., Langelaan, G., Brück, E., Van Der Zwaag, S. and Van Dijk, N. H. 2013. Defect-induced Au precipitation in Fe–Au and Fe–Au–B–N alloys studied by in situ small-angle neutron scattering. *Acta Materialia*, 61(18), 7009-7019.
- Zhang, S., Zhang, X., Shi, X., Zhou, F., Wang, R. and Li, X. 2020. Facile fabrication of ultrafine nickel-iridium alloy nanoparticles/graphene hybrid with enhanced mass activity and stability for overall water splitting. *Journal of Energy Chemistry*, 49, 166-173.
- Zhang, T. F., Wang, Q. M., Lee, J., Ke, P., Nowak, R. and Kim, K. H. 2012. Nanocrystalline thin films synthesized from a Ti₂AlN compound target by high power impulse magnetron sputtering technique. *Surface and Coatings Technology*, 212, 199-206.

- Zhang, W., Zhang, X., Yang, D. and Xue, Q. 1996. Sliding wear study of ion-beam mixing Ni Mo multilayer films on steel. *Wear*, 197(1-2), 228-232.
- Zhang, Z., Jin, H., Chai, J., Pan, J., Seng, H. L., Goh, G. T. W., Wong, L. M., Sullivan M. B. and Wang, S. J. 2016. Temperature-dependent microstructural evolution of Ti₂AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 368, 88-96.
- Zhecheva, A., Sha, W., Malinov, S., and Long, A. 2005. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface and Coatings technology*, 200(7), 2192-2207.
- Zhu, Y., Zhou, A., Ji, Y., Jia, J., Wang, L., Wu, B. and Zan, Q. 2015. Tribological properties of Ti₃SiC₂ coupled with different counterfaces. *Ceramics International*, 41(5), 6950-6955.

