



**YÜKSEK ENTROPİLİ TiAlVN_i-(N) KAPLAMALARIN
ÜRETİLMESİ, YAPISAL, MEKANİK, TRİBOLOJİK VE
KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ahmet Melik YILMAZ

Doktora Tezi

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK

2025

Her hakkı saklıdır.



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

**YÜKSEK ENTROPİLİ TiAlVN_i-(N) KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ,
YAPISAL, MEKANİK, TRİBOLOJİK VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Ahmet Melik YILMAZ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK

Ana Bilim Dalı: Makine Mühendisliği

Erzurum

2025

Her hakkı saklıdır

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

**YÜKSEK ENTROPİLİ TiAlVN_i-(N) KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ,
YAPISAL, MEKANİK, TRIBOLOJİK VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK danışmanlığında, Ahmet Melik YILMAZ tarafından hazırlanan bu çalışma 22 / 09 / 2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda doktora tezi olarak **oy birliği ile (5/5)** kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. Ferhat BÜLBÜL	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. Fatih YILDIZ	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. İlhan ÇELİK	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK	İmza	:

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Doç. Dr. Bünyamin ÖZGERİŞ
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 2023032 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

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

22 / 09 / 2025

Ahmet Melik YILMAZ

ÖZET

DOKTORA TEZİ

YÜKSEK ENTROPİLİ TiAlVN_i-(N) KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ, YAPISAL, MEKANİK, TRIBOLOJİK VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ahmet Melik YILMAZ

Erzurum Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK

Yüksek entropili alaşımlar (YEA) ya da çok bileşenli alaşımlar olarak bilinen yeni nesil alaşımlar, özgün bileşimleri, mikro yapısal özellikleri ve ayarlanabilir nitelikleri sayesinde son yıllarda yoğun ilgi görmektedir. Bu tez çalışması kapsamında kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma yöntemiyle Taguchi L₉ (3³) deney tasarımı kullanılarak TiAlVN_i-(N) yüksek entropi alaşımlı filmler üretilmiştir. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin yapısal, mekanik, tribolojik, adezyon ve korozyon özellikleri araştırılmıştır. Üretilen TiAlVN_i-(N) filmlerin kimyasal bileşimleri %8,3-30,1 arasında olduğu belirlenmiştir. TiAlVN_i-(N) filmlerin film yapısının yoğun ve homojen bir yapıda olduğu ayrıca film kalınlıklarının ise 1,538-1,971 µm arasında değiştiği belirlenmiştir. Üretilen TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin amorf yapıda olduğu belirlenmiş ve kristal yapıya dönüşümü için 850 °C'de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin XRD analizlerinde güçlü TiN ve VN fazları ve bunların yanında intermetalik fazların varlığına rastlanmıştır. XPS sonuçları filmlerde TiN ve VN fazlarının filmin yapısında olduğunu kanıtlamıştır. Isıtma işlemi sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmler en yüksek 27,6±1,4 GPa sertlik ve 438,1±30,7 GPa elastisite modülü değerleri ile yüksek mekanik özellikler sergilemiştir. Tribolojik test sonuçları, ısıtma işlemi sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin aşınma oranlarının 10⁻⁵-10⁻⁶ seviyelerinde olduğunu ve aşınmaya karşı yüksek direnç sağladığını göstermiştir. Bunun yanında ısıtma işlemi sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerde 89 N kritik yük değeri ile en yüksek seviyeye ulaşan adezyon değerleri ısıtma işleminin filmler üzerindeki olumlu etkisini ortaya koymuştur. Korozyon özellikleri incelendiğinde, ısıtma işlemi sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerde 0,248x10⁻⁶,mm.yr⁻¹ en düşük korozyon hızına ve 1.039.402 Ω.cm² en yüksek polarizasyon direnci değerlerine ulaşılmıştır.

2025, 107 sayfa

Anahtar Kelimeler: Yüksek entropili alaşım, Magnetron sıçratma, Triboloji, Adezyon, Korozyon

ABSTRACT

Ph.D Thesis

PRODUCTION OF HIGH-ENTROPY TiAlVN_i-(N) COATINGS, INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURAL, MECHANICAL, TRIBOLOGICAL, AND CORROSION PROPERTIES

Ahmet Melik YILMAZ

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

Supervisor: Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK

High entropy alloys (HEA), also known as multi-component alloys, have attracted great attention in recent years due to their unique compositions, microstructural properties, and tunable characteristics. Within the scope of this thesis study, TiAlVN_i-(N) high entropy alloy films were produced by using the closed-field unbalanced magnetron sputtering method with the Taguchi L9 (3³) experimental design. The structural, mechanical, tribological, adhesion, and corrosion properties of TiAlVN_i-(N) HEA films were investigated. The chemical compositions of the produced TiAlVN_i-(N) films were determined to be in the range of 8.3–30.1%. It was also determined that the film structure of the TiAlVN_i-(N) films was dense and homogeneous, and the film thicknesses varied between 1.538–1.971 μm . The produced TiAlVN_i-(N) HEA films were found to be amorphous in structure, and heat treatment was applied at 850 °C for transformation into a crystalline structure. After heat treatment, strong TiN and VN phases and, in addition to these, the presence of intermetallic phases were observed in the XRD analyses of TiAlVN_i-(N) HEA films. XPS results confirmed that TiN and VN phases were present in the film structure. After heat treatment, TiAlVN_i-(N) HEA films exhibited high mechanical properties with the highest hardness value of 27.6 ± 1.4 GPa and an elastic modulus of 438.1 ± 30.7 GPa. Tribological test results showed that after heat treatment, the wear rates of TiAlVN_i-(N) HEA films were at the levels of 10^{-5} – 10^{-6} , providing high resistance to wear. In addition, the adhesion values of TiAlVN_i-(N) HEA films, which reached the highest level with a critical load value of 89 N after heat treatment, revealed the positive effect of heat treatment on the films. When the corrosion properties were examined, after heat treatment, TiAlVN_i-(N) HEA films reached the lowest corrosion rate of 0.248×10^{-6} mm.yr⁻¹ and the highest polarization resistance value of 1,039,402 $\Omega\text{.cm}^2$.

2025, 107 pages

Keywords: High entropy alloy, Magnetron sputtering, Tribology, Adhesion, Corrosion

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince ve tez çalışmamın yürütülmesinde değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her aşamada desteğini ve anlayışını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Hikmet ÇİÇEK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel ve teorik çalışmalarımın yürütülmesinde, analiz süreçlerinde bana sürekli destek olan, bilgi ve deneyimlerini paylaşarak laboratuvar çalışmalarım da yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na ve Dr. Öğr. Üyesi Gökhan GÜLTEN'e teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım da desteğini ve yardımlarını esirgemeyen her daim yanımda olan Dr. Öğr. Üyesi Semih DURAN'a, Dr. Öğr. Üyesi Tefvik Oğuzhan ERGÜDER'e, Doç. Dr. Taha Çağrı ŞENOCAK'a, Dr. Öğr. Üyesi Taha Alper YILMAZ'a ve her zaman yanımda olan dostlarıma teşekkür ederim. Tez çalışmamın gelişmesinde ve tamamlanmasında deneyimlerinden faydalandığım Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof. Dr. Fatih YILDIZ'a ve Prof. Dr. İlhan ÇELİK'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca hiçbir zaman destekleri esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Tez çalışmamda 2023032 numaralı hibe ile destekleyen Erzurum Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine, 100/2000 doktora bursu ile destek sağlayan Yüksek Öğretim Kurumu'na (YÖK), 221M429 numaralı 1001 projesi ve 20AG048 numaralı 1004 projesi ile de burs desteği sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Ahmet Melik YILMAZ
Eylül 2025

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Kuramsal Temeller.....	3
1.1.1. Yüksek Entropili Alaşımlar.....	3
1.2. Yüksek Entropili Alaşımlarda Dört Ana Etki	9
1.2.1. Yüksek Entropi Etkisi	9
1.2.2. Yavaş Difüzyon Etkisi	12
1.2.3. Kafes Bozulma Etkisi.....	12
1.2.4. Kokteyl Etkisi	14
1.3. Yüzey Mühendisliği	16
1.4. İnce Film Kaplama Teknikleri	19
1.5. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniği.....	25
1.5.1. Magnetron Sıçratma	26
1.6. Taguchi Yöntemi.....	32
2. KAYNAK ÖZETLERİ	35
3. MATERYAL ve YÖNTEM	43
3.1. Materyal	43
3.2. Kaplama Prosesi.....	43
3.3. Isıl İşlem.....	45
3.4. Yapısal Analizler.....	46
3.5. Mekanik Özellikler.....	48
3.6. Tribolojik Özellikler.....	48
3.7. Adezyon (Yapışma) Özellikleri	50
3.8. Korozyon Özellikleri.....	51
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	52

4.1. Yapısal Analizler.....	52
4.1.1. SEM ve EDS Analizleri	52
4.1.2. XRD Analizleri	55
4.1.3. XPS Analizleri	59
4.2. Mekanik Özellikler.....	63
4.3. Tribolojik Özellikler.....	65
4.4. Adezyon (Yapışma) Özellikleri	76
4.5. Korozyon Özellikleri.....	83
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	92
KAYNAKLAR	96



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

%	Yüzde
°	Derece
µm	Mikrometre
A	Akım birimi, Amper
°C	Santigrat
eV	Elektron volt
GPa	Giga Pascal
Lc	Kritik yük
N	Newton
nm	Nanometre
PDS	Potansiyodinamik polarizasyon
rpm	Devir/dakika
sccm	Bir dakikadaki standart gaz akış debisi
sn	Saniye

Kısaltmalar

EDS	Enerji dağılımlı spektroskopi
CFUBMS	Kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma
COF	Sürtünme katsayısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
XPS	X-Işını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını difraksiyon spektroskopisi
YEA	Yüksek entropili alaşım

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Faz diyagramının yeşil (köşelere yakın) ve beyaz (merkeze yakın) şematik üçlü ve dörtlü sistemler	4
Şekil 1.2. Entropi düzeyine göre alaşım sınıflandırması	9
Şekil 1.3. Bir önceki yapıya bir element eklenmesiyle oluşturulan XRD desenleri.....	11
Şekil 1.4. HMK yapısındaki kafes bozulmalarını gösteren şematik diyagram; a) Cr atomlarından oluşan kusursuz kafes, b) Cr-V geleneksek alaşımında V ilavesiyle oluşan bozulmuş kafes, c) alaşımda bulunan farklı türdeki elementler nedeniyle meydana gelen şiddetli kafes bozulması.....	14
Şekil 1.5. Farklı x değerlerine sahip $Al_xCoCrCuFeNi$ alaşım sisteminin sertlik ve kafes sabitleri: A) $Al_xCoCrCuFeNi$ alaşımlarının sertliği, B) YMK fazının kafes sabiti, C) HMK fazının kafes sabiti.....	15
Şekil 1.6. Yüzey mühendisliği proseslerinin genel bir sınıflandırılması	17
Şekil 1.7. Yüzey kaplamada işlem adımları	17
Şekil 1.8. Film büyüme mekanizmalarının şematik gösterimi a) Ada tipi büyüme, b) Katman tipi büyüme ve c) Karma tipi büyüme (Suchikova et al. 2024).....	21
Şekil 1.9. İnce metal filmlerin yapı bölgesi diyagramları: (a) Buharlaştırılmış filmler için Movchan–Demchishin diyagramı. (b) Püskürtmeli filmler için Thornton diyagramı.....	23
Şekil 1.10. Magnetron sıçratma şematik çizim.....	27
Şekil 1.11. Dengelenmiş ve dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma	30
Şekil 1.12. Kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma tekniğinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.1. PVD (PLASMAG 550) sistemi (Teer Coating Ltd.).....	44
Şekil 3.2. Proterm ısıtma fırını.....	46
Şekil 3.3. GNR Explorer X-ışını difraksiyon cihazı	47
Şekil 3.4. Quanta FEG 250 SEM ve EDS cihazı	47
Şekil 3.5. Specs-Flex XPS cihazı.....	48
Şekil 3.6. Nano sertlik test cihazı.....	48
Şekil 3.7. Bruker-UMT marka tribometre cihazı.....	49
Şekil 3.8. Bruker Contour GT 3D optik profilometre cihazı	50
Şekil 3.9. Scratch çizik test cihazı	51
Şekil 3.10. Versastat3 Potansiyostat cihazı	51

Şekil 4.1. TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin SEM kesit görüntüleri	55
Şekil 4.2. TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin film kalınlığı ve ortalama S/N oranları	55
Şekil 4.3. D2 taban malzeme ve TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin XRD grafikleri.....	56
Şekil 4.4. TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin ısıtıl işlem sonrası XRD grafikleri.....	58
Şekil 4.5. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin Ti 2p XPS spektrumları.....	60
Şekil 4.6. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin Al 2p XPS spektrumları	61
Şekil 4.7. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin Ni 2p XPS spektrumları	61
Şekil 4.8. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin V 2p XPS spektrumları	62
Şekil 4.9. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin N 1s XPS spektrumları.....	62
Şekil 4.10. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin sertlikleri ve ortalama S/N oranları	64
Şekil 4.11. TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin sürtünme katsayısı grafikleri	66
Şekil 4.12. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin sürtünme katsayısı grafikleri	68
Şekil 4.13. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin sürtünme katsayıları ve ortalama S/N oranları	69
Şekil 4.14. TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin SEM ve 3D profilometre görüntüleri	71
Şekil 4.15. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin SEM ve 3D profilometre görüntüleri	74
Şekil 4.16. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) filmlerin aşınma oranları ve H/E değerleri.	75
Şekil 4.17. Isıl işlem sonrası YEA filmlerin aşınma oranları ve ortalama S/N oranları.	76
Şekil 4.18. TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin adezyon test sonuçları	79
Şekil 4.19. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin adezyon test sonuçları	82
Şekil 4.20. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin kritik yük değerleri ve ortalama S/N oranları	82
Şekil 4.21. Taban malzeme ve TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin açık devre potansiyeli eğrileri	84
Şekil 4.22. TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	85
Şekil 4.23. Taban malzeme ve ısıtıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin açık devre potansiyeli eğrileri.....	87
Şekil 4.24. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	89
Şekil 4.25. Isıl işlem sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmlerin korozyon görüntüleri.....	90

Şekil 4.26. Isıl işlem sonrası YEA filmlerin polarizasyon direnci oranları ve ortalama S/N oranları	91
--	----



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Eş atomlu alaşımlarda alaşım elementi sayısına bağlı olarak R'deki konfigürasyonel entropi değerleri (Yeh 2013).	8
Çizelge 3.1. D2 takım çeliği kimyasal bileşimi (Singh et al. 2015)	43
Çizelge 3.2. TiAlVNİ-(N) YEA filmlerinin üretiminde sabit parametreler.....	44
Çizelge 3.3. Biriktirme işleminde kullanılan parametre ve seviyeler	45
Çizelge 3.4. Biriktirme işleminde kullanılan Taguchi L9 (3 ³) deney tasarımı	45
Çizelge 3.5. TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin ve ısıtıl işlem sonrası TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin adlandırılması.....	46
Çizelge 3.6. Aşınma parametreleri.....	49
Çizelge 4.1. TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin EDS analizleri	53
Çizelge 4.2. TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin ve ısıtıl işlem sonrası TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin sertlik ve elastisite modülü değerleri	64
Çizelge 4.3. TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin sürtünme katsayıları	66
Çizelge 4.4. Isıl işlem sonrası TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin sürtünme katsayıları	68
Çizelge 4.5. TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.....	86
Çizelge 4.6. Isıl işlem sonrası TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.....	90

1. GİRİŞ

Son dönemde, benzersiz bileşimleri, mikro yapıları ve ayarlanabilir özellikleriyle yüksek entropili alaşımlar (YEA'lar) giderek ilgi odağı haline gelmiştir. Çoklu temel elementli alaşımlar, çok bileşenli alaşımlar, eş molar alaşımlar ve eşit atomik oranlı alaşımlar gibi çeşitli adlandırılmaları bulunmaktadır (Zhang et al. 2014). Geleneksel olarak, alaşım tasarımı, üretimi ve seçimi büyük ölçüde tek element veya tek bileşik kavramıyla sınırlı kalmıştır. Bu yaklaşım, alaşımın bileşimindeki serbestlik derecesini daraltarak, özgün mikro yapı ve özelliklerin geliştirilmesini kısıtlamaktadır. Alaşımlar konusunda malzeme bilimi ve mühendisliğinin hala tam anlamıyla keşfedilmediğini söylemek daha doğru olur, çünkü bu geleneksel şemanın dışında kalan alaşımlar henüz yeterince incelenmemiştir. 1995'ten bu yana, bu sınırlamayı aşmak adına YEA'lar yepyeni bir alaşım konsepti olarak öne sürülmüş ve üzerinde yoğun bir şekilde araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Pratik uygulamalarda yaygın olarak yaklaşık 30 geleneksel alaşım türü kullanılmaktadır. Bu alaşımlar, genellikle demir, alüminyum veya titanyum esaslı alaşımlarda olduğu gibi tek bir ana element üzerine temellendirilmiştir (Wu et al. 2006b). YEA'ların üretiminde kullanılabilecek bileşim ve işlem kombinasyonlarının sayısız olması, her bir YEA'ların kendine özgü mikro yapısının ve özelliklerinin ayrı ayrı tanımlanıp anlaşılmasını gerektirdiğinden, bu alandaki araştırmaların potansiyeli gerçekten sınırsızdır. (Yeh 2013). 2004 yılına kadar, her bir elementin konsantrasyonu %5 ile %35 arasında olan en az beş ana elementten oluşan YEA'lar, geleneksel alaşımlarından farklı olarak bir veya iki ana elemente bağlı kalmadan ve baskın bir ana bileşen içermeden, artan karıştırma entropisi sayesinde olağanüstü özellikler sergileyerek yoğun ilgi çekmiş ve metalurji alanında büyüleyici yeni bir dönemin başlangıcını yapmıştır. Genellikle, YEA'ların sıvı veya rastgele katı çözelti halleri geleneksel alaşımlardakinden daha yüksek karıştırma entropilerine sahiptir ve entropinin etkisi daha fazla öne çıkmaktadır. Mevcut fiziksel metalurji bilgisi ve ikili/üçlü faz diyagramlarına dayanarak, çok elementli alaşımlar, birden fazla fazın ve çok sayıda metalik ara bileşiğin oluşumuna yol açabilmektedir. Bu durum, karmaşık ve kırılgan mikro yapılara neden olabilecek, analizi ve tasarımı oldukça zor olan alaşımlar üretme riskini taşımaktadır. Ayrıca, bu tür mikro yapıların sınırlı pratik uygulama potansiyeli olabilmektedir. Ancak, bu öngörülerin aksine, deneysel bulgular, yüksek karıştırma entropisinin bu alaşımlarda basit yapılara sahip katı çözelti fazlarının oluşumunu

kolaylaştırdığını ve böylece faz sayısını azalttığını göstermektedir. Yüksek entropinin sağladığı bu özellikler, bu alaşımların geliştirilmesi ve uygulanmasında kritik bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, bu alaşımlar "yüksek entropili alaşımlar" olarak adlandırılmıştır. Yüksek entropili alaşımlarda düzenli kristalin intermetalik fazlar yerine hacim merkezli kübik (HMK) veya yüzey merkezli kübik (YMK) gibi basit katı çözelti yapıları oluşmaktadır. Yüksek entropi etkisi, yavaş difüzyon, kokteyl etkisi ve belirgin kafes bozulması gibi özellikler sayesinde YEA'lar kendilerine has özellikleri vardır. Yüksek mukavemet ve sertlik, mükemmel aşınma direnci, iyi korozyon ve oksidasyon direnci, üstün yorulma dayanımı ve olağanüstü yüksek sıcaklık mukavemetine sahiptirler. Bu özelliklerin bazıları geleneksel alaşımlarda bulunmaz ve bu durum YEA'ları birçok farklı uygulama alanda cazip kılmaktadır. Ayrıca, bazı yüksek entropili alaşımların çökme olmaksızın yüksek sıcaklıklarda kararlı yapılar sergilediğinden dolayı uygulama yelpazesini daha da genişletmektedir (Tsai and Yeh 2014; Li et al. 2017b).

Yüksek entropili alaşımlar magnetron sıçratma, lazer kaplama, elektro kaplama ve termal püskürtme (Padamata et al. 2022), vakum ark ergitme, mekanik alaşımlama ve toz metalurjisi gibi çeşitli yöntemlerle üretilmektedir (Wu et al. 2006b). Magnetron sıçratma hem metal bazlı ve seramik bazlı YEA'ları hem de çok katmanlı kaplamaların biriktirilebilmesi açısından oldukça ilgi çekici bir kaplama tekniğidir (Li et al. 2019). Bu teknik, fiziksel ve kimyasal özellikleri ayarlanabilen nitrürlü veya karbürü filmelerinin biriktirilmesine olanak tanımaktadır. Magnetron sıçratma ile üretilen kaplamalar yüksek korozyon direnci, düşük difüzyon oranı ve yüksek sertlik özellikleriyle öne çıkmaktadır ve bu özellikleri sayesinde difüzyon bariyeri olarak kullanılmaya uygundur. Biriktirme parametreleri, YEA katmanının fiziksel özelliklerini, tane boyutunu ve mikro yapısını etkili bir şekilde kontrol edebilmektedir. Çarpan parçacıklarının bombardıman enerjisi, örneğin bias voltajı veya çalışma basıncı gibi parametreler aracılığıyla ayarlanabilmektedir ve bu ayarlar, morfoloji, yapı ve mikro yapı üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilmektedir. Ayrıca bu teknik, nitrojen (N_2), oksijen (O_2), metan (CH_4) veya asetilen (C_2H_2) gibi farklı reaktif gazların kullanımına da imkân sağlayarak oldukça esnek bir uygulama sunmaktadır (El Garah et al. 2022). Genel olarak, magnetron sıçratma ile istenen stokiometriye sahip ince filmler kolayca üretilabilmektedir (Padamata et al. 2022).

Yüksek entropili alaşımlar birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Katı halde ısı iletimi elektronlar sağladığından, elektronların noktasal kusurlar ve tane sınırlarında saçılması, ısı iletkenlikteki azalmanın başlıca nedenidir. Yüksek entropili alaşımlarda, farklı atomlar arasında büyük kütle ve boyut farklarının kolayca elde edilebilmesi, elektronların noktasal kusurları tarafından saçılmasını artırmaktadır. Bu durum, ısı iletkenliğinin düşük olmasına sebep olmakta ve yüksek entropili alaşımların termal bariyer olarak kullanımını yaygınlaştırmaktadır. Yüksek entropili kaplamalarının etkili antibakteriyel özelliklere sahip olması günlük hayatta kullanılan birçok araç gereçte uygulanabilir bir seçenek haline getirmektedir. Yüksek sertlik, aşınma direnci, oksidasyon ve korozyona karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle öne çıkan çok işlevli yüksek entropili kaplamalar, günlük kullanım cihazlarını dayanıklı, kararlı ve antibakteriyel hale getirerek daha hijyenik ve uzun ömürlü ürünler sunma potansiyeli taşımaktadır. Yüksek sertlik, aşınma direnci, yüksek sıcaklıkta yumuşama direnci ve korozyona karşı dayanıklılık gibi özelliklerin kombinasyonu sayesinde, YEA'lar, makine parçalarını ve takımları aşınma ve/veya korozyona karşı korumak amacıyla sert yüzey kaplama teknolojisinde dayanıklı bir kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır (Wu et al. 2006b). Yüksek entropili alaşımlar, üstün mukavemetleri, aşınma ve korozyon dirençleri, sertlikleri, yorulma dayanımları ve hafif bileşenleri sayesinde havacılık sektöründe de geniş uygulama potansiyeline sahiptir. Bu özellikleri, onları yüksek performans ve dayanıklılık gerektiren yapısal parçalarda kullanıma olanak tanımaktadır. Yüksek entropi alaşımlarının düşük yoğunluk ve hafiflik özellikleri, üstün ısı transfer yetenekleriyle birleştiğinde, motor ağırlığını azaltarak otomotiv endüstrisinde kullanım için son derece uygun hale getirmektedir (Ragunath et al. 2024).

1.1. Kuramsal Temeller

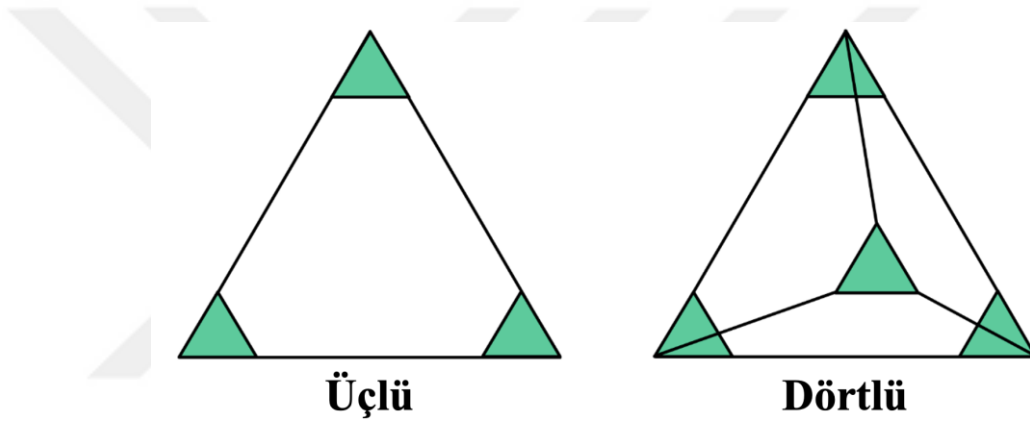
1.1.1. Yüksek Entropili Alaşımlar

Yeni bir malzeme üretmek için geleneksel yöntem, birincil özellikleri karşılamak için ana bileşeni seçmek ve ardından ikincil özellikleri sağlamak için alaşımlı bileşenleri eklemektir. Bu yaklaşım, mühendislik özelliklerinin dengeli olduğu çok bileşenli malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlamıştır. Örnek olarak, yüksek sıcaklık nikel süper alaşımları ve korozyona dayanıklı paslanmaz çelikler bu tür malzemelerden bazılarıdır.

1. GİRİŞ

Bakır-çinko pirinçler veya alümino-silikat refrakterler, bazı durumlarda iki ana bileşen olarak kullanılabilir (Cantor 2014).

Cantor ilk olarak, bu tür geleneksel alaşım oluşturma stratejisinin, çoğunlukla bir veya bazen iki bileşene dayalı malzemeler hakkında çok fazla bilgi sahibi olmamıza rağmen, eşit oranlarda birkaç ana bileşen içeren malzemeler hakkında çok az bilgi sahip olduğumuzu ya da hiç bilgi sahibi olmadığımızı belirtmiştir. Çok bileşenli faz diyagramının köşelerine ve kenarlarına yakın alaşımlar hakkında çok fazla bilgi varken, diyagramın merkezindeki alaşımlar hakkında çok az bilgi bulunmaktadır. Şekil 1.1, üçlü ve dörtlü sistemler için bu durumun şematik bir göstergesidir (Cantor et al. 2004).



Şekil 1.1. Faz diyagramının yeşil (köşelere yakın) ve beyaz (merkeze yakın) şematik üçlü ve dörtlü sistemler (Cantor 2014).

Faz diyagramının merkezinde köşeler ve kenarlara göre çok daha fazla bileşim bulunduğundan, geleneksel alaşımlama stratejisi olası malzemelerin tam yelpazesini keşfetmede oldukça sınırlıdır. Çok bileşenli faz uzayını bulmak için, geleneksel yaklaşımı genişleterek daha fazla alaşım ögesini daha büyük miktarlarda eklemek gerekmektedir. Alternatif olarak, belirli bir malzemeye başlamak ve kimyasal olarak benzer türlerin çok bileşenli eş atomlu veya neredeyse eş atomlu karışımlarıyla bireysel bileşenleri değiştirmektir. Bu iki yaklaşımın da şaşırtıcı ve ilgi çekici yeni malzeme yapıları ve özellikleri ürettiği gösterilmiştir (Cantor et al. 2004; Cantor 2014).

Fiziksel metalurjide yeni bir alaşımlama yaklaşımı olarak öne çıkan YEA'lar, en az beş ana element içermektedir. YEA'lar, geleneksel alaşımlardan ayrılarak, %5 ile %35 arasında atomik yüzdeye sahip en az beş ana element içeren katı çözelti alaşımları olarak

tanımlanmaktadır. İlk kez 1995 yılında Yeh (Yeh et al. 2004) ve çalışma arkadaşları tarafından ortaya konulmuş, 2004 yılında ise Cantor ve ekibi tarafından çok bileşenli alaşımlar olarak adlandırılmıştır. Cantor ve Yeh, eş atomlu çok bileşenli alaşımların tek bir katı çözelti fazı geliştirme eğiliminde olduğunu ve intermetalik fazların üretimini engellediğini keşfetmiştir. Cantor, ikili sistemlerde ikame edici katı çözeltiler oluşturmak için genel olarak kabul görmüş bir ampirik kılavuz olan Hume-Rothery kuralını bu olguyu açıklamak için kullanmıştır (Cantor et al. 2004). Böyle bir durumu açıklamak için Yeh, yüksek entropi etkisi fikrini geliştirmiştir. Yüksek entropi etkisi, çok sayıda bileşenin karıştırılmasıyla yüksek konfigürasyonel entropinin artmasıyla katı çözelti fazlarının stabilizasyonu olarak tanımlanmaktadır (Yeh et al. 2004). O zamandan beri, YEA'lar, tek fazlı katı çözeltiler oluşturan birden fazla birincil element içeren alaşımlar olarak bilinmektedir. YEA'lar, daha yüksek sertlik, mukavemet, oksidasyon ve korozyon direnci, yorulma dayanımı, aşınma direnci ve termal kararlılık gibi üstün özellikleri sayesinde büyük ilgi çekmektedir (Lin and Tsai 2011; Senkov et al. 2011).

Alaşım sistemlerinde katı çözeltilerin oluşumu, Hume-Rothery kurallarına göre belirlenmektedir. Bu kurallar, çözücü ve çözünen atomların boyutlarının %15'ten az olması, valans elektron sayılarının benzer değerlikte olmaları, aynı kristal yapıya sahip olması ve elektronegatifliklerinin benzer olması gerektiğini belirtmektedir. Bu koşullar sağlandığında genellikle katı çözeltiler oluşmakta ve koşullar sağlanmadığında ise kimyasal bileşikler oluşmaktadır. Kristal kafes yapısı, katı çözelti oluşumu nedeniyle malzemenin özelliklerini değiştirmektedir. Hume-Rothery kuralları, Cu-Ni faz diyagramı gibi basit alaşım sistemleri için tamamen geçerlidir. Bununla birlikte, YEA'lar bu kurallara uymamaktadır. Örneğin, CoCrCuFeNi YEA'da HMK yapılı Cr ve YMK yapılı Co bulunmaktadır. Yüksek karışım entropisi, YMK veya HMK gibi katı çözelti fazlarının oluşumunu destekleyebilir ve intermetalik fazların oluşumunu engelleyebilir. Bu, farklı kristal yapılarına ve elektronegatiflik farklarına rağmen olabilmektedir. Bu durum, YEA'larda karışım entropisinin katı çözelti oluşumunda önemli bir rol oynayabileceğini göstermektedir ve bu etki klasik metalurjide göz ardı edilebilmektedir (Zhang et al. 2014). Maksimum entropi üretimi prensibine göre yüksek entropi intermetalik fazlar yerine yüksek entropili fazların yani katı çözelti fazlarının kararlılığını artırmaktadır. İntermetalik bileşikler genellikle daha düşük konfigürasyonel entropiye sahip düzenli fazlar olarak bilinmektedir. Stokiyometrik intermetalik bileşiklerde ise konfigürasyonel

1. GİRİŞ

entropi sıfırdır (Martyushev and Seleznev 2006). YEA'lar, kalıcı ve işlevsel uygulamalardaki potansiyelleri nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. Alaşım bileşimlerine bağlı olarak, YEA'lar yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik gibi basit katı çözeltileri içermektedir.

Termodinamiğe göre, Gibbs serbest enerjisi (G), faz kararlılığını kontrol eder ve şu şekilde yazılabilir:

$$G = H - TS \quad (1.1)$$

"H" entalpi, "S" entropi, "G" serbest enerji ve "T" sıcaklık anlamına gelir. Bu, verilen bir sıcaklık için sistemin entalpisi ve entropisi dengesiyle doğrudan ilişkilidir. Bir alaşımın denge fazını önceden belirlemek için, elementel halden diğer hale geçiş sırasında serbest enerji değişimi ile düşük karışım serbest enerjisi fazını karşılaştırmak mümkündür. Eşitlik 1.1, serbest enerji, entalpi ve entropi değişikliklerine bağlı olarak elementel ve karışım durumları arasında nasıl ilişkilendirildiğini göstermektedir.

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1.2)$$

Karıştırma entalpisi (ΔH_{mix}) ve toplam karıştırma entropisi (ΔS_{mix}), belirli bir sıcaklık (T) için Kelvin cinsinden Gibbs serbest enerjisi denklemiyle (Eşitlik 2.1) ilişkilendirilebilir (Zhang et al. 2014).

Termodinamik açıdan bir sistem kararlı veya metastabil bir duruma ulaşması için Gibbs serbest enerjisini azaltmaya çalışmaktadır. Sistemin Gibbs serbest enerjisi, karışım entalpisini azaltmak veya karışım entropisini artırmak yoluyla azaltılabilir. Çok bileşenli alaşımlarda, bileşenlere bağlı olarak birden fazla faz rekabet edebilir, ancak en düşük ΔG_{mix} değerine sahip faz genellikle denge durumunu temsil etmektedir. Faz oluşumu, entalpi ve entropi ile belirlenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda entropi terimi baskın hale gelmekte ve katı çözeltileri oluşumunu teşvik etmektedir. YEA'lar üzerine yapılan araştırmalar, ΔS_{mix} 'in en büyük katkısının karışım entropisinden kaynaklandığını vurgulamaktadır. Bu, ideal çözeltilerdeki benzerdir. YEA'ların temel konsepti, birçok elementin birleştirilmesiyle üretilen yüksek entropinin, alaşım içindeki katı çözeltileri

fazlarının stabilize edilmesine yardımcı olabilmesidir (Lucas et al. 2012). Geleneksel alaşımlar, yalnızca bir veya iki ana bileşen içerdiğinden, YEA'larda karışım entropisi daha yüksektir. Eşitlik (1.3), Boltzmann'ın sistemin karmaşıklığı ile entropi arasındaki ilişkiyi açıklayan hipotezini kullanarak elde edilmektedir. Eşmolar oranlarda n elementten oluşan bir katı çözelti oluşumu sırasında mol başına karışım entropisi değişimi hesaplanmaktadır. Eşitlik (1.3), alaşımın eş-atomik oranlara sahip olduğunda entropi maksimum değerini alır ve R (gaz sabiti) $8,314 \text{ J/(K.mol)}$ değerini göstermektedir. Burada k Boltzmann sabiti, w karıştırma yöntemlerinin sayısını ve R gaz sabitini temsil etmektedir (Yeh et al. 2004).

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \ln w = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (1.3)$$

Yüksek entropili alaşımlarda oluşan fazların sayısı, fazlar kuralında belirtilen maksimum faz sayısından genellikle daha azdır. Bunun temel nedeni, yüksek karışım entropisinin karşılıklı çözünürlüğü artırarak katı eriyiklerin oluşumunu kolaylaştırması ve faz sayısını sınırlamasıdır (Otto et al. 2013; Jin et al. 2019). Ayrıca, YEA'ların çok ana elementli yapısı atomların difüzyon hızlarını azaltarak faz oluşumunu kinetik olarak kısıtlamaktadır. Eşmolar alaşımlarda karışım entropisi (ΔS_{konf}), element sayısına bağlı olarak artış göstermektedir. Çizelge 1.1'de görüldüğü üzere, iki elementli sistemlerde ΔS_{konf} $0,69R$, üç elementli sistemlerde $1,10R$, beş elementli sistemlerde $1,61R$ ve dokuz elementli sistemlerde $2,20R$ olarak hesaplanmıştır. 13 bileşenli sistemlerde ΔS_{konf} $2,57R$ 'ye ulaşırken, daha fazla bileşen eklendiğinde her eklenen element için entropideki artış yalnızca $0,07R$ gibi düşük bir seviyeye düşmektedir. Bu nedenle Yeh tarafından, yüksek entropili alaşımlarda ana element sayısı için pratik bir sınır olarak 5 ile 13 arası önerilmiştir. Daha fazla bileşen eklenmesi karışım entropisine sınırlı bir katkı sağlamakla kalmaz aynı zamanda geri dönüşüm ve kullanım zorlukları da yaratabilmektedir. Karışım entropisi hesabına göre %5 ve üzeri konsantrasyona sahip elementler, yüksek entropili olmak için gerekli minimum ΔS_{konf} değeri olan $1,5R$ 'ye önemli bir katkı sağlarken, %5'in altındaki konsantrasyona sahip elementler ikincil elementler olarak sınıflandırılmaktadır. Örneğin, %5 konsantrasyona sahip bir elementin katkısı yalnızca $0,15R$ iken, %4, %3, %2 ve %1 konsantrasyona sahip elementler sırasıyla $0,129R$, $0,105R$, $0,078R$ ve $0,046R$ katkı yapmaktadır (Yeh et al. 2004). Dolayısıyla, esas elementlerin minimum konsantrasyonunun %5 olması gerektiği düşünülmektedir. Bununla birlikte, NiAl ve TiAl

1. GİRİŞ

gibi güçlü intermetalik bileşiklerin entropi değerlerinin bile yüksek entropili alaşımlardaki seviyelere ulaşması, bu alaşımlarda düzenleme ve ayrışma eğilimlerinin yüksek karışım entropisi tarafından baskılandığını göstermektedir (Otto et al. 2013; Jin et al. 2019), YEA'lar geniş bir bileşim ve özellik yelpazesi sunarak, pratik uygulamalarda mikroyapı ve özelliklerin kontrolü açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır (Praveen and Kim 2018).

Çizelge 1.1. Eş atomlu alaşımlarda alaşım elementi sayısına bağlı olarak R'deki konfigürasyonel entropi değerleri (Yeh 2013).

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{\text{konf}} (R)$	0	0,69	1,1	1,39	1,61	1,79	1,95	2,08	2,2	2,3	2,4	2,49	2,57

Alaşımdaki element sayısı arttıkça, eşmolar oranlarda karışım entropisi (ΔS_{konf}) artmaktadır. Bu, erime sırasında entropi değişiminin gaz sabitine (R) yaklaşık eşit olması kuralıyla uyumludur. ΔS_{konf} , serbest enerji değerini düşürerek katı çözeltilerin oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Atomun boyutu nedeniyle oluşan gerilme enerjisi göz ardı edildiğinde, karışım entropisi ve kimyasal bağlara bağlı karışım entalpisi denge durumunu belirlemektedir. Negatif ve pozitif karışım entalpileri bileşiklerin ayrışmasını veya oluşumunu teşvik ederken, karışım entropisi rastgele katı çözeltilerin oluşumunu teşvik etmektedir. Örneğin, NiAl ve TiAl gibi güçlü intermetalik bileşikler, 1,5R'nin üzerindeki karışım entropisi nedeniyle katı çözeltiler oluşum olasılığını artırmaktadır. Beş elementli bir alaşımın S_{konf} değeri 1,61R ve en az beş element içeren sistemlerin katı çözeltiler oluşturma olasılığı yüksektir (Murty et al. 2019).

1,5R, yüksek entropili alaşımlar için konfigürasyonel entropi değerinin alt sınırıdır. Bu nedenle, orta entropili alaşımlar ve düşük entropili alaşımlar olarak bilinen kategoriler, karışım entropisinin etkisinin derecesini daha iyi anlamak için kullanılmıştır. Bu sınıflandırmada Şekil 1.2'de de gösterildiği gibi 1R, düşük ve orta entropili alaşımlar arasındaki sınır değerdir.



Şekil 1.2. Entropi düzeyine göre alaşım sınıflandırması (Yeh 2013)

1.2. Yüksek Entropili Alaşımlarda Dört Ana Etki

1.2.1. Yüksek Entropi Etkisi

Yüksek entropi etkisi, katı çözeltili fazlarının ve mikroyapının oluşumu üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek entropi etkisi, çok bileşenli kompozisyonlarda katı çözeltileri açıklamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhang et al. 2014). Cantor ve Yeh, eşatomik çok bileşenli alaşımlarda yüksek konfigürasyonel entropinin intermetalik fazların oluşumunun azaldığını ve bu alaşımların genellikle tek bir katı çözeltili fazı oluşturduğunu keşfetmişlerdir. Cantor, ikili sistemlerde yer alan katı çözeltili oluşumuna ilişkin yaygın olarak kabul gören Hume-Rothery kuralını kullanarak bu durumu açıklamıştır (Cantor et al. 2004). Yine de Yeh, yüksek entropi etkisi kavramını bu fenomeni açıklamak için geliştirmiştir. Katı çözeltili fazlarını stabilize etmek için artan yüksek konfigürasyonel entropinin birçok farklı bileşenden oluşan bir karışımın kullanılması, yüksek entropi etkisi olarak bilinmektedir (Yeh et al. 2004). Yüksek entropi etkisi, katı çözeltili fazlarının oluşumunu iyileştirerek benzersiz ve üstün yüksek entropili alaşımların elde edilmesine olanak tanımaktadır. Bununla birlikte, yüksek entropi etkisi, yüksek entropili alaşımlardaki karışım entropisini artırarak katı çözeltili fazlarının serbest enerjisini azaltır.

Yüksek entropili alaşımlar üzerindeki en belirgin ve en önemli etki, yüksek entropinin termodinamik etkisi olduğunu düşünülmektedir. Bu etki, çözelti fazlarının oluşumunu teşvik etmekte ve daha az karmaşık yapıya sahip mikro yapı oluşturmaktadır. Bir alaşımın katı hâlinde, rekabet eden üç farklı durum bulunmaktadır: intermetalik bileşikler, elementel fazlar ve katı çözelti fazlarıdır. İntermetalik bileşikler, belirli süper kafeslere sahip stokiyometrik bileşikler olarak bilinmektedir. Elementel faz, yalnızca bir elemente dayalı nihai katı çözelti olarak tanımlanmaktadır. Katı çözelti fazı, tüm elementlerin bir kristal yapısında karışımını içermektedir. Termodinamiğin ikinci yasasına göre, denge durumu, en düşük karıştırma serbest enerjisine (ΔG_{mix}) sahip olan durum tarafından belirlenir (Yeh 2013). Her bir rekabet eden durumun entalpi (H) ve entropi (S) ilişkisi aşağıdaki gibi ilişkilendirilir:

- Elementel fazlar: küçük ΔH_{mix} ve küçük ΔS_{mix}
- Bileşik fazlar: büyük ΔH_{mix} ve küçük ΔS_{mix}
- Katı çözelti fazları: orta ΔH_{mix} ve yüksek ΔS_{mix}

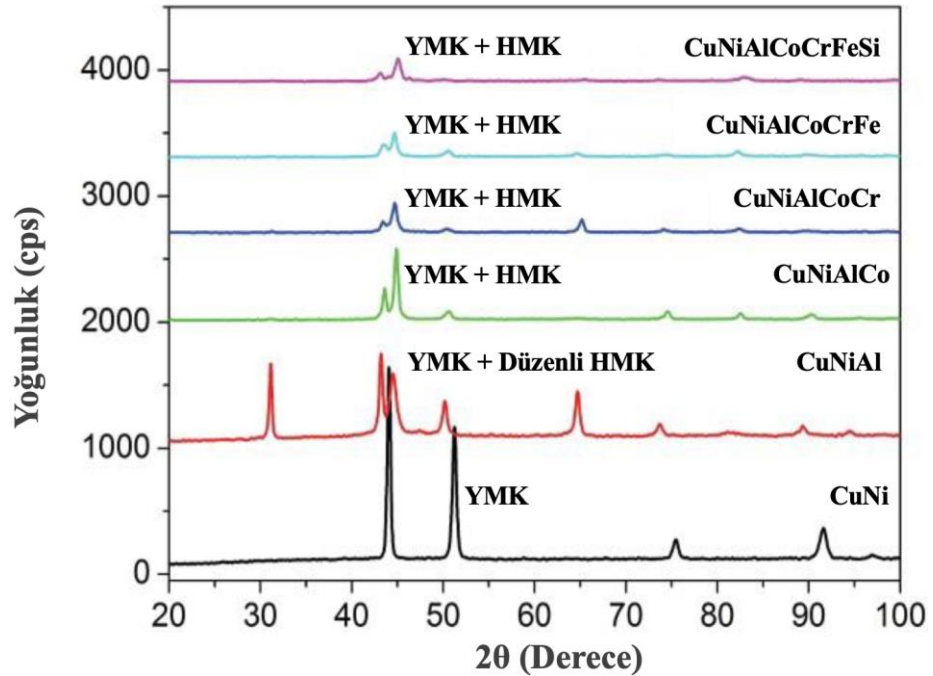
Çok bileşenli katı çözelti fazları, orta seviyede bir ΔH_{mix} ve yüksek bir ΔS_{mix} sergiler, bu da büyük bir negatif ΔG_{mix} değerine yol açmaktadır. Ancak, karıştırma entalpisi ΔH_{mix} aşırı derecede negatif olduğunda, alaşım sistemi intermetalik bileşikler gibi düzenli yapılar oluşturma eğiliminde olacaktır. Ayrıca, Hume-Rothery kurallarına göre, elementlerin atomik boyutları, malzemelerin katı çözeltiler mi yoksa intermetalik bileşikler mi oluşturacağını etkilemektedir. İntermetalik bileşikler oluşturma olasılığı, malzemenin atomik boyut farkı arttıkça artmaktadır. Bu nedenle, yüksek entropi etkisi, termodinamiğin İkinci Yasası ve maksimum entropi üretim prensibiyle yüksek entropi fazını stabilize etmektedir. İntermetalikler genellikle daha düzenli yapılardır ve daha düşük konfigürasyonel entropiye sahiptir, bu da yüksek entropi alaşımların katı çözeltiler oluşturma eğilimini desteklemektedir (Yeh 2013).

Gibbs faz kuralına göre,

$$P = C + 2 - F \quad (1.4)$$

1. GİRİŞ

Burada P fazların sayısını, C bileşenlerin sayısını ve F ise sistemdeki maksimum termodinamik serbestlik derecesini ifade etmektedir. Örneğin belirli bir basınç altında altı bileşenli bir sistemde değişmez bir reaksiyon sırasında en fazla yedi denge fazının oluşması beklenmektedir. Bununla birlikte, yüksek entropili alaşımlar, intermetalik fazlar yerine katı çözelti fazları oluşturmaktadır. Bu durum, faz diyagramının merkezinde eşit molar oranlardaki tüm çok bileşenli sistemlerin katı çözelti fazları oluşturacağı anlamına gelmemektedir. İntermetalik bileşikler yerine, katı çözeltiler yalnızca dikkatle seçilmiş ve yüksek entropili alaşım oluşum kriterlerini karşılayan bileşimlerden oluşacaktır. Pek çok araştırmacı, çok bileşenli alaşımların yalnızca hacim merkezli kübik veya yüzey merkezli kübik gibi basit katı çözelti fazları oluşturduğunu ve bu fazların sayısının, Gibbs faz kuralının öngördüğü maksimum faz sayısından çok daha az olduğunu belirtmiştir. Bu durum, aynı zamanda alaşımların yüksek entropisinin elementler arasındaki çözelti sınırlarını genişletme eğiliminde olduğunu ve bunun da yüksek entropi etkilerinin doğruluğunu pekiştirebileceğini göstermektedir (Zhang et al. 2014). XRD deseni (Şekil 1.3), yüksek entropi etkisinin, alaşımların mikro yapısını birkaç farklı faz içeren intermetalikler yerine, artan bileşen sayısı ile bir ila iki ayrı katı çözelti fazında stabilize ettiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 1.3. Bir önceki yapıya bir element eklenmesiyle oluşturulan XRD desenleri (Tsai and Yeh 2014)

1.2.2. Yavaş Difüzyon Etkisi

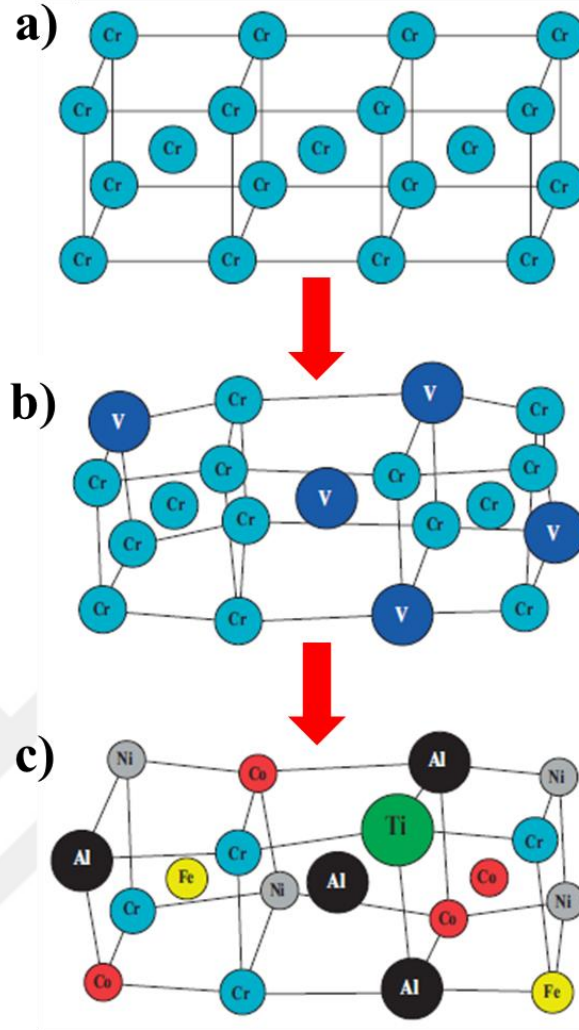
Difüzyon, basitçe atomların sıcaklığa bağlı olarak yer değiştirmesidir. Saf metaller en yüksek difüzyon değerine sahipken diğer alaşımlar daha yavaş difüzyon değerlerine sahiptir. YEA geleneksel alaşımlara kıyasla daha yavaş bir difüzyon hızına ve daha yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir (Tsai and Yeh 2014).

Yüksek Entropili Alaşımlarda yeni fazların oluşumu için atomik difüzyon gereklidir. Ancak, YEA'lar kristal yapısında farklı tipte atomların bulunması nedeniyle geleneksel alaşımlara kıyasla daha düşük boşluk konsantrasyonuna sahiptir, bu da yer değiştirme difüzyonunun sınırlı olmasına neden olmaktadır. Bunun temel sebebi, boşlukların yüksek karışım entropisi ile ilişkilendirilmesi ve pozitif bir oluşum entalpisine sahip olmasıdır. Difüzyon sürecinde, bir boşluk farklı atom türleri ile çevrelenir ve bu durum, kafes potansiyel enerjisi düşük olan bölgelerin kilit görevi görerek atomik hareketliliği yavaşlatmasına sebep olacaktır. Bu etki, YEA'larda gözlemlenen yavaş difüzyon mekanizmasını açıklamaktadır (Yeh 2013). Yavaş difüzyon etkisi, yüksek entropili alaşımlarda mikro yapı ve mekanik özellikler üzerinde önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu etki, nano-çökelti yapılarının kontrollü büyümesine olanak tanımaktadır. Ayrıca, artan yeniden kristalleşme sıcaklığı, daha yavaş tane büyümesi ve daha düşük atom büyümesi oranı sayesinde yapı kararlılığı korunmaktadır. Bu özellikler, YEA'ların yüksek sıcaklıklarda daha iyi mekanik performans göstermesine katkı sağlamakta ve sürünme direncini artırarak malzemenin hizmet ömrünü uzatmaktadır (Tsai and Yeh 2014). Dahası, yavaş difüzyon, nanokristalin ve amorf yapıların oluşumunu destekleyerek YEA'ların mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesine olanak tanımaktadır (Yeh 2006).

1.2.3. Kafes Bozulma Etkisi

Bilindiğini üzere yüksek entropili alaşımlar farklı boyutlarda çeşitli bileşenlere sahiptir. Boyut farklılıkları, kafes yapısını bozarak büyük atomların daha fazla yer kaplamasına sebep olurken küçük atomlar için de ek boşluklar meydana getirmektedir. Bu bozulmalardan kaynaklanan kafes gerilim enerjisi, yüksek entropili alaşımların toplam serbest enerjisini artırmaktadır. Kafes bozulmasının artması, bileşen elementlerin

bağlanma enerjilerindeki ve kristal yapılarındaki farklılıkların yanı sıra atomik yarıçap değişimlerinin bir sonucudur. Elementlerin her biri farklı kristal yapılara ve bağlanma enerjilerine sahiptir, bu da kafes bozulmasının artmasına neden olmaktadır (Yeh 2006; Tsai and Yeh 2014). Yüksek entropili alaşımlarda bulunan çok sayıdaki ana element nedeniyle geleneksel kristal yapı kavramları, yüksek entropili alaşımlardaki fazların yapısını tam olarak belirleyememektedir. Kristal yapının çoklu element başına genişletilmesi, yüksek entropili alaşımlardaki her katı çözeltilinin tamamen bir çözücü kafes yapısı olarak hareket etmesini sağlamaktadır. Yapıdaki her atom, diğer bir atom tarafından çevrilmiştir ve bu da kafesin gerilmesine ve deformasyonuna neden olan şiddetli kafes bozulmasına neden olmaktadır. Şekil 1.4'te gösterilen HMK kafes bozulması bu olguyu görselleştirmek için kullanılabilir. Tek bileşenli bir HMK yapıdaki kafes bozulması ile çok bileşenli bir sistemdeki kafes bozulması karşılaştırılmıştır. Şekil 1.4'te de görüleceği üzere beş bileşenli bir alaşımda büyük bir kafes bozulması meydana gelmiştir. Geleneksel alaşımlardan daha büyük atomik boyut farkı, yapı içindeki belirli bir konumu işgal eden atomların türlerine bağlı olarak daha fazla bozulmaya neden olmaktadır (Zhang et al. 2014; Ye et al. 2016; Miracle and Senkov 2017). Ek olarak, geleneksel alaşımlarla karşılaştırıldığında yüksek entropili alaşımlarındaki kafes boyut farklılığından dolayı kafes bozulma oranı daha yüksektir. Yüksek entropili alaşımlarda, kafes bozulması ve oluşan çökelti sertleşmesi sonucu mekanik ve termal özelliklerde önemli değişiklikler meydana gelmektedir. Kafes bozulması, elektriksel iletkenliği azaltırken, sertlik ve mukavemeti artırmaktadır (Owen et al. 2017; Tallarita et al. 2019).



Şekil 1.4. HfC yapısındaki kafes bozulmalarını gösteren şematik diyagram; a) Cr atomlarından oluşan kusursuz kafes, b) Cr-V geleneksek alaşımında V ilavesiyle oluşan bozulmuş kafes, c) alaşımda bulunan farklı türdeki elementler nedeniyle meydana gelen şiddetli kafes bozulması (Zhang et al. 2008)

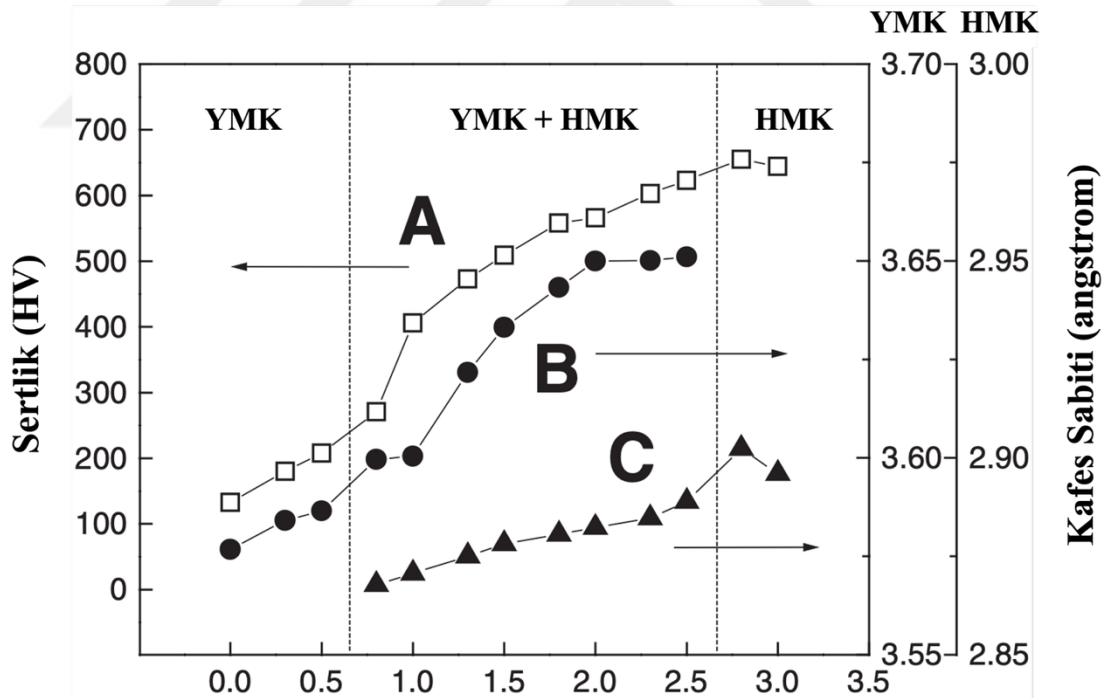
1.2.4. Kokteyl Etkisi

Kokteyl terimi, metalik elementlerden elde edilen alaşımların geliştirilmiş özellikleri ifade etmektedir (Miracle and Senkov 2017). "Kokteyl" terimi, alaşım alanında ilk kez Ranganathan tarafından, alaşım tasarımı yapmak ve geliştirme amacıyla kullanılmıştır. Kokteyl etkisi, yüksek entropili alaşımlarda faz sayısı, boyut, şekil, dağılım ve özellikler gibi birçok parametreyle ilişkilendirilmiştir. Alaşımın bileşim tasarımı ve bileşen parçalarının özellikleri bu parametrelerin şekillenmesini etkilemektedir (Zhang et al. 2014). Örneğin, düşük yoğunluklu elementler kullanıldığında alaşımın yoğunluğu düşecektir. Bununla birlikte, bileşenlerin birbirleriyle nasıl etkileşim

1. GİRİŞ

kurdukları ve her bir bileşenin kendilerine özgü özellikleri de dikkate alınmalıdır (Miracle et al. 2014). Bunun yanında, yüksek entropili alaşımlarda çoklu temel elementlerden oluştuğu için atomik ölçekte kompozit malzeme olarak da kullanılabilir.

Örneğin, HMK yapısına sahip bileşenlerden oluşan bir yüksek entropili alaşımın mukavemet değeri yüksek olacaktır. Bu, alaşımın bileşiminde yapılan değişikliklerin malzemenin özelliklerinin değiştirilebileceği anlamına da gelmektedir. Şekil 1.5'te gösterildiği gibi $Al_xCoCrCuFeNi$ yüksek entropili alaşımları üzerine yapılan araştırmalar, alüminyum miktarındaki değişikliklerin kristal yapıyı ve nihai sertliği nasıl etkilediğini araştırmıştır. Alüminyum miktarı arttıkça, kristal yapı YMK'dan HMK + YMK'ya ve ardından tamamen HMK fazına dönüşmüştür (Yeh et al. 2004). Sonuç olarak, farklı bileşenler yalnızca mikro yapıyı doğrudan etkilemekle kalmaz, aynı zamanda kendi temel özellikleri ve birbirleriyle olan etkileşimleri nedeniyle malzemenin genel yapısını ve davranışını da önemli ölçüde etkilemektedir (Huang et al. 2004; Wu et al. 2006a).

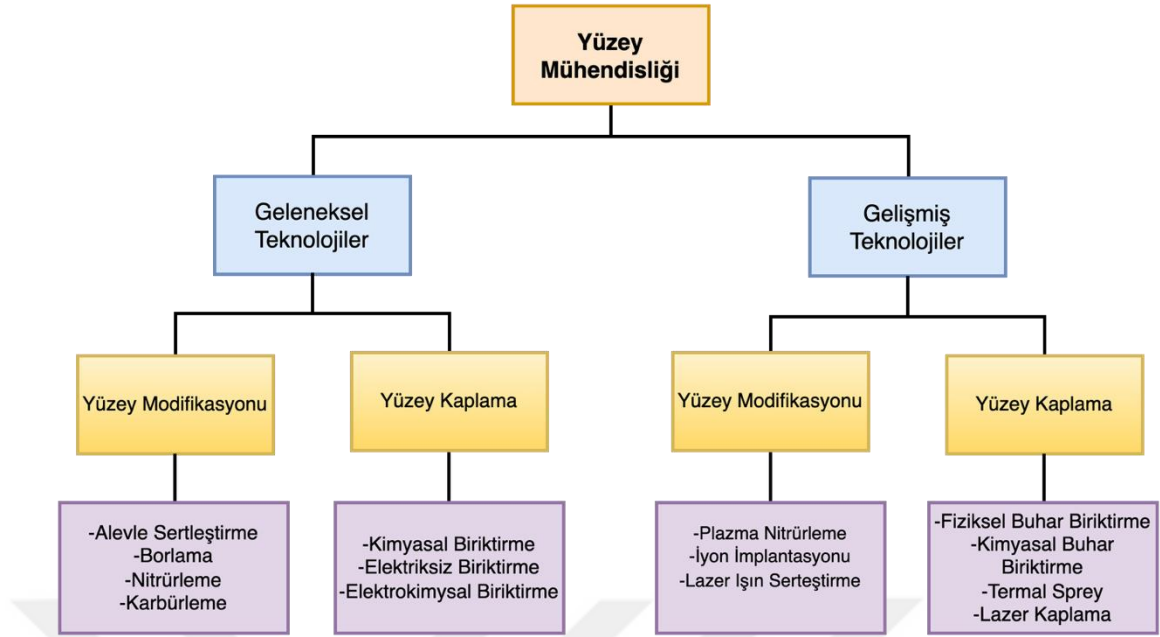


Şekil 1.5. Farklı x değerlerine sahip $Al_xCoCrCuFeNi$ alaşım sisteminin sertlik ve kafes sabitleri: A) $Al_xCoCrCuFeNi$ alaşımlarının sertliği, B) YMK fazının kafes sabiti, C) HMK fazının kafes sabiti

1.3. Yüzey Mühendisliği

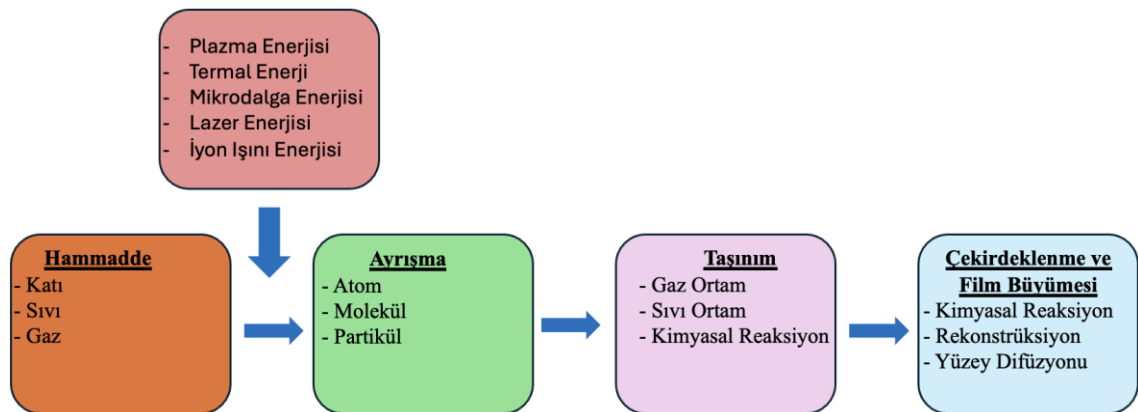
Yüzey mühendisliği, mühendislik bileşenlerinin çeşitli servis koşullarına uygun hale getirilmesi için gerekli yüzey özelliklerinin kazandırılmasını sağlayan yöntemleri inceleyen bir bilim dalıdır (Hunter et al. 1993). Günümüzde bu yöntemler, havacılık, otomotiv, denizcilik ve petrokimya gibi malzemelerin doğrudan ya da dolaylı olarak kirleticilerle temas ettiği zorlu hizmet ortamlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür uygulamalarda, aşınma ve korozyon gibi malzeme bozulmaları, mekanik özelliklerin kaybına ve mikro yapısal özelliklerin bozulmasına yol açarak yapısal bütünlüğü tehdit etmektedir. Bu nedenle, özellikle bu tip zorlu koşullara maruz kalan malzemelerin hizmet ömrünü uzatmak amacıyla yüzey koruması büyük önem taşımaktadır (Hussain et al. 2019; Pattanayak et al. 2023). Yüzey mühendisliği kapsamında uygulanan koruyucu yöntemler, belirli bir yüzey üzerinde mekanik, metalurjik, kimyasal, fiziksel veya diğer tekniklerle gerçekleştirilebilmekte ya da ince film tabakaları oluşturarak sağlanabilmektedir (Rahman et al. 2014). Bu filmler, çoğu durumda alt tabaka malzemenin yerine fedakârca aşınarak veya korozyona uğrayarak esas yapısal malzemenin hasar görmesini engellemektedir (Ma et al. 2021).

Yüzey mühendisliği, mevcut yüzeyin herhangi bir kaplama eklenmeksizin modifiye edilmesiyle yapılan yüzey işlemleri ve ana malzeme üzerine ince bir film tabakasının kaplanmasıyla gerçekleştirilen yüzey kaplamaları olarak genelde iki temel yaklaşımla uygulanmaktadır. Bu yöntemler, malzeme performansını artırmak amacıyla bilim ve mühendisliğin çok çeşitli alanında yaygın şekilde kullanılmakta ve oldukça gelişmiş, çok yönlü teknolojiler olarak kabul edilmektedir. Yüzey mühendisliğinin sınıflandırılması Şekil 1.6’da verilmiştir. 19. yüzyılın başlarında ve ortalarında geliştirilen elektro kaplama ve galvanizleme gibi geleneksel yöntemlerin yanı sıra, son yıllarda geliştirilen ileri yüzey kaplama ve yüzey modifikasyon teknikleri, yüzey mühendisliğini disiplinlerarası bir araştırma ve uygulama alanına dönüştürmüştür (Rahman et al. 2014).



Şekil 1.6. Yüzey mühendisliği proseslerinin genel bir sınıflandırılması (Rahman et al. 2014)

Şekil 1.7’de yüzey kaplama yöntemlerinin temel işleyiş adımları şematik olarak verilmiştir. Yöntemler, hammadde kaynağının (katı, sıvı veya gaz) farklı enerji türleriyle uyarılması sonucu atom, molekül ya da partikül seviyesinde ayrışmasıyla başlamaktadır. Ayrışan türler gaz, sıvı veya kimyasal reaksiyon ortamında taşınarak yüzeye ulaşır ve burada çekirdeklenme ile film büyümesi gerçekleşmektedir. Bu süreçte yüzey difüzyonu, yeniden yapılanma ve kimyasal reaksiyonlar film tabakasının yapısını ve özelliklerini belirleyen temel mekanizmalardır.



Şekil 1.7. Yüzey kaplamada işlem adımları (Rahman et al. 2014)

Elektro kaplama, anotlama, sıcak daldırma kaplamalar, tuz banyosu nitrürleme ve organik boyalar gibi geleneksel yüzey mühendisliği teknikleri, bu alandaki temel yöntemler arasında yer almaktadır. Bu geleneksel teknikler arasında elektro kaplama, özellikle korozyon direncini artırmak, yüzey özelliklerini iyileştirmek ve dekoratif amaçlara ulaşmak için yaygın olarak tercih edilen basit ve esnek bir yöntemdir. Ancak, bu yöntemler uygulama sırasında önemli miktarda katı, sıvı (örneğin metal tuzları, asitler, bazlar ve siyanürler) ve gaz hâlindeki atık (örneğin toksik gazlar) üretmekte olup, insan sağlığı ve çevre açısından ciddi riskler oluşturmaktadır. Örneğin, 1940'lerden bu yana sanayide yaygın olarak kullanılan krom kaplama işlemi sırasında, sülfürik asit, kromik asit, parlaklaştırıcılar ve çeşitli katkı maddeleri içeren çözeltiler kullanılmaktadır. Ancak bu işlem sonucunda, altı değerlikli krom (Cr^{6+}) içeren katı, sıvı ve gaz hâlinde tehlikeli atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu tür atıkların uygun şekilde bertaraf edilmemesi hâlinde hem işyeri içinde hem de dışında ciddi sağlık tehditleri oluşabilmektedir.

Geleneksel yüzey mühendisliği yöntemleri ile yapılan kaplama ve yüzey modifikasyon işlemleri doğaları gereği çevresel kirlenmeye yol açma potansiyeline sahiptir (Rahman et al. 2014). Son yıllarda ise işçi sağlığını ve çevreyi koruma amacıyla uygulamaya konan sıkı düzenlemeler, bu tür yöntemlerin havacılık, ağır sanayi ve otomotiv gibi pek çok sektörde kullanımını zorlaştırmıştır. Bu nedenle, çevreye duyarlı, ekonomik, enerji tasarruflu ve yüksek hızda uygulanabilir yeni nesil yüzey mühendisliği yöntemlerine olan ihtiyaç hızla artmaktadır. Bu bağlamda, fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi ileri yüzey mühendisliği teknikleri, ince film kaplama teknolojilerinin temelini oluşturmakta olup, bu başlıklar altında birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Gelişmiş kaplama teknikleri genellikle üç temel aşamadan oluşmaktadır (Şekil 1.7) (Suzui et al. 1998):

- Başlangıç materyalinin çeşitli bileşenlere ayrıştırılması,
- Ayrışan maddelerin gaz veya sıvı ortamlar aracılığıyla yüzeye taşınması,
- Bu maddelerin yüzey üzerinde çekirdeklenmesi ve büyümesi.

Genel olarak, ileri yüzey mühendisliği teknolojileri, geleneksel yöntemlere göre daha çevre dostu ve temiz alternatifler olarak kabul edilmektedir. Ancak, bu yeni

teknolojilerin beraberinde getirdiği potansiyel tehlikeler de dikkate alınmalı ve bu riskler etkin biçimde kontrol altına alınmalıdır.

İnce filmler, genellikle 100 nm'nin altında kalınlığa sahip, malzeme yüzeyine uygulanan tek fazlı katı tabakalardır ve yüzeye belirli işlevsel özellikler kazandırır (Jilani et al. 2017). Bu tür yüzey modifikasyonlarında, taban malzemenin nano yapısal özellikleri kaplamanın performansını önemli ölçüde etkileyebilir. İnce film uygulamaları, bir yüzeyin korozyon ve oksidasyon direncini artırmak, kimyasal bozunmalara karşı koruma sağlamak, aşınmayı azaltmak ve yüzeyin yağlama özelliklerini iyileştirmek gibi işlevsel amaçlarla yaygın biçimde tercih edilmektedir.

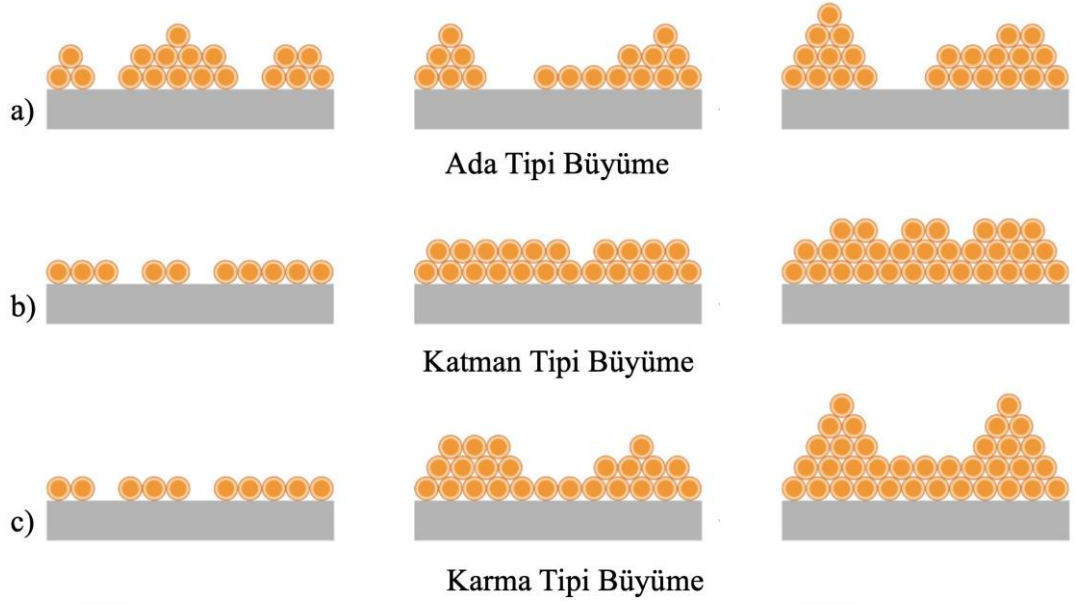
1.4. İnce Film Kaplama Teknikleri

İnce film veya nano kaplama, bir malzemenin yüzeyine belirli özellikler kazandırmak için 100 nm'nin altında kalınlığa sahip tek fazlı katı bir tabaka oluşturmak için kullanılan bir tekniktir. Bu durumda, kullanılan malzemenin nanoyapısı, ince film veya nano kaplama özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. "İnce film" terimi, bir yüzeyin performansını iyileştirmek veya değiştirmek için kullanılan kaplamaları ifade etmektedir. Bu kaplamalar, yüzeyleri oksidasyona, sürtünmeye, korozyona ve kimyasal aşınmaya karşı korumak ve aynı zamanda kayganlık özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Nanoparçacıkların küçük boyutları, kütle başına düşen yüzey alanını artırarak uygulama verimliliğini artırmakta ve üretim maliyetlerini düşürmektedir (Jilani et al. 2017).

İnce filmlere uygulanan biriktirme yöntemleri, filmlerin bileşimi, kristal fazları ve yönelimleri, mikro yapıları ve kalınlıkları gibi temel özelliklerini değiştirebilir. İnce film büyümesinin genel özellikleri arasında, kendiliğinden çekirdeklenmeyle başlayan ve ardından büyüme fazı ile devam eden süreçler yer almaktadır. Sıcaklık, büyüme hızı ve alt tabakanın kimyasal özellikleri bu süreçleri şekillendirir. Ek olarak, çekirdeklenme, elektron ya da iyon bombardımanı gibi dış etkilere etkilenebilir. Film içerisindeki kusur yapısı, mikro yapı ile ilişkilidir ve film iç gerilimleri de büyük ölçüde çekirdeklenme sırasındaki büyüme koşullarına bağlıdır. Biriktirme parametreleri de kristal fazları ve filmin yönelmelerini kontrol etmede etkilidir (Wasa et al. 2004).

Deneyisel ve kuramsal araştırmalar, ince film oluşumunun çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını adım adım açıklamaktadır. Alt tabakaya çarpan atom ya da moleküller, enerjileri çok yüksek değilse yüzeyde fiziksel olarak absorplanmaktadır. Bu türler, yüzeyde denge sıcaklığına ulaşmadan hareket ederken birbirleriyle etkileşerek kümelenmeye başlarlar. Bu kümeler, termodinamik kararsızlık nedeniyle zamanla yüzeyden ayrılabilir fakat belirli bir kritik büyüklüğe ulaşıldığında, kümeler kararlı hale gelir ve çekirdeklenme engeli aşılmış olur. Bu kritik çekirdeklenmeden sonra, nükleasyon yoğunluğu artar ve adacıklar hem sayı hem de boyut olarak büyümektedir. Bu aşamada, yanal büyüme dikey büyümeye göre daha hızlıdır ve oluşan bu adacıklar zamanla birleşerek daha büyük yapılar meydana getirmektedir. Alt tabaka yüzeyini kaplayacak şekilde genişleyen bu adacıklar, sonunda gözenekli bir aę yapısına dönüşmektedir. Sürecin son aşamasında, bu gözenekler dolarak sürekli bir ince film tabakası oluşmaktadır (Wasa et al. 2004).

İnce film büyüme süreçleri, genellikle üç temel mod altında sınıflandırılır (Şekil 1.8): ada tipi büyüme, katman tipi büyüme ve karma tipi büyüme (ada tipi + katman tipi). Ada tipi büyümede, yüzeye gelen atomlar alt tabaka ile zayıf etkileşim gösterdiğinden, birbirleriyle daha güçlü bağlar kurarak yüzeyde üç boyutlu adacıklar oluşurmaktadır. Bu tür büyüme genellikle düşük sıcaklıklarda ve termodinamik denge koşullarının sağlanmadığı durumlarda meydana gelmektedir. Katman tipi büyümede ise, gelen atomlar alt tabaka ile güçlü bağlar kurarak yüzeyi tamamen kaplayan iki boyutlu katmanlar halinde sıralı bir şekilde birikir ve bu süreçte bir katman tamamlanmadan bir sonraki oluşmaz. Bu mod, yüksek yüzey bağlanma enerjisi ve düşük büyüme hızlarında daha sık gözlemlenmektedir. Karma büyüme modunda ise, başlangıçta birkaç düz katman yüzeyde paralel olarak oluşmakta, ancak ardından üç boyutlu ada yapıları gelişmeye başlamaktadır. Bu dönüşüm, zamanla değişen adatom–yüzey bağ enerjisi ile ilişkilidir ve özellikle epitaksiyel ince film sistemlerinde yaygın olarak görölmektedir (Levi and Kotrla 1997).



Şekil 1.8. Film büyüme mekanizmalarının şematik gösterimi a) Ada tipi büyüme, b) Katman tipi büyüme ve c) Karma tipi büyüme (Suchikova et al. 2024)

Kaplama sırasında meydana gelen farklı ve karmaşık kimyasal reaksiyonlar, kullanılan yönteme bağlı olarak değişiklik gösterir ve bu da alt tabaka parametreleri (sıcaklık, basınç, gaz akış hızı, büyüme hızı, buhar hüzmesinin yönelimi gibi) tarafından belirlenmektedir. Bu süreçlerin her biri farklı mikro yapılar ortaya çıkarır ve bu mikro yapılar, kaplamanın hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Uygun film özelliklerini elde etmek için bu parametrelerin hassas biçimde kontrol edilmesi gerekmektedir. Oluşabilecek yapılar genel olarak amorf, polikristal veya epitaksiyel olarak sınıflandırılabilir (Acosta 2021).

İnce filmlerin yüzey morfolojileri ve yapılarının oluşumu, film ile altlık arasındaki ara yüzey enerjileri ve adatomların birikme hızları gibi bir dizi parametre tarafından belirlenmektedir (Li et al. 2017a). Bu oluşum sürecini anlamak ve sınıflandırmak amacıyla, adatomların büyüme sırasındaki hareketliliğine dayanan Thornton Yapı Bölgesi Modeli (Structure Zone Model, SZM) geliştirilmiştir. Film büyümesi için gerekli olan enerji; kimyasal reaksiyonlar, iyon bombardımanı ve termal etkiler yoluyla sağlanmaktadır. Yapı Bölgesi Modeli'nin temel parametreleri arasında altlık sıcaklığı, kaplama sırasında kullanılan çalışma basıncı, hedef malzemeye uygulanan güç, altlığa verilen bias voltajı, gaz akış hızı ve hedefin termal özellikleri yer almaktadır (Movchan and Demchishin 1969). Bu model, altlığın sıcaklığı (T) ile hedef malzemenin erime

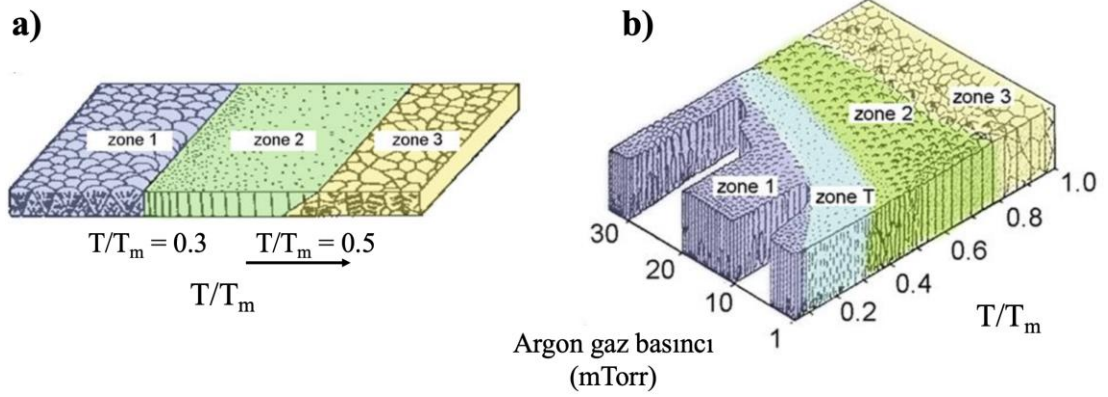
sıcaklığı (T_m) arasındaki orana (T/T_m) göre dört ana bölgeye (Şekil 1.9) ve bir geçiş bölgesine ayrılmaktadır.

Bölge 1 ($T/T_m < 0.3$): Bu sıcaklık aralığında adatomların enerjisi, yüzeydeki düzensizliklerden kaynaklanan gölgelenme etkilerini aşmak için yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle adatomlar yüzeyde yeterince hareket edemez ve yüzey difüzyonu sınırlı olmaktadır. Bu koşullar altında film, zayıf şekilde bağlanmış, küçük ve uzamış tanelerden oluşan sütunlu, gözenekli bir morfolojiye sahiptir. Gölgelenme etkisi, düşük difüzyon oranı ve sınırlı adatom hareketliliği bu morfolojinin başlıca nedenleri arasındadır. Bu bölgede büyüme genellikle ada tipi mekanizmayla gerçekleşmektedir (Abegunde et al. 2019).

Bölge 2 ($0.3 < T/T_m < 0.5$): Altlık sıcaklığının artmasıyla birlikte adatomlar daha hareketli hale gelir, yüzey üzerindeki difüzyon etkinleşir ve daha yoğun yapılar oluşmaktadır. Bu bölgede, yüzey daha düzgün ve homojen bir görünüm kazanmaktadır. Oluşan taneler daha büyüktür ve altlık-film ara yüzeyinden başlayarak eşboyutlu sütun yapılar şeklinde uzanmaktadır. Mikro yapıdaki bu gelişim, adatomların yüzey boyunca daha etkin bir şekilde yayılmasıyla doğrudan ilişkilidir (Alfonso et al. 2012; Abegunde et al. 2019).

Bölge 3 ($T/T_m \approx 0.5$): Bu sıcaklık seviyesinde yalnızca yüzey difüzyonu değil, aynı zamanda hacimsel difüzyon da etkin hale gelmektedir. Tavlama ve yeniden kristalleşme gibi mekanizmalar, film yapısını büyük ölçüde etkilemektedir. Sonuç olarak, taneler daha belirgin şekilde eş boyutlu hale gelir ve kristalin yapı daha gelişmiştir. Bu bölge, filmin nihai morfolojisinin belirlendiği aşamadır (Abegunde et al. 2019).

Bölge T (Geçiş Bölgesi): Bölge 1 ile Bölge 2 arasında yer alan bu geçiş bölgesi, düşük poroziteye sahip, tanecik yapıları yoğun ancak belirgin olmayan lifsi morfolojilerle karakterize edilmiştir. Geçiş bölgesindeki taneler, Bölge 1'e göre daha az gözeneklidir fakat tamamen yoğun bir yapı da göstermez. Bu nedenle, film morfolojisinde karma bir yapı gözlenir ve film yoğunluğu kademeli olarak artmaktadır (Alfonso et al. 2012; Gómez et al. 2015; Abegunde et al. 2019).



Şekil 1.9. İnce metal filmlerin yapı bölgesi diyagramları: (a) Buharlaştırılmış filmler için Movchan–Demchishin diyagramı. (b) Püskürtmeli filmler için Thornton diyagramı (Nikiforov et al. 2022)

Amorf ince filmler, yalnızca kısa menzilli düzene sahip yapılardır ve kristal örgü yapısından sapmalar gösteren bağ açıları ve uzunluklarıyla karakterizedir. Bu filmler genellikle oda sıcaklığında veya düşük sıcaklıklarda oluşmaktadır. Bu sıcaklıklarda adatomların yüzeydeki hareketliliği oldukça sınırlıdır ve böylece adatomlar neredeyse yüzeye çarptıkları noktada yapıya dahil olmaktadır. Ayrıca, yüksek biriktirme hızları da adatomların enerjik bölgelere göç ederek daha düzenli bir yapıya ulaşmalarını engellemektedir. Bazı gazların (örneğin oksijen ve azot) kristal büyümesini engelleyerek amorf yapıların oluşumuna katkı sağladığı belirtilmiştir (Pelliccione and Lu 2008).

Polikristal ince filmler, farklı yönelimlere sahip mikro veya nano boyutlu kristalitlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Bu kristalitler arasında tane sınırları bulunmaktadır. Polikristal yapıların oluşumu, genellikle amorf yapılara göre daha yüksek biriktirme sıcaklıklarında gözlemlenir. Çünkü yüksek sıcaklıklar, adatomların yüzeyde daha fazla hareket etmelerine ve mevcut adacıklara bağlanarak yeni çekirdekler oluşturmalarına olanak tanımaktadır. Bu çekirdekler belirli bir büyüklüğe ulaştıklarında kararlı hale gelir ve birleşerek filmin büyümesine katkı sağlamaktadır. Kristalit boyutu, genellikle sıcaklık arttıkça artmaktadır. Film kalınlığı da bu boyutu etkiler ve yanal büyüme birleşme süreçleriyle sınırlandırılırken, film kalınlığı dikey büyümeyi kontrol etmektedir. Özellikle termoelektrik uygulamalarda, taşıyıcı ve fonon yayılımını kontrol edebilmek için bu mikro yapılar büyük önem taşımaktadır (Ma and Sinha 2012; Valalaki et al. 2016).

Epitaksiyel ince filmler, kristal yapısı alt tabakanın kristal yapısıyla uyumlu olan, düzenli kristal örgüsüne sahip yapılardır. Epitaksiyel filmler, genellikle buhar fazında büyüme yöntemleriyle elde edilir ve özellikle yüksek kaliteli yarı iletken yapılar (kuantum kuyuları, teli vb.) üretiminde kullanılmaktadır. Epitaksiyel büyüme, yüzey reaksiyonları, buhar fazındaki türlerin taşınması, alt tabakanın yapısı ve sistemin termodinamik denge koşulları gibi birçok değişkene bağlıdır. Epitaksiyel filmlerin oluşumu, adatomların yeterli yüzey hareketliliği sağlayabildiği, "epitaksiyel sıcaklık" olarak tanımlanan kritik sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık sistemden sisteme değişmektedir. Büyüme sırasında ortaya çıkan kafes uyumsuzluğu ve termal genişleme katsayılarındaki fark, film üzerindeki gerilmeyi artırarak büyüme hızını etkileyebilir. Ayrıca alt tabaka yüzeyindeki kontaminasyonlar da epitaksiyel büyümeyi engelleyebilmekte ve bu işlemler genellikle yüksek vakum koşullarında yürütülmektedir (Dresselhaus et al. 2007).

İnce film kaplamalar, günlük hayatımızda yaygın olarak kullanılan ürünlerden ileri teknoloji uygulamalarına kadar oldukça geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Bu nedenle, kaplama teknikleri neredeyse tüm teknolojik alanlarda uygulanmakta ve gaz sensörlerinden uzay ve savunma sanayisine, tıptan enerji üretimine, elektronik cihazlardan tekstil ve çimento sektörüne kadar çok çeşitli alanlarda değerlendirilmektedir. Geleneksel kaplama yöntemlerine göre ince film kaplamaların daha uzun raf ömrü, estetik yüzey kalitesi, renk çeşitliliği ve çizilme direnci gibi avantajları, bu alanlardaki kullanımını hızla artırmaktadır (Qiu et al. 2017; Chang et al. 2018; Zhou et al. 2018; Dada et al. 2019). Örneğin, mikroelektronik endüstrisinde yarı iletkenler, çok katmanlı iletken metaller, entegre devreler gibi elektronik bileşenlerin üretiminde ince film teknolojileri kritik bir rol oynamaktadır. Otomasyonun yaygınlaşması ve ileri teknolojik araçların üretimi, bu alandaki uygulamaları daha da artırmıştır. Enerji depolama teknolojilerinde, özellikle mikro süper kapasitörlerin üretimiyle birlikte çip tabanlı enerji çözümleri geliştirilmiştir. Araştırma amaçlı olarak, elmas benzeri karbon filmler, optik filtreler, lazer aynaları, süper iletken yapılar ve kuantum dedektörleri gibi birçok gelişmiş yapı bu yöntemle üretilmektedir. Tüketici ürünlerinde ise aynalar, gıda ambalajları, gözlük camları, mimari camlar ve dayanıklı alet kaplamaları gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tıp alanında ise, özellikle düşük sürtünmeli ve aşınmaya dayanıklı biyoyumlu kaplamalar sayesinde protezler, implantlar, stentler ve MR cihazlarının

bileşenleri gibi birçok tıbbi ekipman ince film teknolojileriyle üretilmektedir. Akıllı telefonlar ve elektronik cihazlar da estetik ve dayanıklılık amacıyla bu kaplamaları yoğun şekilde kullanmaktadır. Ayrıca manyetik hafıza, ivme sensörleri ve diğer algılayıcılar da ince film teknolojilerinin bir başka önemli uygulama alanıdır. Aşınma ve korozyona karşı dayanımın artırılması gereken durumlarda da yüzeyler ince film kaplamalarla güçlendirilmekte ve bu kaplamalar, askeri uygulamalarda gece görüş cihazları, uçuş sistemleri ve kızılötesi görüntüleme sistemleri gibi teknolojilerde önemli yer tutmaktadır (Sangeetha et al. 2014; Kulkarni and Kulkarni 2015; Saha and Das 2021).

İnce film kaplama süreçlerinde, materyallerin kaynaktan (hedef püskürtme, buharlaştırma ya da gaz reaksiyonları yoluyla) alt tabakadaki büyüme yüzeyine atom düzeyinde aktarılması için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında yer alan fiziksel buhar biriktirme teknikleri; termal veya elektron demetiyle buharlaştırma, katodik ark biriktirme, iyon kaplama, iyon demeti püskürtme, darbeli lazer biriktirme ve farklı tiplerde püskürtme yöntemlerini kapsamaktadır. Bu teknikler arasında, magnetron sıçratma fiziksel buhar biriktirme yöntemi, çok bileşenli nitrür filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Johansson et al. 2018; Shu et al. 2020; von Fieandt et al. 2020).

1.5. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniği

Fiziksel Buhar Biriktirme, ince filmlerin yüzeylere atomik düzeyde biriktirilmesini sağlayan köklü ve güvenilir bir teknolojidir. Yüz yılı aşkın bir geçmişe sahip olan bu yöntem, 1960'lı yıllardan itibaren literatürde “fiziksel buhar biriktirme” terimiyle anılmaya başlanmıştır. Günümüzde PVD, tribolojik performansın iyileştirilmesi, optik özelliklerin optimize edilmesi, estetik kaplamaların geliştirilmesi gibi çok çeşitli uygulama alanlarında yaygın olarak tercih edilmektedir. Özellikle kesici takım ömrünün uzatılması, sürtünme katsayısının düşürülmesi ve termal özelliklerin artırılması gibi alanlarda önemli katkılar sunmaktadır (Baptista et al. 2018).

Bu teknoloji, hedef olarak adlandırılan katı bir kaynaktan malzemenin atomize edilmesi veya buharlaştırılması ilkesine dayanır ve biriktirme işlemi genellikle vakum altında, gaz atmosferinde, plazma ortamında ya da elektrolitik koşullarda gerçekleştirilir.

PVD işlemleri, düşük işlem sıcaklığı ve çevre dostu karakteriyle öne çıkmakta; bu yönüyle yüksek sıcaklık gerektiren Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) gibi yöntemlere karşı önemli avantajlar sunmaktadır. Bu yöntemle elde edilen kaplamalar, yüksek yapışma kabiliyeti, homojen film oluşumu, istenen yapısal özelliklerin tasarlanabilirliği, kontrollü morfoloji ve geniş bir malzeme yelpazesine uyum gibi çok sayıda üstünlük sağlamaktadır (Baptista et al. 2018; Deng et al. 2020).

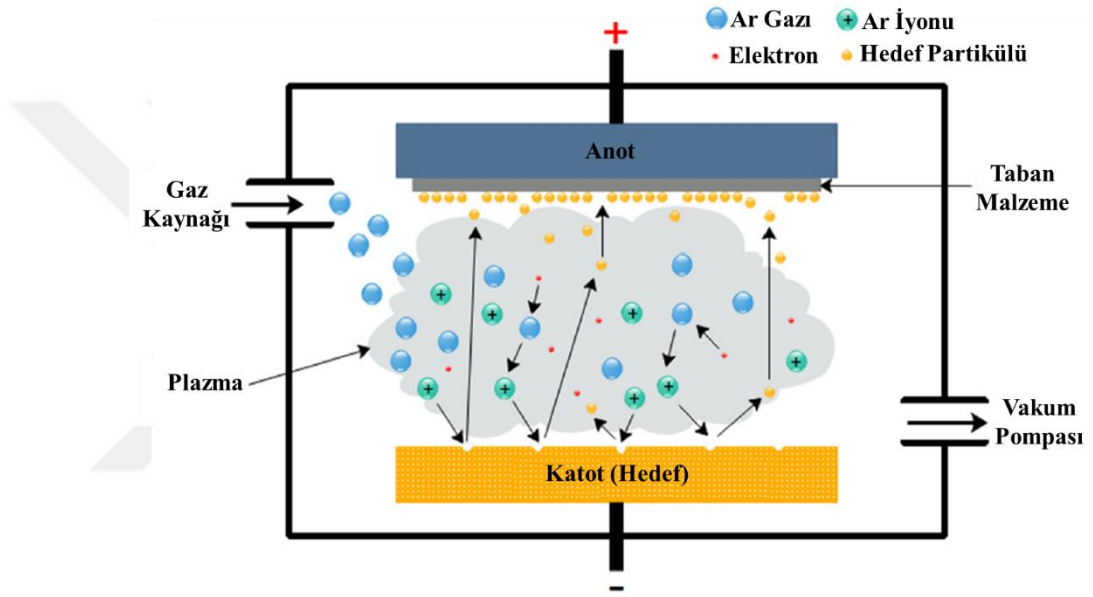
PVD teknikleri günümüzde sürekli olarak gelişmekte ve optimize edilmektedir. Özellikle plazma iyonizasyonunun artırılması, hedef kullanım verimliliğinin iyileştirilmesi ve atomik bombardıman etkinliğinin artırılması gibi teknik alanlarda yoğun araştırmalar sürdürülmektedir (Baptista et al. 2018). Bununla birlikte, biriktirme sürecinde alt tabaka yüzeyinde mevcut olan topografik düzensizlikler ya da yabancı partiküller, büyüme kusurlarına yol açabilmekte ve bu durum kaplamanın genel kalitesini ve fonksiyonel özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Söz konusu kusurlar, özellikle aşınma direnci, korozyon dayanımı ve oksidasyon direnci gibi kritik özelliklerde belirgin kayıplara neden olabilmektedir. Bu nedenle, mekanik yüzey işlemleri, kimyasal temizlik ya da iyon aşındırma gibi alt tabaka hazırlık adımları, yüksek kaliteli kaplamaların elde edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır (Panjan et al. 2020). Öte yandan, PVD süreçlerinde enerji verimliliğinin artırılması ve üretim maliyetlerinin düşürülmesi, endüstriyel uygulamalar açısından hâlen temel hedeflerden biri olmayı sürdürmektedir (Baptista et al. 2018).

1.5.1. Magnetron Sıçratma

Magnetron sıçratma, PVD yöntemleri arasında çok yönlülüğü ve yaygın kullanımıyla öne çıkan etkili bir ince film kaplama tekniğidir (Şekil 1.10). Tüm PVD süreçleri vakum ortamında gerçekleştirilir ve genellikle kaplanmak istenen malzemeden oluşan katı bir hedeften atomların fiziksel bir mekanizma ile buhar fazına geçirilmesine dayanmaktadır. Bu süreçte sistem içerisine çalışma gazı olarak genellikle argon (Ar) verilir ve hedef ile altlık arasına uygulanan yüksek gerilim yardımıyla bu gaz iyonize edilerek bir plazma ortamı oluşturulur. Plazmadaki pozitif yüklü argon iyonları negatif potansiyel altında tutulan hedef yüzeyine hızla yönelir ve burada gerçekleşen çarpışmalar sonucunda hedef yüzeyinden atomlar kopartılarak buhar fazına geçmektedir. Buharlaşan

1. GİRİŞ

atomlar vakum ortamında doğrusal olarak altlığa doğru ilerler ve yüzeyde yoğunlaşarak kaplama tabakasını oluşturur. Magnetron sıçratma tekniğinde geleneksel sıçratma sürecine hedefin çevresine uygulanan manyetik alanlar entegre edilmesiyle geliştirilmiştir. Manyetik alanlar plazmadaki elektronların hareketini sınırlandırarak iyonlaşma verimliliğini artırır ve hedef yüzeyine çarpan iyon sayısını yükseltmektedir. Böylece hedef atomları yüzeyden daha verimli şekilde kopartılır ve altlık yüzeyinde film oluşumu daha hızlı, yoğun ve homojen bir yapıda gerçekleşmektedir (Paul et al. 2000; Cheng et al. 2025).



Şekil 1.10. Magnetron sıçratma şematik çizim (Gerard et al. 2022)

Magnetron sıçratma, kaplama kalınlığı, bileşimi ve mikroyapısı üzerinde yüksek düzeyde kontrol imkânı sunması nedeniyle özellikle fonksiyonel ince film uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu yöntemle yüksek saflıkta, korozyona dirençli, homojen yapılı ve alt tabakaya iyi tutunan filmler üretilmektedir. Üretim sürecinde organik çözücü ve bağlayıcıların kullanılmaması nedeniyle çevre dostu bir teknik olarak öne çıkmaktadır. Aynı zamanda elektrotların iletkenliğini artırmakta ve aktif malzeme kullanımını en üst düzeye çıkartmaktadır (Gutpa et al. 2022). Düşük sıcaklıklarda çalışabilmesi, artık gerilimleri azaltmaktadır. Bu özellik sayesinde sıcaklığa duyarlı polimer alt tabakalara da başarıyla uygulanabilmektedir (Paul et al. 2000; Baptista et al. 2018; Cheng et al. 2025). Yöntem, paslanmaz çelik ve bakır folyo gibi iletken yüzeylere, silikon gibi yarı iletkenlere ve cam gibi yalıtkan malzemelere kaplama

yapılmasına olanak tanımaktadır (Alam et al. 2022; Gao et al. 2023; Kumar et al. 2024; Wei et al. 2024). Ayrıca, buharlaştırma yöntemlerine göre daha temiz bir biriktirme süreci sunmaktadır. Elde edilen filmler daha yoğun olur ve alt tabakada oluşabilecek iç gerilimler daha sınırlı düzeyde kalmaktadır. Katodik temizleme uygulamalarıyla alt tabaka yüzeyindeki kontaminasyonlar da giderilebilmektedir (Paul et al. 2000; Baptista et al. 2018).

Filmin yapısını ve performansını belirleyen birçok püskürtme parametresi bulunmaktadır. Alt tabaka özellikleri, sıcaklık, püskürtme gücü, gaz akış hızı, biriktirme basıncı, bias voltajı ve hedef ile alt tabaka arasındaki mesafe bu parametreler arasında yer almaktadır. Her bir parametre, elde edilen filmin yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Lobe et al. 2021; Zhou et al. 2024).

Alt tabakanın kristal yapısı ve yüzey topografisi, çekirdeklenme mekanizmalarını ve film büyümesini etkileyerek morfolojiyi şekillendirmektedir (Liu et al. 2023). Alt tabaka sıcaklığı, atomların yüzeydeki hareketliliğini ve kristalleşme davranışlarını doğrudan etkilemektedir (Wang et al. 2024). Sıçratma gücü ise film kalınlığı, tane boyutu ve kristalinite gibi özellikler üzerinde belirleyicidir. Ancak gücün aşırı artırılması, yüzey pürüzlülüğü ve iç gerilimi artırarak filmde delaminasyon riski yaratabilir (Uzakbaiuly et al. 2021; Gerard et al. 2022; Zhang et al. 2023a).

Gaz akış hızı ve biriktirme basıncı, parçacıkların enerjisini ve çarpışma yoğunluğunu etkilemektedir. Bu parametreler film yoğunluğunu ve gözenekliliğini belirlemektedir. Düşük akış hızları veya basınçlar daha yoğun yapılar oluştururken, yüksek değerlerde gözenek miktarı artmaktadır. Bu durum mekanik kararlılığı ve iletkenliği olumsuz etkileyebilir (Shi et al. 2021, 2023; Zhao et al. 2024). Bias voltajı, pozitif iyonların film yüzeyine ulaşmasını kolaylaştırmaktadır. Bu etki sayesinde filmler daha yoğun olur ve tane yönelimi kontrol edilebilmektedir. Ancak bias voltajının aşırı yükseltilmesi filmde çatlama ya da ayrışma sorunlarına yol açabilir (Romo Jiménez et al. 2022; Kumar et al. 2024).

Hedef ile alt tabaka arasındaki mesafe de film oluşumunu etkileyen önemli bir parametredir. Kısa mesafeler, parçacıkların yüzeye daha yüksek enerjiyle ulaşmasını

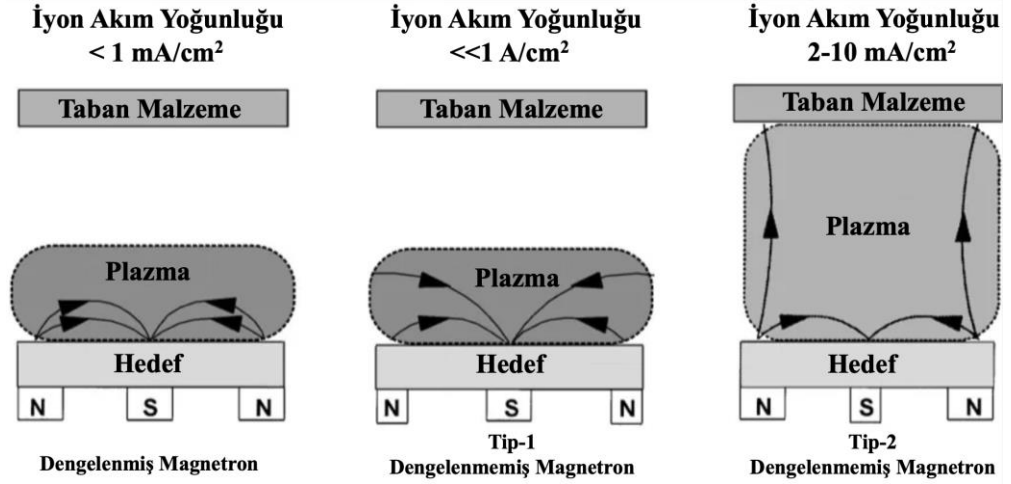
sağlamaktadır. Bu da daha yoğun ve kristalli film yapılarının oluşmasına katkı sunmaktadır (Kumar et al. 2021).

Magnetron sıçratma nitrür, sülfür, oksit, karbon temelli ve metal filmlerin sentezinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Geçiş metali nitrürleri yüksek iletkenlik ve kararlılık özellikleriyle öne çıkmaktadır. Sülfür ve oksit yapılar ise iyon taşınımı ve kapasite performansını iyileştirebilir. Karbon temelli yapılar ve metal filmler hem iletkenliği artırır hem de mekanik kararlılığa katkı sağlamaktadır (Jrondi et al. 2023; Iqbal et al. 2024).

Bu yöntemde DC (Doğru Akım) ve RF (Radyo Frekansı) gibi farklı güç kaynakları kullanılabilir. Ayrıca gelişmiş teknikler olan HiPIMS (Yüksek Güç Darbeli Magnetron Sıçratma) ve PEMS (Plazma Destekli Magnetron Sıçratma) yardımıyla plazma yoğunluğu ve iyonlaşma oranı artırılabilir. Harici manyetik alanlar, yardımcı anotlar ve otomasyon sistemleri gibi ek teknolojilerle biriktirme oranı artırılmakta ve daha karmaşık yapılar üretilebilmektedir (Baptista et al. 2018; le Febvrier et al. 2021).

1.5.1.1. Konvansiyonel veya Dengeli ve Dengesiz Magnetron Püskürtme

Dengesiz magnetron sıçratma (unbalanced magnetron sputtering) teknolojisi, dengeli magnetron sistemlerinin sınırlamalarını aşmak üzere geliştirilmiş ve özellikle 1990'lı yıllardan itibaren çok kaynaklı kapalı alan sistemlerine entegre edilerek kaplama teknolojilerinde önemli bir dönüşüm sağlamıştır. Dengeli magnetronlar ilk olarak 1970'li yılların başında, malzeme özelliklerini iyileştirmek amacıyla geliştirilmiş ancak plazmanın yalnızca hedef yüzeyine yakın dar bir bölgede sınırlı kalması, kaplama homojenliğini ve iyon bombardıman etkisini sınırlamıştır (Danielewski and Antoszewski 2020). Bu sınırlamaların aşılması amacıyla 1980'li yılların sonlarına doğru dengesiz magnetron tasarımı geliştirilmiş ve bu tasarım 1990'ların başlarında kapalı alanlı çoklu kaynak sistemlerine entegre edilerek daha güçlü iyon akımı, daha yüksek plazma yoğunluğu ve daha geniş kaplama alanı gibi önemli avantajlar sunmuştur (Marchese et al. 2018; Yangfan et al. 2019). Dengelenmiş ve dengelenmemiş manyetik alanda magnetron sıçratma yönteminin şematik görüntüsü Şekil 1.11'de verilmiştir.



Şekil 1.11. Dengelenmiş ve dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma (Kelly and Arnell 2000)

Dengesiz magnetron tasarımında, merkez kutup ile dış halka mıknatıslar arasında bir dengesizlik oluşturarak dış halkadaki mıknatıslar merkez kutba göre güçlendirilmiştir. Bu düzenleme sayesinde plazma yalnızca hedef yüzeyinde sınırlı kalmaz aynı zamanda hedeften uzaklaşarak taban malzeme bölgesine kadar yayılabilir. Bunun sonucu olarak, taban malzeme yüzeyinde 10 mA/cm^2 ve daha üzeri iyon akım yoğunlukları elde edilebilmektedir ki bu değerler dengeli magnetronlara göre oldukça yüksektir (Marchese et al. 2018; Yangfan et al. 2019). Ayrıca, dengesiz magnetron sıçratma sırasında taban malzemeye ulaşan iyon akımı genellikle hedef akımı ile orantılıdır. Bu durum, bir yandan kaplama sırasında yüksek iyon bombardımanı sağlarken, diğer yandan artan birikim hızına rağmen iyon/atom oranının sabit kalmasına olanak tanımaktadır. Bu özellik, dengesiz magnetronu klasik iyon kaplama yöntemlerinden ayıran temel avantajlardan biridir (Danielewski and Antoszewski 2020).

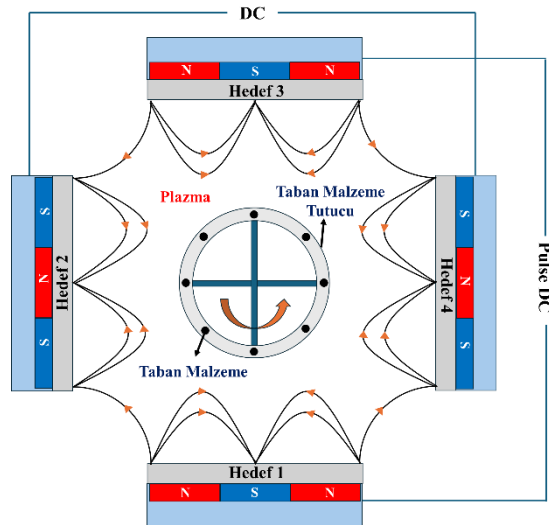
Kapalı alanlı dengesiz magnetron sıçratma (CFUBMS) sistemi, bu teknolojik gelişmelerin bir sonucu olarak geliştirilmiş son derece esnek bir yöntemdir. CFUBMS, hem yüksek kaliteli ve yüzeye güçlü şekilde bağlanan filmler üretme kapasitesi hem de geniş bir endüstriyel uygulama yelpazesi için uygunluğu ile öne çıkmaktadır. Bu sistemlerde genellikle tip-2 olarak adlandırılan ve dış kutupların merkez kutba göre güçlendirildiği dengesiz magnetronlar kullanılsa da bazı özel uygulamalarda merkez kutbun dış kutuplara göre güçlendirildiği ters düzenlemelere (tip-1) de başvurulabilmektedir. Plazma sıkışmasının farklı magnetron tiplerinde nasıl değiştiğini

gösteren grafikler, Şekil 1.11'de gösterildiği gibi, bu sistemlerin iyon ve atom akıları üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır (Danielewski and Antoszewski 2020).

Sonuç olarak, kapalı alanda dengesiz magnetron sıçratma yöntemi, plazma yoğunluğunu ve iyon bombardımanını etkin şekilde kontrol etme yeteneği sayesinde, yüksek kaliteli kaplamaların elde edilmesinde kritik rol oynayan, gelişmiş ve çok yönlü bir kaplama teknolojisidir (Marchese et al. 2018; Yangfan et al. 2019; Danielewski and Antoszewski 2020).

1.5.1.2. Kapalı alanda dengesiz magnetron sıçratma

Kapalı alanda dengesiz magnetron sıçratma yöntemi (Şekil 1.12), özellikle kompleks geometrilere sahip yüzeylerin kaplanmasında sağladığı yüksek iyon akımı ve plazma yoğunluğu nedeniyle son yıllarda dikkat çeken bir PVD tekniği olarak öne çıkmaktadır. Dengesiz magnetronların sunduğu avantajlara rağmen, tek bir kaynakla karmaşık parçaların yüzeyinde üniform bir kaplama elde etmek hâlen zorluk arz etmektedir. Bu sınırlamayı aşmak amacıyla, birden fazla magnetron içeren sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerde, bitişik magnetronların manyetik dizilimleri ya benzer (aynı kutuplu) ya da zıt (karşıt kutuplu) olacak şekilde tasarlanmaktadır. Manyetik kutupların benzer olduğu düzenlemeye "ayna tipi" (mirrored), zıt kutuplu olanlara ise "kapalı alan" (closed field) konfigürasyonu adı verilmektedir (Aouadi et al. 2014).



Şekil 1.12. Kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma tekniğinin şematik gösterimi

Ayna tipi düzenlemede, manyetik alan çizgileri vakum odasının duvarlarına yönelmekte ve bu alanları takip eden ikincil elektronlar duvarlara çarparak kaybolmaktadır. Bu durum, hedef-taban malzeme hattında düşük plazma yoğunluğuna yol açmaktadır. Buna karşılık, kapalı alan konfigürasyonunda, alan çizgileri magnetronlar arasında birbirine bağlanmıştır ve elektron kayıpları en aza indirilmiştir. Bu sayede, taban malzemenin bulunduğu bölgede yoğun bir plazma oluşmaktadır (Aouadi et al. 2014; Niemczyk et al. 2015). Yapılan çalışmalar, kapalı alan konfigürasyonunda çalışıldığında, taban malzemeye çarpan iyon/atom oranının aynalı veya tek dengesiz magnetron konfigürasyonlarına kıyasla yaklaşık 2 ila 3 kat daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, hedefe olan mesafe arttıkça, bu oran kapalı alan lehine daha da belirgin hâle gelmektedir (Kelly and Arnell 2000).

İngiltere’de faaliyet gösteren Teer Coatings Ltd., kapalı alan sistemlerinin endüstriyel potansiyelini erken fark eden firmalardan biri olmuş ve 1990’lı yılların başında hem ticari hem de araştırma amaçlı kullanım için patentli CFUBMS sistemlerini geliştirmiştir. Bu sistemlerde genellikle döner tabla etrafına dikey olarak yerleştirilmiş çift sayıda magnetron bulunmakta ve her bir magnetronun komşusuyla zıt manyetik kutupta olacak şekilde hizalanması sağlanmaktadır. Böylece sistemdeki alan çizgileri magnetronlar arasında kapanmakta ve taban malzeme yüzeyine taşınan iyon akımı önemli ölçüde artmaktadır (Kelly and Arnell 2000).

Sonuç olarak, kapalı alanda dengesiz magnetron sıçratma yöntemi, hem iyon/atom oranını artırarak kaplama özelliklerini iyileştirmesi hem de yüksek yoğunluklu plazma ortamı oluşturması sayesinde ileri düzey kaplama teknolojileri içinde önemli bir yere sahiptir. Bu teknik, özellikle çok bileşenli, kompleks şekilli ve yüksek performans gerektiren yüzey uygulamaları için oldukça uygun bir çözüm sunmaktadır.

1.6. Taguchi Yöntemi

Taguchi yöntemi, deney tasarımı (DOE) yaklaşımlarından biri olup, sınırlı sayıda deneme ile sistematik ve verimli bir şekilde en iyi parametre kombinasyonunu belirlemeye yönelik geliştirilmiş güçlü bir optimizasyon tekniğidir. Japon mühendis

Genichi Taguchi tarafından geliştirilen bu yöntem, özellikle ürün ve süreç kalitesinin artırılması amacıyla tercih edilmektedir (Nian et al. 1999).

Bu yöntemin temel amacı, kontrol edilebilir faktörlerin çıktı üzerindeki etkisini en az deneyle belirleyerek en uygun koşulları saptamaktır. Bunu yaparken, faktörler ve seviyeleri belirlenerek uygun bir ortogonal dizi (orthogonal array - OA) seçilmektedir. Ortogonal diziler, tüm faktör seviyelerinin dengeli biçimde temsil edildiği önceden tanımlanmış deney matrisleridir ve deney sayısını önemli ölçüde azaltmaktadır. Örneğin, üç faktörün ikişer seviyede incelendiği bir deneyde klasik tam faktöriyel yöntemde sekiz deneme gerekirken, Taguchi L₄ OA ile sadece dört deney yeterlidir (Athreya and Venkatesh 2012).

Yöntem, “daha küçük daha iyidir”, “daha büyük daha iyidir” ve “hedefe en yakın daha iyidir” gibi üç temel performans karakteristiğine göre sonuçları değerlendirir. Bu değerlendirmelerde kullanılan temel metriklerden biri, sinyal/gürültü (S/N) oranı olup çıktıdaki değişkenliği minimize ederken ortalama performansı maksimize etmeyi hedeflemektedir. Bu oran, logaritmik bir ölçüdür ve yüksek S/N değeri, daha kararlı ve istenen çıktıya yakın sonuçlar anlamına gelmektedir. S/N oranı, örneğin “daha küçük daha iyidir” tipi için Denklem 2.1’deki gibi hesaplanmaktadır:

$$S/N = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k^2 \right) \quad 2.1$$

Burada y_k her bir deneydeki çıktı değeri, n ise tekrar sayısını tanımlamaktadır.

Deneylerin ardından elde edilen veriler çeşitli istatistiksel analizlerle değerlendirilmektedir. Bunlar arasında varyans analizi (ANOVA), ortalamaların analizi (ANOM) ve regresyon gibi yöntemler yer almaktadır. ANOVA sayesinde, her bir faktörün çıktıya katkı yüzdesi belirlenerek en etkili faktörler tespit edilmektedir. Ayrıca, grafiksel analizler de sıklıkla kullanılmaktadır. Örneğin, faktör seviyelerine göre ortalama yanıtların gösterildiği etkiler grafiği, optimizasyonun görsel olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır.

Taguchi yönteminin uygulanma süreci genellikle şu adımları içermektedir:

- (1) kontrol faktörleri ve seviyelerinin belirlenmesi,
- (2) uygun ortogonal dizinin seçimi,
- (3) faktörlerin diziye yerleştirilmesi,
- (4) deneylerin yapılması,
- (5) sonuçların analiz edilmesi
- (6) elde edilen optimum kombinasyonun doğrulama testi ile kontrol edilmesi.

Sonuç olarak Taguchi yöntemi; zaman, maliyet ve kaynak açısından tasarruf sağlarken, çıktının kalitesini artırmayı hedefleyen deneysel çalışmalarda oldukça etkili bir araçtır. Geniş uygulama alanına sahip olan bu yöntem; mühendislikten kimyaya, ekonomiden sağlık bilimlerine kadar birçok alanda başarıyla kullanılmaktadır (Hizam et al. 2024).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Aşınma, sürtünme ve korozyon, hareketli parçalara sahip mekanik sistemlerde kaçınılmaz hasar mekanizmaları arasında yer almakta olup, bu tür malzeme kayıplarını ve enerji tüketimini en aza indirmeye yönelik yeni malzeme tasarımları günümüzde önemli bir araştırma alanı hâline gelmiştir. Son yıllarda, yüksek entropili alaşımlar, birden fazla ana elementten oluşan geniş bileşim alanları sayesinde olağanüstü termal kararlılık, yüksek sertlik, üstün mekanik dayanım, iyi korozyon direnci ve gelişmiş tribolojik özellikler gibi geleneksel alaşımlar ile sağlanamayan çok yönlü performanslarıyla öne çıkmaktadır. Bu bağlamda, literatürde YEA'ların mikroyapı-mekanik özellik ilişkisi, alaşım tasarımı, ısıtılma işlem uygulamaları, yüzey modifikasyonları, kaplamalar ve kompozit yapılar altında hem kuru hem de yağlanmış ortam koşullarındaki tribolojik davranışları kapsamlı şekilde araştırılmıştır. Bununla birlikte, YEA tabanlı kaplamaların yalnızca sürtünme ve aşınma değil, aynı zamanda korozyon ve yüzeye yapışma performanslarının da değerlendirilmesi, bu yeni nesil malzemelerin çok işlevli uygulamalara uyarlanabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır (Kumar 2023).

W.H. Kao ve arkadaşlarının (2021) yapmış oldukları çalışmada, CrNbSiTaZr yüksek entropili alaşım kaplamalarının mekanik, yapısal, tribolojik, yapışma ve korozyon özellikleri üzerindeki etkileri kapsamlı biçimde incelenmiştir. Kaplamalar, radyo frekansı (RF) magnetron sıçratma yöntemiyle tungsten karbür (WC) diskler üzerine biriktirilmiştir. Çalışmanın özgün yönlerinden biri, kaplamaların yarısına 750 °C sıcaklıkta, 60 dakika boyunca azot atmosferinde ısıtılma işlem uygulanmasıdır. Yapısal analizler X-ışını kırınım (XRD) ve Raman spektroskopisi ile gerçekleştirilmiş, karbon katkısının amorf yapıyı güçlendirdiği gösterilmiştir. Mekanik performans, nanoindentasyon ile değerlendirilmiş ve en yüksek sertlik değeri (20,12 GPa) karbon katkısı içermeyen kaplamada ölçülmüştür. Tribolojik performans açısından, %19 asetilen akış oranında hazırlanan kaplama en düşük sürtünme katsayısı (0,05) ve aşınma derinliği (0,29 µm) ile en iyi sonucu vermiştir. Yapışma davranışı kazıma testleriyle analiz edilmiş ve en yüksek kritik yük, karbon içermeyen kaplamada kaydedilmiştir. Ayrıca 0,1 M NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerde, ısıtılma işlem uygulanmış kaplamaların genel olarak daha iyi korozyon direnci sunduğu belirlenmiştir (Kao et al. 2021).

Shih-Yung Tsai ve arkadaşları (2023) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Ni-Cr-Fe-Ti-Al-V yüksek entropili alaşım ince filmlerinin mikro ölçekli tribolojik performansı, özellikle mikro elektro mekanik sistemler uygulamaları açısından değerlendirilmiştir. Filmler, RF magnetron birlikte sıçratma yöntemi kullanılarak Si taban malzemeler üzerine Inconel 718 ve Ti6Al4V gibi hedef malzemelerin sıçratılmasıyla üretilmiş ve bu yöntem sayesinde film bileşimi hassas biçimde kontrol edilebilmiştir. Yapısal olarak YMK ve amorf fazların bir arada bulunduğu çok fazlı bir mikro yapı sergilemiş, Ti6Al4V içeriğindeki artışla birlikte yapısal değişimlerin olduğu gözlemlenmiştir. Nanoindentasyon testleriyle değerlendirilen mekanik özellikler kapsamında, filmlerin sertlik değerleri 8,8–11,2 GPa, elastik modül değerleri ise 161,8–186,2 GPa aralığında ölçülmüştür. Ti6Al4V içeriği arttıkça sertlik değerlerinin yükseldiği belirlenmiştir. Mikro ölçekte gerçekleştirilen tribolojik testlerde ise sürtünme katsayısı 0,17–0,35, özgül aşınma oranı ise $4,1 \times 10^{-7}$ ila $2,3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ arasında değişmiş, Ti6Al4V oranındaki artış ile hem sürtünme katsayısı hem de aşınma oranı azalma eğilimi göstermiştir. Bu doğrultuda, en uygun kompozisyona sahip filmin en iyi tribolojik performansı sunduğu ifade edilmiştir (Tsai et al. 2023).

Lin Yuan ve arkadaşları (2022) tarafından yapılan çalışmada, CSS-42L rulman çeliğinin mekanik dayanımı ve korozyon direncini artırmak amacıyla geliştirilen TiAlMoNbW yüksek entropili alaşım filmleri ile bu alaşımın nitrür formuna dönüştürülmüş versiyonları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Magnetron sıçratma yöntemiyle tek bir kompozit hedeften biriktirilen bu filmler, yapısal olarak XRD, SEM ve AFM analizleriyle karakterize edilmiştir. YEA filminin tek fazlı HMK kristal yapıya sahip olduğu, azot katkısıyla birlikte yapının YMK faza dönüştüğü ve daha yoğun, düzgün bir yüzey morfolojisi kazandığı belirlenmiştir. Nanoindentasyon testleri sonucunda YEN (Yüksek entropili nitrür) filminin sertliğinin 11,43 GPa'dan 25,7 GPa'ya yükseldiği, bu artışın doymuş metal nitrür fazlarının oluşumu ve katı çözelti sertleşmesiyle ilişkili olduğu saptanmıştır. Tribolojik testler, her iki filmin de CSS-42L taban malzeme üzerinde aşınma direncini önemli ölçüde artırdığını ortaya koyarken, nitrürlü kaplamanın sürtünme katsayısını yaklaşık %22, aşınma oranını ise %79 oranında azalttığı gösterilmiştir. Ayrıca, %3,5 NaCl ve 1 mol/L H₂SO₄ ortamlarında gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerde, her iki kaplamanın da düşük korozyon akım yoğunluğu ve düşük korozyon oranı sergilediği; özellikle YEN filminin üstün korozyon

koruma performansı sunduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, tek hedefli sistemle elde edilen nitrürleştirilmiş YEA filmlerin mekanik ve korozyona karşı üstün performans özellikleri sunduğunu göstermektedir (Yuan et al. 2022).

Ya-Chu Hsu ve arkadaşları (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, CoCrFeMnNiAl_x yüksek entropili alaşım filmlerinin mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine Al içeriğinin etkileri detaylı biçimde araştırılmıştır. Filmler, CoCrFeMnNi alaşımı ve Al hedeflerinin RF magnetron birlikte sıçratma yöntemiyle hazırlanmış, Al hedefine uygulanan güç 0–80 W arasında değiştirilerek film bileşiminde farklı Al oranları elde edilmiştir. Yapısal analizler (XRD, SEM, TEM) sonucunda, artan Al içeriği ile birlikte kristal yapının tek HMK fazdan ($x=0$ ve 0,07) YMK + HMK çift fazlı yapıya ($x=0.3$ ve 0.6) ve nihayetinde tek HMK faza ($x=1$ ve 1,3) dönüştüğü belirlenmiştir. Mekanik özellikler, nanoindentasyon ve mikrosütun sıkıştırma testleri ile değerlendirilmiştir. Al içeriğinin artışıyla birlikte sertliğin 5,71 GPa'dan 8,74 GPa'ya, basma akma dayanımının ise 1,59 GPa'dan 3,73 GPa'ya yükseldiği saptanmıştır. Ancak kırılma gerinimi artan Al oranıyla birlikte %20,91'den %13,78'e düşmüştür. İkizlenme yapıları ile HMK fazın birlikte etkisiyle malzemenin güçlenmesine katkı sağladığı ifade edilmiştir. Film yapılarının, daha küçük tane boyutları ve ikizlenme içerikleri sayesinde dökme CoCrFeMnNiAl_x alaşımlarına kıyasla çok daha yüksek sertlik ve mekanik dayanım sunduğu sonucuna varılmıştır (Hsu et al. 2019).

Mohamed El Garah ve arkadaşlarının (2022) yapmış oldukları çalışma, AlTiTaZrHf yüksek entropili nitrür ince filmlerinin azot içeriğinin yapısal ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi, cam ve Si taban malzemeler üzerinde reaktif magnetron püskürtme yöntemiyle incelenmiştir. XRD analizleri, azot oranının artmasıyla filmlerin amorf yapısından YMK tek fazlı yapıya dönüştüğünü göstermiştir. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri, artan azot oranıyla metal bileşenlerin azaldığını ve nitrür fazlarının oluştuğunu doğrulamıştır. Azot akış hızının film morfolojisini kompakt ya da sütunlu olacak şekilde etkilediği belirlenmiş, mekanik özellikler açısından ise %10 azot akış oranında 27,67 GPa sertlik ve 205,56 GPa Young modülü ile en yüksek değerler elde edilmiştir. Söz konusu film ayrıca üstün tribolojik performans ve düşük sürtünme katsayısı sergilemiştir. Bu bulgular, yüksek entropili metal-alt kafes nitrürlerin kontrollü azot oranlarıyla özelliklerinin etkin

şekilde ayarlanabileceğini ve bu sayede uygulama potansiyelinin artırılabilceğini ortaya koymaktadır (El Garah et al. 2022).

Yi Xu ve arkadaşları (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, yüksek güçlü darbeli magnetron püskürtme (HiPIMS) yöntemiyle süper sert AlCrTiVZr yüksek entropili alaşım nitrür filmlerinin sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Azot gaz akış hızının (F_N , 0-20 sccm) HiPIMS plazma deşarjı, element konsantrasyonu, biriktirme oranı, mikroyapı, kesit morfolojisi, kalıntı gerilimi ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Sonuçlar, F_N 'nin artmasıyla deşarj akımının yükseldiği ancak biriktirme oranının azaldığı belirlenmiştir. F_N değerinin 8 sccm ve üzeri olduğu durumlarda doymuş (AlCrTiVZr)N nitrür filmleri elde edilmiş ve bu filmler basit NaCl tipi YMK yapıyı sergilemiştir. Mikroyapıda amorf yapıdan sütunlu kristal yapıya doğru sürekli bir dönüşüm gözlenmiş, F_N 'nin 0 ila 12 sccm arasında plazma yoğunluğunu artırarak yüksek enerjili parçacık bombardımanını güçlendirdiği, ancak F_N daha da artırıldığında plazma enerjisinin azalması nedeniyle bombardıman etkisinin zayıfladığı tespit edilmiştir. $F_N=12$ sccm'de biriktirilen nitrür filmler 41,8 GPa süper sertlik ve $2,3 \times 10^{-7}$ mm³/(N.m) gibi düşük aşınma oranı göstermiştir. Ayrıca, F_N 12 sccm'den 20 sccm'ye yükseldikçe tercih edilen kristal yönelimin (200) düzleminde (111) düzlemine kaydığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma HiPIMS yönteminin yüksek entropili nitrür filmlerin sentezinde başarılı bir şekilde uygulanabileceğini ve azot gaz akış hızının yapısal ile mekanik özelliklerin optimize edilmesinde kritik bir parametre olduğunu ortaya koymaktadır (Xu et al. 2020).

Sameer Kamrudin Bachani ve arkadaşları (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, HiPIMS yöntemiyle çeşitli azot gazı akış oranlarında (RN_2) TiZrNbTaFe ve (TiZrNbTaFe)N yüksek entropili alaşım kaplamaları üretilmiş ve bu kaplamaların mikroyapısal, mekanik, tribolojik, elektriksel ve korozyon özellikleri kapsamlı şekilde araştırılmıştır. İlk olarak, artan RN_2 ile birlikte HiPIMS deşarj akımı ve güç yoğunluğunun yükseldiği, buna karşılık biriktirme oranının azaldığı gözlemlenmiştir. Azot içeriği RN_2 oranına bağlı olarak hızla artmış, belirli bir değerden sonra sabitlenmiştir. XRD ve TEM analizleri sonucunda, azot içermeyen TZNTF ve %17 atomik azot içeren TZNTFN1 kaplamalarının amorf yapıda olduğu, buna karşılık daha yüksek azot oranlarına sahip dört kaplamanın nanokristalin yapıya YMK katı çözelti fazı

içerdiği belirlenmiştir. RN_2 'nin artışıyla sertlik değerlerinin önce arttığı, ardından azaldığı, benzer şekilde sürtünme katsayısında da artıştan sonra bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Amorfun sertliği metal-nitrür fazı oluşumu ve katı çözelti sertleşmesine bağlanırken, kristal yapılu kaplamalarda sertlik esas olarak kalıntı gerilim kaynaklıdır. En yüksek sertlik (36,2 GPa), düşük elastik modül (265 GPa), üstün düşük aşınma oranı ($7,52 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$), yüksek yapışma yükü (11,2 N) ve küçük tane boyutuna (5,1 nm) sahip kaplama, %32 atomik azot içeren ve $RN_2 = \%10$ oranında üretilen TZNTFN3 numunesinde elde edilmiştir. Aynı numune %3,5'lik NaCl çözeltisinde $3,08 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ gibi yüksek bir korozyon polarizasyon direnci sergileyerek kimyasal dayanımıyla da öne çıkmıştır. Bu bulgular, azot oranının hem yapısal hem de fonksiyonel özellikler üzerinde belirleyici rol oynadığını ve özellikle TZNTFN3 kaplamasının sertlik, aşınma direnci ve korozyon performansı açısından umut vadeden bir koruyucu kaplama adayı olduğunu ortaya koymaktadır (Bachani et al. 2021).

Xiangyu Zhang ve arkadaşlarının (2023) yapmış olduğu çalışmada AlCrNbSiTi yüksek entropili alaşım kaplamaları, RF magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak farklı bias voltajlarında başarıyla sentezlenmiş ve ardından 600 °C, 700 °C, 800 °C ve 900 °C sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Bu çalışmada, kaplamaların morfolojik yapısı, kimyasal bileşimi, faz yapısı, mekanik özellikleri ve termal kararlılığı detaylı şekilde incelenmiştir. Tüm kaplamalar, belirgin bir elementel segregasyon göstermeyen düzgün bir yüzey morfolojisi sergilemiş ve artan bias voltajı ile birlikte kolon yapılarının daha yoğun hale geldiği gözlemlenmiştir. Üç faz tahmin parametresine (atomik boyut farkı δ , karışım entalpisi ΔH_{mix} ve $\Delta S_{\text{mix}}/\Delta H_{\text{mix}}$ oranı olarak tanımlanan Ω) dayalı hesaplamalarla da uyumlu olarak, kaplamaların amorf-nanokristalin silisitlerden oluşan nanokompozit bir mikroyapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Artan bias voltajı, iyon bombardıman enerjisini artırarak yüzeydeki büyük partikül kusurlarının giderilmesini sağlamış ve kaplama yoğunluğunu artırmıştır. Özellikle -50 V bias altında üretilen kaplama, yaklaşık 15,2 GPa sertlik, ~254,7 GPa elastik modül ve $5,4 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ aşınma oranı ile en iyi mekanik performansı göstermiştir. Bu örnek, yüksek sertliği ve tokluğu sayesinde çatlama ve aşınma riskini minimuma indirmiştir. Ayrıca, tavlama işlemi sonucunda yaklaşık 24 GPa süper sertliğe ulaşılmış ve bu durum, kaplamalarda sert silisit fazlarının oluşumunun temel sertleşme mekanizması olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen bulgular, AlCrNbSiTi kaplamalarının yüksek sertlik, aşınma direnci ve termal kararlılık

gibi üstün özellikleri nedeniyle endüstriyel uygulamalarda umut vadeden koruyucu kaplama malzemeleri arasında yer aldığını göstermektedir (Zhang et al. 2023b).

Ping-Kang Huang ve Jien-Wei Yeh (2009), AlCrNbSiTiV nitrit kaplamaları Si taban malzeme üzerine eşmolar hedeften reaktif RF magnetron sıçratma yöntemiyle 100-500 °C arası altlık sıcaklıklarında biriktirilmiş ve ardından 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C ve 1000 °C'de vakum ortamında tavlanarak incelenmişlerdir. Tüm kaplamalar yaklaşık $\text{Al}_8\text{Cr}_8\text{Nb}_7\text{Si}_9\text{Ti}_9\text{V}_8\text{N}_{50}$ bileşiminde, tek fazlı NaCl tipi YMK kristal yapı göstermiştir. Artan altlık sıcaklığı tane boyutunun büyümesine ve birim hücre hacminin azalmasına yol açmış, aynı zamanda basma yönündeki kalıntı gerilimi artırmıştır. Yaklaşık 40–41 GPa sertlik değerleri ile süper sert kaplamalar üretilmiştir. Bu üstün mekanik performans güçlü bileşen nitrürlerin birleşik etkisine, çok elementli katı çözelti sertleşmesine ve 8-10 nm düzeyindeki ince taneli yapıya bağlanmıştır. Ayrıca 900 °C'de uygulanan ısıtma işlem sonrasında kristal yapı, kafes parametreleri, tane boyutu ve sertlikte belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu durum kaplamaların yüksek termal kararlılığa ve yapısal bütünlüğe sahip olduğunu göstermektedir (Huang and Yeh 2009).

Sameer Kamrudin Bachani ve arkadaşları (2020) tarafından yapılan çalışmada, VNbMoTaW ve farklı Al içeriklerine sahip VNbMoTaWAl refrakter yüksek entropili alaşım kaplamalar, darbeli doğru akım magnetron birlikte sıçratma yöntemiyle 304 paslanmaz çelik taban malzemeler üzerine biriktirilmiştir. Al katkısı, kaplamaların tane boyutunu, yüzey pürüzlülüğünü ve yoğunluğunu azaltarak daha ince ve yoğun bir mikro yapı oluşumuna neden olmuştur. Özellikle %2,37 atomik oranında Al içeren kaplama, 18,1 GPa sertlik, 241 GPa elastik modül, 0,093 GPa plastik deformasyon direnci ve 0,075 elastik gerinim değerleriyle en iyi mekanik performansı sergilemiştir. Bu iyileşme, Al elementinin çökelti sertleşmesi etkisi ve düşük oksijen içeriği ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, 0,5 M H_2SO_4 ortamında yapılan elektrokimyasal testler hem VNbMoTaW hem de Al katkılı VNbMoTaWAl kaplamaların 304 paslanmaz çelik yüzeylerde korozyon direncini önemli ölçüde artırdığını ortaya koymuştur. En yüksek polarizasyon direnci olan 768,754 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ve 1772 mV'lik geniş bir pasivasyon aralığı, %2,37 Al içeren kaplamada elde edilmiştir. Bu durum, kaplamanın yoğun mikro yapısıyla doğrudan ilişkilendirilmiştir (Bachani et al. 2020).

Cunxiu Zhang ve arkadaşları (2022), $(\text{CrNbTiAlV})\text{N}_x$ yüksek entropili nitrür kaplamalar, AISI 440C çelik taban malzemelere farklı azot akış oranlarında magnetron sıçratma yöntemiyle biriktirilmiş ve azot miktarının film özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmışlardır. Artan azot akışıyla birlikte kaplamalar amorf yapıdan nanokristalin YMK fazına dönüşmüş, bu yapı değişimi sertlik ve artık gerilmede önemli artış sağlamıştır. En yüksek sertlik (49,95 GPa) ve yapışma dayanımı (>50 N), 38 sccm azotla elde edilen nanokristalin yapıda gözlenmiştir. Statik korozyon koşullarında amorf yapıli filmler iyi performans gösterirken, tribo-korozyon altında yapısal bozulmalar nedeniyle bu dayanım azalmıştır. Buna karşın, 38 sccm azot akışıyla en düşük sürtünme katsayısı ($\sim 0,162$), en düşük aşınma oranı ($\sim 7,48 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$) ve en kararlı elektrokimyasal davranışla en iyi genel performansı göstermiştir (Zhang et al. 2022).

Sikai Mei ve arkadaşları (2025) yapmış oldukları bu çalışmada, farklı Nb içeriklerine sahip $(\text{AlCrTiV})_{1-x}\text{Nb}_x$ HEA filmleri, sabit güçlü DC magnetron ile değişken güçlü RF magnetron sıçratma yöntemlerinin birlikte kullanıldığı eş-sıçratma tekniğiyle, Si taban malzeme ve 304 paslanmaz çelik taban malzemeler üzerine biriktirilmiştir. RF gücündeki değişimlerle Nb içeriği kontrol edilmiştir. Araştırma, Nb içeriğinin film mikroyapısı, elektrokimyasal davranışları ve tribolojik özellikleri üzerindeki etkilerini kapsamlı biçimde incelemiştir. Elde edilen bulgulara göre tüm filmler amorf yapıda olup, yüzeyleri yoğun ve düzgün, element dağılımları ise homojendir. Artan Nb içeriğiyle birlikte kesit yapıda kolonsal amorf morfoloji gözlemlenmiş, yüzey pürüzlülüğü ise başlangıçta azalmış ve ardından tekrar artmıştır. Filmlerin kalınlığı 1,2–1,3 μm aralığındadır. Korozyon dayanımı, Nb içeriği arttıkça önce artmış, sonra azalmış ve en yüksek dayanım %32,1 Nb içeriğine sahip numunede elde edilmiştir. Bu durumda korozyonun başlıca tipi çukurcuk korozyonu olup, süreç boyunca Al, Cr, Nb, Ti ve V oksitlerinden oluşan pasif bir tabaka oluşmuştur. Nb elementi, yüzey kalitesini iyileştirerek ve oksijenle olan etkileşim şeklini değiştirerek korozyon direncine katkı sağlamıştır. Sürtünme katsayısı yaklaşık 0.3–0.4 arasında değişmiş ve Nb içeriği bu değeri kayda değer ölçüde etkilememiştir. Ancak, Nb ilavesiyle birlikte filmin bağlanma kuvveti azalmış ve sürtünme testi sırasında film aşınarak altlık yüzeye kadar aşınmıştır. Bu durum, RF sıçratmanın film birikim modunu değiştirmesiyle oluşan kohezyon kaybına ve mekanik özelliklerin bozulmasına bağlanmıştır (Mei et al. 2025).

Bingxu Wang ve arkadaşları (2025), farklı azot oranlarında (R_n) DC magnetron sıçratma yöntemiyle 316 paslanmaz çelik (30 mm x 20 mm x 2 mm) ve Si (100) taban malzemeler üzerine $(\text{AlNbTiZr})\text{N}_x$ YEA filmler biriktirmişlerdir. Filmlerin faz bileşimi, mikroyapısı, mekanik ve tribolojik özellikleri detaylı şekilde karakterize edilmiştir. Bulgular, azotun filmlerde hızla doyuma ulaştığını ve R_n oranı arttıkça azot içeriğinde hafif bir artış gözlemlendiğini ortaya koymuştur. $R_n = 0$ koşulunda biriktirilen filmler amorf yapıda olurken, $R_n = \%0,83\text{--}16,67$ aralığında biriktirilen filmlerde YMK kristal yapısı oluşmuştur. Sertlik ve elastik modül değerleri artan R_n oranıyla belirgin bir düzen göstermemekle birlikte, en yüksek değerler $R_n = \%3,33$ oranında sırasıyla 32,95 GPa ve 468,67 GPa olarak ölçülmüştür. Sürtünme testlerinde, $R_n = 0$ ile biriktirilen alaşım filmi hariç tüm filmler iyi bir aşınma direnci sergilemiştir. Özellikle $R_n = \%16,67$ oranında biriktirilen filmler, $8,95 \times 10^{-8} \text{ mm}^3(\text{N}\cdot\text{mm})$ ile en düşük aşınma oranını göstererek üstün aşınma performansı sunmuştur. Aşınma kalıntıları ve oksit tabakaları incelendiğinde, $R_n = 0$ dışındaki tüm filmlerde TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 ve ZrO_2 fazlarının bulunduğu belirlenmiştir. $R_n = 0$ ile biriktirilen film ise tamamen aşınarak yüzeyden kaybolmuştur. Aşınma mekanizması bakımından, $(\text{AlNbTiZr})\text{N}_x$ filmleri esas olarak abrazif aşınma davranışı sergilerken, AlNbTiZr filminde hem aşındırıcı hem de adeziv aşınma mekanizmaları etkili olmuştur (Wang et al. 2025).

Bu tezin amacı, literatürde ilk kez $\text{TiAlVN}_i\text{-(N)}$ YEA kaplamaları kapalı alan dengesiz magnetron sıçratma tekniğiyle D2 takım çeliği üzerine biriktirerek Taguchi L9 deney tasarımıyla belirlenen üretim parametrelerinin ve uygulanan ısı işlemin etkisini sistematik biçimde incelemektir. Bu kapsamda üretilen $\text{TiAlVN}_i\text{-(N)}$ YEA kaplamaların yapısal, mekanik, tribolojik ve korozyon özelliklerini belirleyerek performans kazanımlarını ortaya koymak ve endüstriyel yük koşullarında optimum parametre setini tanımlamak amaçlanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

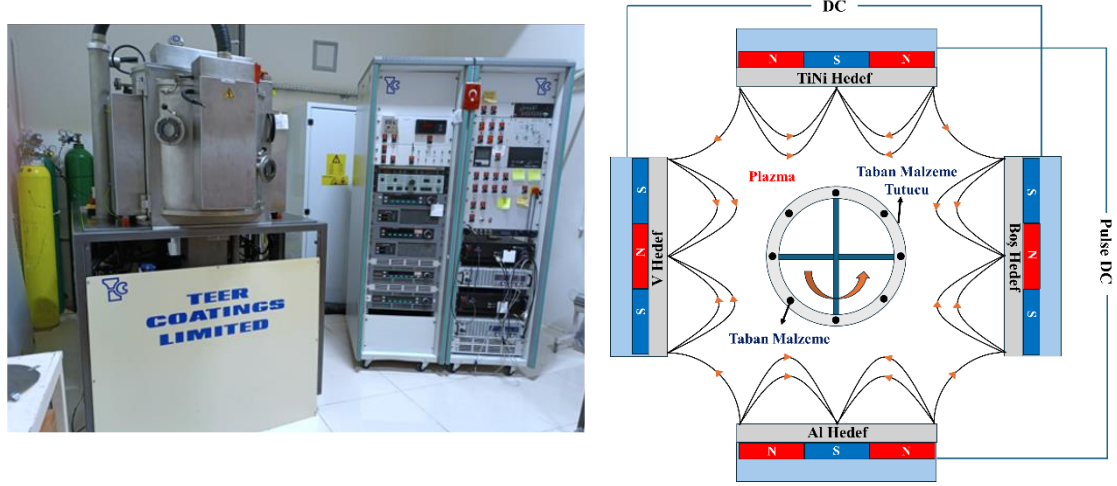
TiAlVN_i(N) yüksek entropili alaşım kaplamaların üretiminde taban malzeme olarak 30 mm çapında ve 3 mm kalınlığında D2 takım çeliği kullanılmıştır. Kaplama işleminden önce, her bir numunenin yüzeyinde uygun ön hazırlık sağlanması amacıyla zımparalama işlemi uygulanmıştır. Bu işlemler sırasında, yüzeyler sırasıyla 180, 240, 400, 600, 800, 1200 ve 1500 mesh boyutundaki silisyum karbür (SiC) aşındırıcı kâğıtlarla mekanik olarak işlenmiş ve yüzey pürüzlülüğü yaklaşık $R_a \approx 0,05 \mu\text{m}$ seviyesine düşürülmüştür. Numuneler, kaplama işlemi öncesinde yüzeyde bulunabilecek olası kirliliklerin giderilmesi ve kaplama tabakasının yüzeye daha iyi tutunmasının sağlanması amacıyla Aqua Regia (kral suyu) çözeltisi içerisinde dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu kimyasal yüzey işlemi sonucunda numuneler kaplama sürecine uygun hale getirilmiştir. D2 takım çeliğinin kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. D2 takım çeliği kimyasal bileşimi (Singh et al. 2015)

Element	C	Si	Mn	Mo	Cr	V	Fe
% Atomik	1,5	0,3	0,4	0,8	11,8	0,8	Denge

3.2. Kaplama Prosesi

TiAlVN_i(N) YEA kaplamalar, Şekil 3.1’de gösterilen kapalı dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemi (Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering–CFUBMS) kullanılarak D2 takım çeliği taban malzeme üzerine biriktirilmiştir. Film kalınlığının belirlenebilmesi amacıyla ek olarak Si taban malzeme de kullanılmıştır. Kaplama işlemi sırasında %99,99 saflıkta birer adet TiNi (%50 Ti, %50 Ni), Al ve V hedefleri ile birlikte, reaktif ortamın oluşturulması için %99,999 saflıkta azot (N₂) gazı kullanılmıştır. TiNi ve Al hedefleri darbeli doğru akım (Pulse-DC) güç kaynağına bağlanırken V hedefi için DC güç kaynağı kullanılmıştır. Proses gazı olarak inert ortam sağlamak amacıyla argon gazı (Ar) da sisteme dâhil edilmiştir.



Şekil 3.1. PVD (PLASMAG 550) sistemi (Teer Coating Ltd.)

Hedef malzemeler ile taban malzemeler arasındaki mesafe 90 mm olarak ayarlanmıştır. Üretilen filmlerin yapısal homojenliğini sağlamak amacıyla, taban malzemeler dairesel bir tutucu üzerine yerleştirilmiş ve plazma ortamı içinde 2 rpm hızla dairesel olarak döndürülmüştür. Her bir deney için beşer adet D2 takım çeliği taban malzemesi eş zamanlı olarak kaplanmıştır. Kaplama işlemi sırasında vakum basıncı $1,33 \times 10^{-6}$ Pa seviyesine düşürülerek, hedef yüzeyinden kopartılan atomların daha yüksek kinetik enerjiyle taban malzeme yüzeyine ulaşması sağlanmıştır. Ayrıca hedef malzemelerdeki kontaminasyonların giderilmesi amacıyla kaplama öncesinde 30 dakika boyunca 800 V bias voltajı uygulanarak yüzey temizliği gerçekleştirilmiştir.

TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin üretiminde kullanılan taban malzeme gerilimi, çalışma basıncı, periyot ve frekansı gibi sistem parametreleri Çizelge 3.2’de sunulmakta olup, tüm deneyler boyunca sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.2. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerinin üretiminde sabit parametreler

Taban Malzeme Gerilimi (-V)	Çalışma Basıncı (Pa)	T (µs)	F (kHz)
100	0,26	2	100

Deneysel parametreler, Taguchi L₉ (3³) ortogonal deney tasarımı esas alınarak belirlenmiş ve bu doğrultuda toplam 9 farklı kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Değişken parametreler olarak Al ve V hedeflerine uygulanan akım (A) ile reaktif N₂ akış hızı seçilmiştir. TiAlVN_i-(N) filmlerin büyütülmesine ilişkin deneyel tasarım ve

parametre seviyeleri Çizelge 3.3’de ayrıntılı olarak verilmiştir. Tüm kaplamalarda TiNi hedefine uygulanan akım sabit olarak 2,5 A değerinde tutulmuştur. Taguchi L₉ (3³) ortogonal deney tasarımı **Çizelge 3.4**’te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Biriktirme işleminde kullanılan parametre ve seviyeler

	Seviyeler		
	1	2	3
Al Hedef Akımı (A)	0,5	0,75	1
V Hedef Akımı (A)	1,5	2	2,5
N₂ Akış Hızı (sccm)	1,5	2	2,5
TiNi Hedef Akımı (A)	2,5		

Çizelge 3.4. Biriktirme işleminde kullanılan Taguchi L₉ (3³) deney tasarımı

	Al (A)	V (A)	N ₂ (sccm)
R1	0,5	1,5	1,5
R2	0,5	2	2
R3	0,5	2,5	2,5
R4	0,75	1,5	2
R5	0,75	2	2,5
R6	0,75	2,5	1,5
R7	1	1,5	2,5
R8	1	2	1,5
R9	1	2,5	2

3.3. Isıl İşlem

TiAlVN_i-(N) YEA kaplamaları kristal yapıya dönüştürebilmek amacıyla Proterm ASP 11/70/500 marka vakum ve argon atmosfer kontrollü tüp fırında (Şekil 3.2) 850 °C’de 2 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmıştır. Çizelge 3.5’te TiAlVN_i-(N) ve ısıtıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin adlandırılması verilmiştir.



Şekil 3.2. Proterm ısıtım fırını

Çizelge 3.5. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin ve ısıtım sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin adlandırılması

	TiAlVN _i -(N) YEA filmler	Isıtım sonrası TiAlVN _i -(N) YEA filmler
R1	D1	D1T
R2	D2	D2T
R3	D3	D3T
R4	D4	D4T
R5	D5	D5T
R6	D6	D6T
R7	D7	D7T
R8	D8	D8T
R9	D9	D9T

3.4. Yapısal Analizler

Üretilen TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin XRD analizleri Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (YÜTAM) bünyesinde bulunan GNR Explorer X-ışını difraksiyon cihazı (Şekil 3.3) ile yapılmıştır. XRD ölçümleri $\lambda=1,5405 \text{ Å}$ dalga boyunda, Cu-K α radyasyon kaynağı kullanılarak 10-90° tarama açısında, 2 derece/dk. tarama hızında ve 0,1° tarama adımında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. GNR Explorer X-ışını difraksiyon cihazı

Üretilen TiAlVNi-(N) YEA filmlerin yüzey topografyası Erzurum Teknik Üniversitesi YÜTAM bünyesinde bulunan ve Şekil 3.4'te gösterilen Quanta FEG 250 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elementel analizleri ise enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) ile belirlenmiştir.



Şekil 3.4. Quanta FEG 250 SEM ve EDS cihazı

TiAlVNi-(N) YEA filmlerin yüzey elementel bileşimi ile kimyasal bağ yapıları, Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) bünyesindeki Specs-Flex model XPS cihazı (Şekil 3.5) kullanılarak incelenmiştir. Bu analizlerde, monokromatik olmayan $\text{Al K}\alpha$ radyasyonu (1486,71 eV) kullanılmıştır. Genel tarama spektrumları 1 eV enerji çözünürlüğünde, yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları ise 0,1 eV çözünürlükle elde edilmiştir.



Şekil 3.5. Specs-Flex XPS cihazı

3.5. Mekanik Özellikler

TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin sertlik ve elastisite değerleri CSM marka nano sertlik cihazı (Şekil 3.6) kullanılarak belirlenmiştir. Daha doğru sonuçlar elde etmek için her numuneden en az beş farklı ölçüm alınarak ortalama değerler hesaplanmıştır.



Şekil 3.6. Nano sertlik test cihazı

3.6. Tribolojik Özellikler

TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin aşınma ve sürtünme katsayısı sonuçları Erzurum Teknik Üniversitesi YÜTAM bünyesinde bulunan Bruker Universal Mechanical Tester (Bruker-UMT) cihazı (Çizelge 3.6) ile belirlenmiştir. Aşınma parametreleri Çizelge 3.4’te verilmiştir.



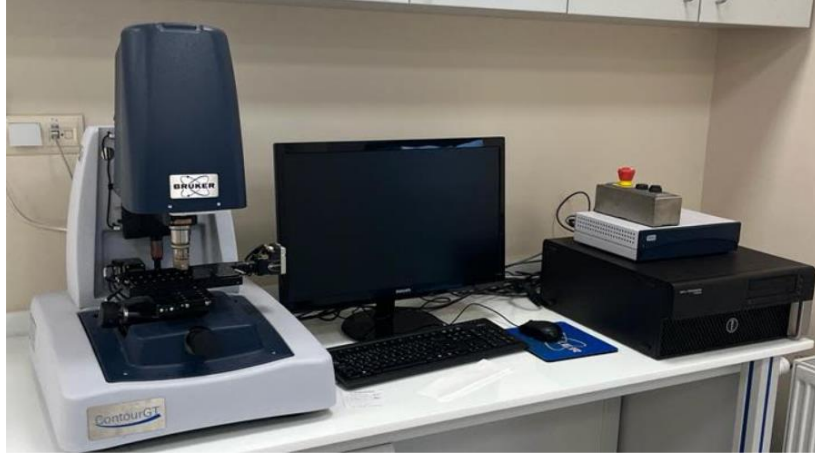
Şekil 3.7. Bruker-UMT marka tribometre cihazı

Çizelge 3.6. Aşınma parametreleri

Parametreler	Değerler
Aşınma Test Tipi	İleri-Geri
Uygulanan Yük (N)	2
Aşınma İzi (mm)	10
Aşınma Süresi (sn)	1000
Karşı Bilye Malzemesi	Al ₂ O ₃
Sıcaklık	23±2 °C
Kayma Mesafesi (m)	10

Aşınma deneyleri sonrası TiAlVN_i-(N)YEA filmlerin aşınma oranlarının hesaplanması için Erzurum Teknik Üniversitesi YÜTAM bünyesinde bulunan Bruker Contour GT 3D optik profilometre cihazı (Şekil 3.8) kullanılmıştır.

$$\text{Aşınma Oranı (mm}^3\text{/N.m)} = \frac{\text{Aşınma Hacmi (mm}^3\text{)}}{\text{Uygulanan Yük (N) x Aşınma Mesafesi (m)}} \quad 3.1$$



Şekil 3.8. Bruker Contour GT 3D optik profilometre cihazı

3.7. Adezyon (Yapışma) Özellikleri

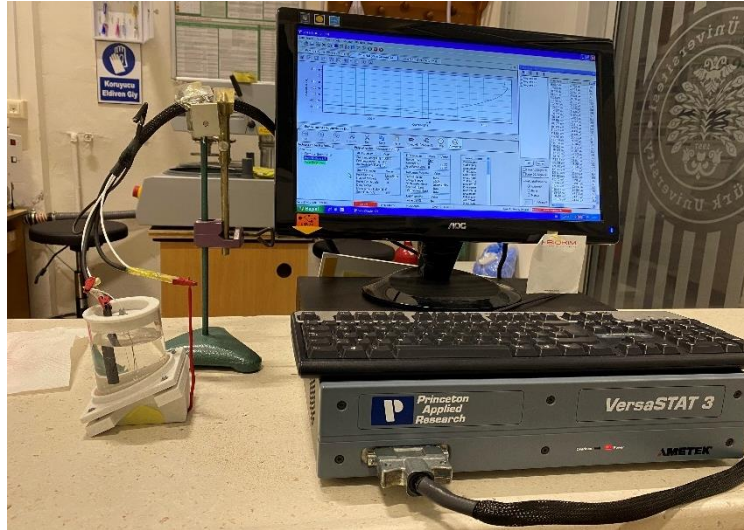
TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin adezyon özelliklerini belirlemek için çizik testleri uygulanmıştır. Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Yüzey Teknolojileri Ar&Ge Laboratuvarı bünyesinde bulunan CSM Instruments tarafından üretilen Revetest çizik (Scratch) test cihazı (Şekil 3.9) kullanılmıştır. Kaplanan filmin taban malzeme ile olan yapışma kalitesi (adezyon), ince film uygulamalarında kritik mekanik özellikler arasında yer almaktadır. Adezyon, bir filmin taban malzeme yüzeyine ne derece güçlü bağlandığını ifade eder ve bu özellik hem altlığın yüzey ve mekanik özelliklerinden hem de uygulanan kaplama yönteminden etkilenmektedir. Çizik testi adezyonun değerlendirilmesinde en yaygın ve güvenilir olan test yöntemidir. Çizik testi sırasında, artan yük modunda 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 malzemedan ayrılacağı kritik yük (L_c) değerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.9. Scratch çizik test cihazı

3.8. Korozyon Özellikleri

TiAlVN_i(N) YEA filmlerin korozyon deneyleri %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde Versastat3 Potansiyostat cihazı (Şekil 3.10) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneylerinde tarama hızı 1 mV/s olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal hücre, numuneye bağlı bir çalışma elektrodu (WE), bir standart Ag/AgCl referans elektrodu (RE) ve bir grafit karşı elektrottan (CE) oluşmaktadır.



Şekil 3.10. Versastat3 Potansiyostat cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Yapısal Analizler

4.1.1. SEM ve EDS Analizleri

TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin EDS analizleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Filmlerin EDS sonuçları incelendiğinde, film yapısında bulunan Ti, Al, V, Ni, ve N elementlerinin atomik oranlarının yüksek entropili filmlerin oluşumu için kritik değerler olan %5-35 aralığında olduğu tespit edilmiştir (El Garah et al. 2022). Isıl işlemten sonra EDS sonuçları değerlendirildiğinde, Al ve Ni elementlerinin atomik oranlarının arttığı, Ti ve V elementlerinin ise azaldığı gözlemlenmiştir. Al ve Ni atomlarının yüzey enerjisi daha düşük olduğundan dolayı sıcaklığın etkisiyle film yüzeyine doğru difüze olurlar ve burada birikirler (Song 2012; Yılmaz et al. 2024). Bunun yanında Ti ve V elementlerinin ise atomik oranlarının azalmasının sebebi ısıl işlemin etkisiyle bu elementlerin film içerisine doğru difüze olmasıdır (Wiemer et al. 1994). Filmlerde tespit edilen oksijen, atmosferle temas sonucunda yüzeyde oluşan ince bir oksit tabakasından kaynaklanıyor olabilir. Bulgular, ısıl işlem sonrası filmlerdeki oksijen içeriğinin de yükseldiğini göstermektedir (Ee et al. 2006).

Çizelge 4.1. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin EDS analizleri

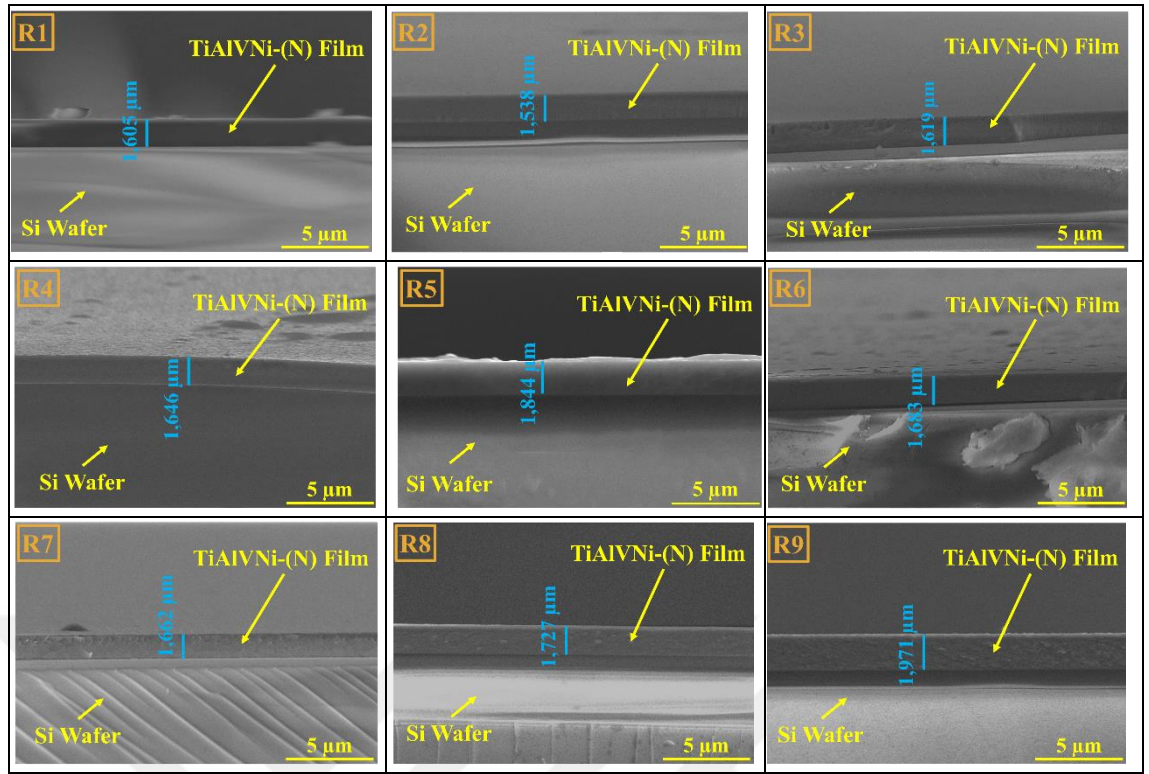
Film	Elementler- %Atomik					
	Ti	Al	V	Ni	N	O
D1	30,1	12,6	16,2	26,6	12,2	2,3
D2	28,5	11,3	20,2	24,7	13,4	1,9
D3	27,9	9,8	24,6	21,2	14,5	2
D4	28,5	19,4	13,7	25,3	11,3	1,8
D5	26,9	16,7	18,1	22,9	13,7	1,7
D6	25,8	15,7	24,6	24,1	8,3	1,5
D7	27,8	23,6	11,9	22,3	12,3	2,1
D8	24,6	24,5	16,6	23,9	8,7	1,7
D9	22,1	23,7	20,3	20,4	11,2	2,3
D1T	23,5	13,4	12,4	31,8	12,7	6,2
D2T	25,3	12,1	13,1	26,1	16,8	6,6
D3T	26,2	10,4	13,6	27,2	17,5	5,1
D4T	18,6	21,6	11,8	26,6	13,9	7,5
D5T	20,9	20,6	12,1	23,4	15,8	7,2
D6T	14,8	27,2	12,6	29,5	9,2	6,7
D7T	21,6	26,3	9,8	23,2	14,2	4,9
D8T	16,3	32,4	11,1	25,7	9,3	5,2
D9T	15,5	31,7	11,7	22,4	12,9	5,8

Şekil 4.1’de TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin SEM kesit görüntüleri verilmiştir. Filmlerin kalınlıkları kaplama işlemleri sırasında kullanılan Si malzemelerin radyal kırılmalarıyla elde edilen kesit yüzeylerinin incelenmesiyle belirlenmiştir. Üretilen filmlerin SEM kesit görüntüleri incelendiğinde, genellikle düzgün ve yoğun bir yapının olduğu görülmüştür. Yoğun bir yapının oluşumu mikroark ve ark oluşumunu büyük oranda ortadan kaldırarak kararlı bir süreç sağlayan darbeli DC güç kaynağından kaynaklanmaktadır (Nedfors et al. 2016). Hedef akımlarının artırılması, yüzeye çarpan iyon akışını artırarak daha yüksek sıçratma oranlarına sebep olmaktadır (Kelly et al. 2007). Bu nedenle magnetron sıçratma işleminde, yüksek bir iyonlaşma oranı meydana gelerek daha fazla atom veya molekül iyonlaşmasına sebep olur ve filmin kalınlığını artırır (Nedfors et al. 2016). Bu sonuçlar doğrultusunda TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin kalınlıkları değişkenlikler göstererek 1,538-1,971 µm arasında olduğu tespit edilmiştir.

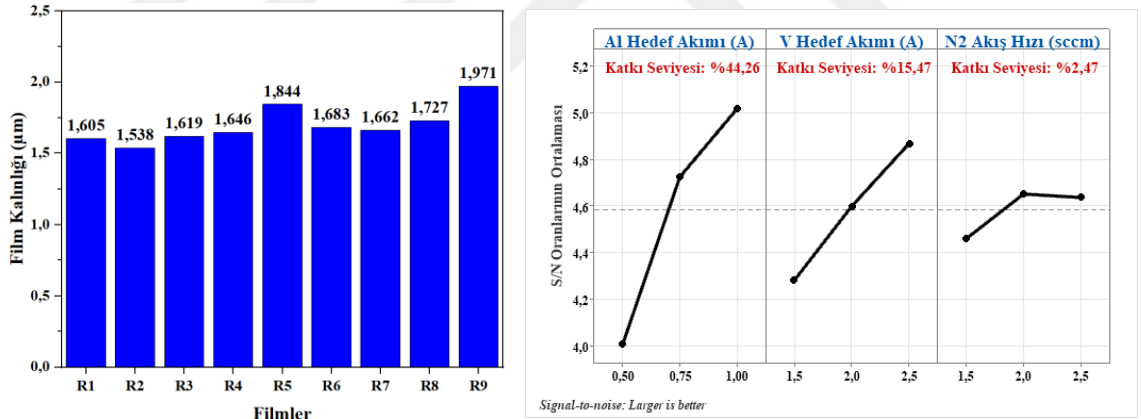
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

TiAlVN_i(N) YEA filmlerine ait kalınlık değerleri ve bu değerlere etki eden biriktirme parametrelerine ilişkin S/N (sinyal/gürültü) oranları şekil 4.2’de sunulmuştur. Film kalınlığı için "en yüksek en iyi" yaklaşımı benimsenerek S/N oranları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar, seviye ortalamaları üzerinden değerlendirilmiştir. şekil 4.2’de yer alan diyagramlar, film kalınlığı üzerinde her bir parametre seviyesinin ortalama etkisini göstermektedir. Bu analiz, Minitab yazılımı kullanılarak Taguchi Deney Tasarımı (DOE) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. şekil 4.2 incelendiğinde, en yüksek film kalınlığının R9 filminde elde edildiği grlmektedir. Bu filme karşılık gelen parametre kombinasyonu, 1 A Al hedef akımı, 2,5 A V hedef akımı ve 2 sccm N₂ gaz akış hızıdır. Hedef malzemelere uygulanan akımın artması, sıçrayan atom miktarını artırarak daha fazla malzemenin taban malzeme yüzeyine ulaşmasını sağlamaktadır. Bu durum, film kalınlığında artışa neden olmakta ve daha yoğun, stunsuz bir yapının oluşmasına katkı sunmaktadır. Özellikle Al ve V hedef akımları, film büyümesi ve morfolojik yoğunluk açısından belirleyici parametrelerdir. Film kalınlığına etki eden parametrelerin yüzdesel katkılarını belirlemek amacıyla ANOVA analizi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, Al hedef akımının katkı oranı %44,26, V hedef akımının %15,47 ve N₂ gaz akış hızının %2,47 olarak hesaplanmıştır. Bu bulgular, film kalınlığı üzerinde en belirgin etkinin Al ve V hedef akımlarından kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Diğer yandan, N₂ akış hızının düşük katkı oranı, morfolojik yapı üzerindeki etkisinin sınırlı olduğunu göstermektedir. Toplam hata oranı ise %37,8 seviyesindedir. Hata oranının %50’nin üzerine çıkması durumunda, deneysel çalışmada dikkate alınmayan önemli parametrelerin bulunabileceği ve deney tasarımıının yeniden gözden geçirilmesi gerektiği ifade edilmektedir (Ma et al. 2007). Elde edilen %37,8 değerindeki hata oranı, deney sayısının azlığına ve modelde etkileşim faktörlerinin dikkate alınmamasına bağlı olabilir. Bu nedenle, daha fazla sayıda deney ve etkileşimlerin dahil edildiği modellerle hata oranı düşürülebilir ve sistematik varyasyon daha net bir şekilde açıklanabilir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



Şekil 4.1. TiAlVN(N)-N YEA filmlerin SEM kesit görüntüleri



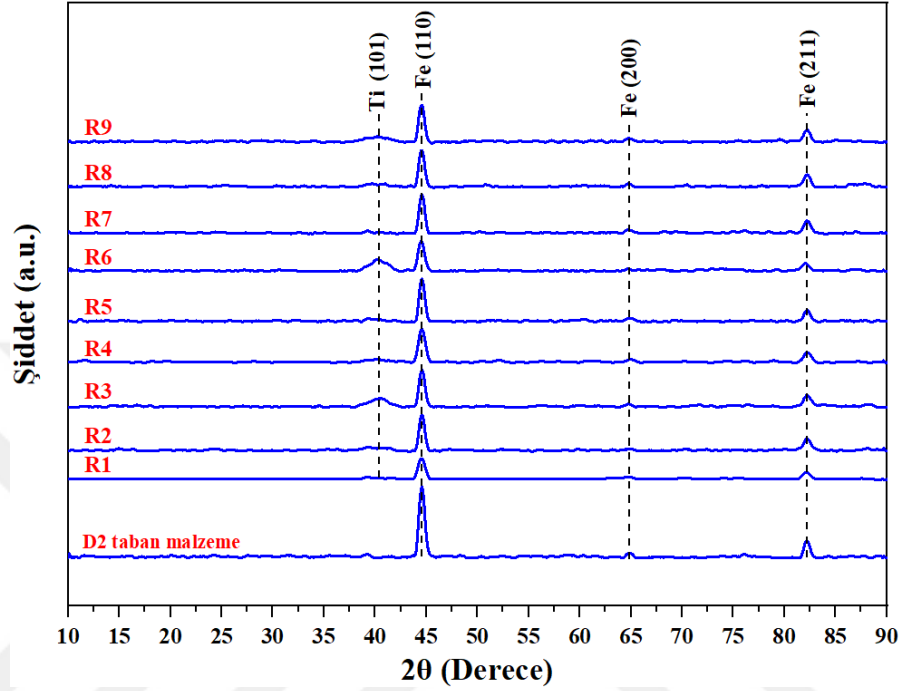
Şekil 4.2. TiAlVN(N)-N YEA filmlerin film kalınlığı ve ortalama S/N oranları

4.1.2. XRD Analizleri

D2 taban malzeme ve TiAlVN(N)-N YEA filmlerin XRD grafikleri Şekil 4.3'te verilmiştir. XRD grafikleri incelendiğinde, D2 taban malzemede yaklaşık olarak 44,5°'de Fe (110), 65°'de Fe (200) ve 82,3°'de Fe (211) (Ahmadi et al. 2023; Cicek et al. 2023) kristal yönlenmelere ait pikler elde edilmiştir. Üretilen TiAlVN(N)-N YEA filmlerde değişen şiddetlerde sadece Ti (101)'a ait bir fazın olduğu (Han et al. 2014) ve bunun

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

yanında taban malzemeden gelen Fe piklerinin olduğu görülmüştür. Genel olarak bakıldığında, üretilen TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin amorf bir yapı sergilediği belirlenmiştir ve kristal yapı oluşumu için ısıtma işlemi uygulanması gerekmektedir.



Şekil 4.3. D2 taban malzeme ve TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin XRD grafikleri

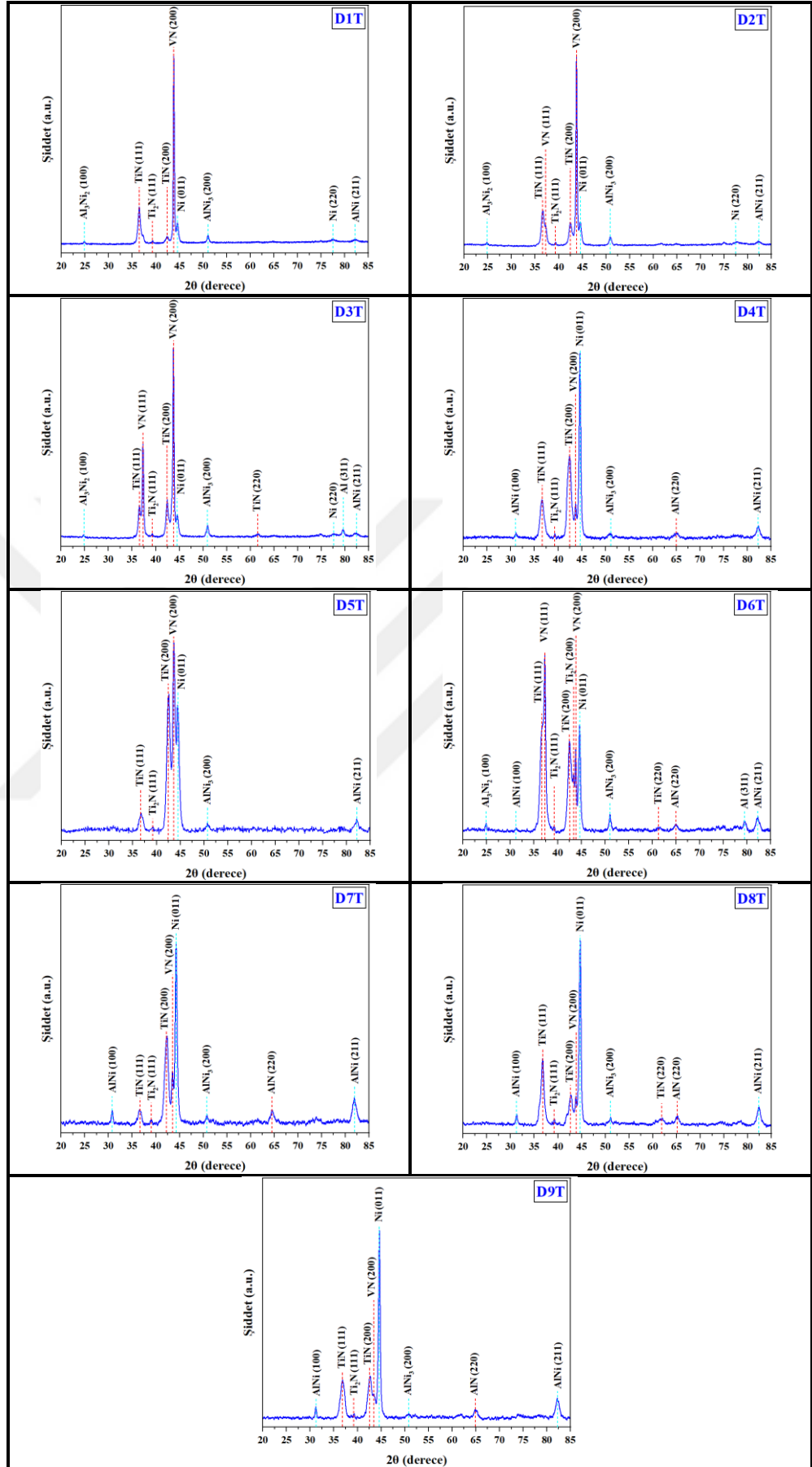
Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin XRD grafikleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Isıl işlem, bir malzemenin belirli bir süre boyunca belirli bir sıcaklığa ısıtılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem, malzemenin yapısını ve özelliklerini dönüştürerek tokluk, dayanım, aşınma davranışları ve süneklik gibi özellikleri iyileştirilir (Rahman et al. 2014). Filmlerde kristal yapıyı oluşturmak için ya biriktirme sırasında taban malzemeyi ısıtmak ya da kaplama işleminden sonra ısıtma işlemi uygulamak gerekmektedir (Fontes et al. 2024). Isıl işlem sonrası tüm numunelerde yoğun bir şekilde nitrürlü bileşiklerin ve bunun yanında düşük şiddetli intermetalik fazların olduğu görülmüştür. Isıl işlem sonrası tüm filmlerde yaklaşık 36,6°'de TiN (111), 42,6°'de TiN (220) ve 43,7°'de VN (200) kristal yapıları YMK B1 NaCl tipi bir yapıda tespit edilmiştir (Zhang et al. 2009; Zhao et al. 2016). Ek olarak, farklı filmlerde 37,6°'de VN (111) (sadece D3T ve D6T filmlerinde), 39,3°'de Ti₂N (111), 55,1°'de V₂N (112) ve 65,2°'de AlN (220) fazlarında oluşumları mevcuttur. Tüm filmlerde ısıtma işlemi sonrası EDS analizlerinden de görüleceği üzere Al ve Ni'nin elementel miktarının artmasından dolayı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

yapılarında yaklaşık $44,4^\circ$ 'de Ni (011) ve $82,6^\circ$ 'de AlNi (211) fazları oluşmuştur (Zhao et al. 2019). XRD analizleri incelendiğinde, D1T, D2T ve D3T hariç tüm filmlerde düşük şiddetlerde olsa AlN pikleri oluşmuştur. Bunun sebebi D1T, D2T ve D3T filmlerine uygulanan Al hedef güçlerinin en düşük seviyede (0,5 A) olmasıdır ve bunun yanında EDS sonuçları da (Al oranı %10-13) bunu desteklemektedir. Bunların yanında düşük şiddetlerde Ti_2Ni , $TiAl_3$, Al_3V , NiV_3 ve farklı kimyasal bileşimlerde Al-Ni intermetalik fazlar oluşmuştur. Sonuç olarak ısıtıl işlemler sonrası güçlü TiN ve VN kristal yapıların oluşumu gözlemlenmiştir ve bunlar filmlerin mekanik ve tribolojik özelliklerin değişmesinde önemli bir rol oynamaktadır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



Şekil 4.4. TiAlVN(N) YEA filmlerin ısıtıl işlem sonrası XRD grafikleri

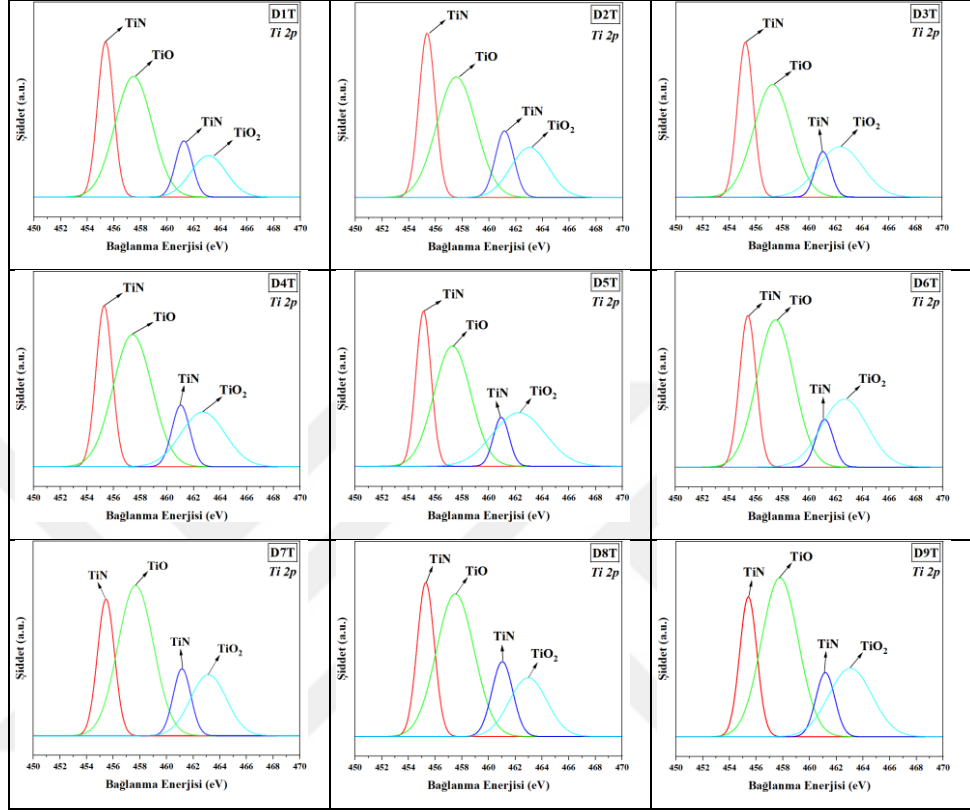
4.1.3. XPS Analizleri

XPS analizleri ısıtılma işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA kapmalara (D1T-D9T) yapılmıştır. Bu analizler ısıtılma işlem sonrasında belirgin şekilde farklı kristal yönelimlere sahip filmlerin faz oluşumlarını doğrulamak için gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.5'te Ti 2p'nin XPS spektrumları gösterilmiştir. Ti 2p spektrumunda farklı bağlanma enerjilerine sahip TiN, TiO ve TiO₂ oluşumları tespit edilmiştir. Yaklaşık olarak 455,3 eV ve 461,3 eV bağlanma enerjilerinde TiN oluşumlarının varlığı görülmüştür. Bu oluşumların varlığı ısıtılma işlem sonrası XRD grafikleriyle de belirlenmiştir. Yaklaşık olarak 457,5 eV ve 463,6 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla TiO ve TiO₂ piklerinin oluşumu gözlemlenmiştir (Xie et al. 2018; Yılmaz et al. 2024). Bu fazların varlığının film yüzeyindeki oksit oluşumlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm filmlerin Al 2p spektrumlarının (Şekil 4.6) incelenmesi üzerine, tek bir karakteristik tepe tespit edilmiştir. Yaklaşık 74,4 eV bağlanma enerjisi Al₂O₃'e karşılık gelen pikler gözlemlenmiştir (Fang et al. 2013). Al 2p spektrumları, filmlerin havaya maruz kalması sonucu, büyük olasılıkla yüzeydeki kısmi oksidasyon sonucu Al-O oluşumunu göstermektedir. Şekil 4.7'deki Ni 2p spektrumları incelendiğinde, yaklaşık olarak 852,6 eV ve 870,5 eV bağlanma enerjilerinde metalik Ni'ye karşılık gelen pikler tespit edilmiştir. Ek olarak bu spektrumların tamamında farklı bağlanma enerjilerine sahip Ni²⁺ ve Ni³⁺ karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Bu oluşumlar Ni-O bileşiklerine karşılık gelmekte olup benzer çalışmalarda da belirlenmiştir (Yılmaz et al. 2024). Bu spektrumlarda saf Ni ve Ni-O oluşumları XRD ve EDS sonuçlarında tespit edilen güçlü Ni'in varlığına karşılık gelmektedir. Şekil 4.8'deki V 2p spektrumlarında yaklaşık olarak 513,5 eV ve 521,1 eV bağlanma enerjilerinde VN oluşumları görülmüştür (Zhang et al. 2019a). Ayrıca tüm filmlerin V 2p spektrumlarında farklı bağlanma enerjilerine sahip VO₂ ve V₂O₅ oluşumları tespit edilmiştir (Wang et al. 2023). Şekil 4.9'deki N 1s spektrumlarının incelenmesi üzerine, tüm filmlerde yaklaşık olarak 397,3 eV'de metal nitrit ve 399,5 eV'de N-O oluşumları tespit edilmiştir. N1s spektrumlarındaki piklerinin genişlemesi, yeni bir kimyasal durumun ortaya çıktığını göstermektedir. Ek olarak, gösterilen metal nitrit pikleri XRD grafiklerinde tespit edilen TiN veya VN oluşumlarına karşılık gelmektedir (Bertóti 2002; Gulten et al. 2024). Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, XPS grafiklerinde tespit edilen nitrür bileşiklerinin (TiN, VN ve

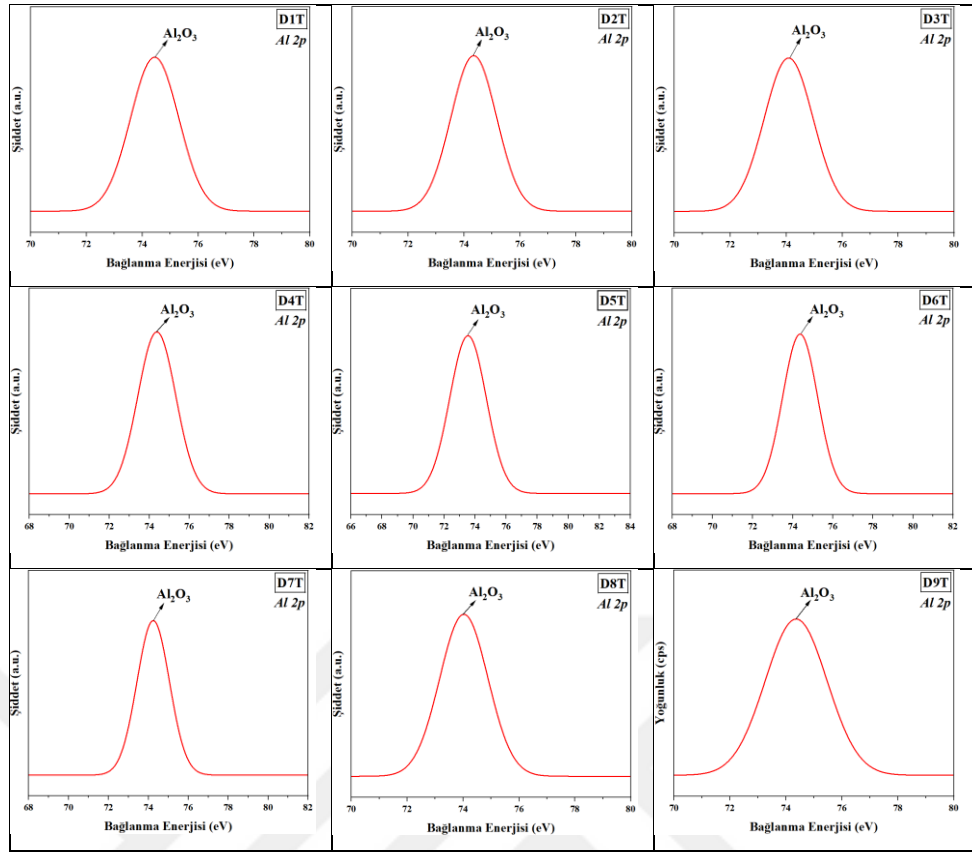
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

metal nitrür) XRD grafiklerindeki fazların doğruluğunu ispat ettiği görülmüştür. Ayrıca tespit edilen tüm oksit bileşenlerinin ısıtılmanın etkisiyle oluşan yüzey oksitlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

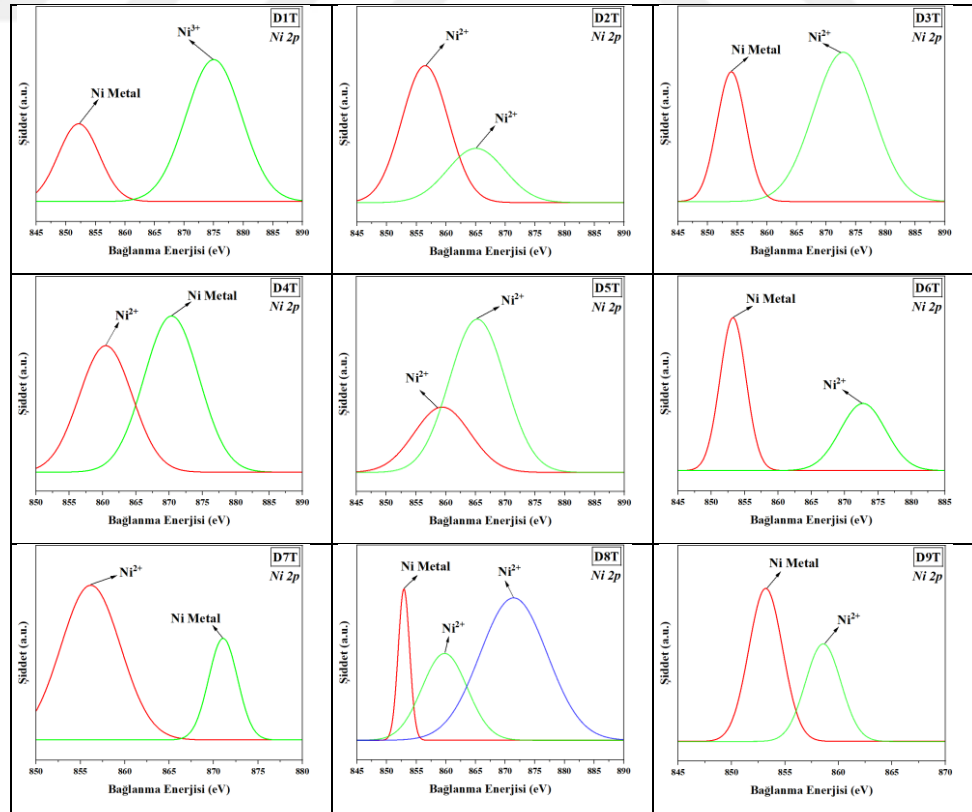


Şekil 4.5. Isıl işlem sonrası TiAlVNi-(N) YEA filmlerin Ti 2p XPS spektrumları

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

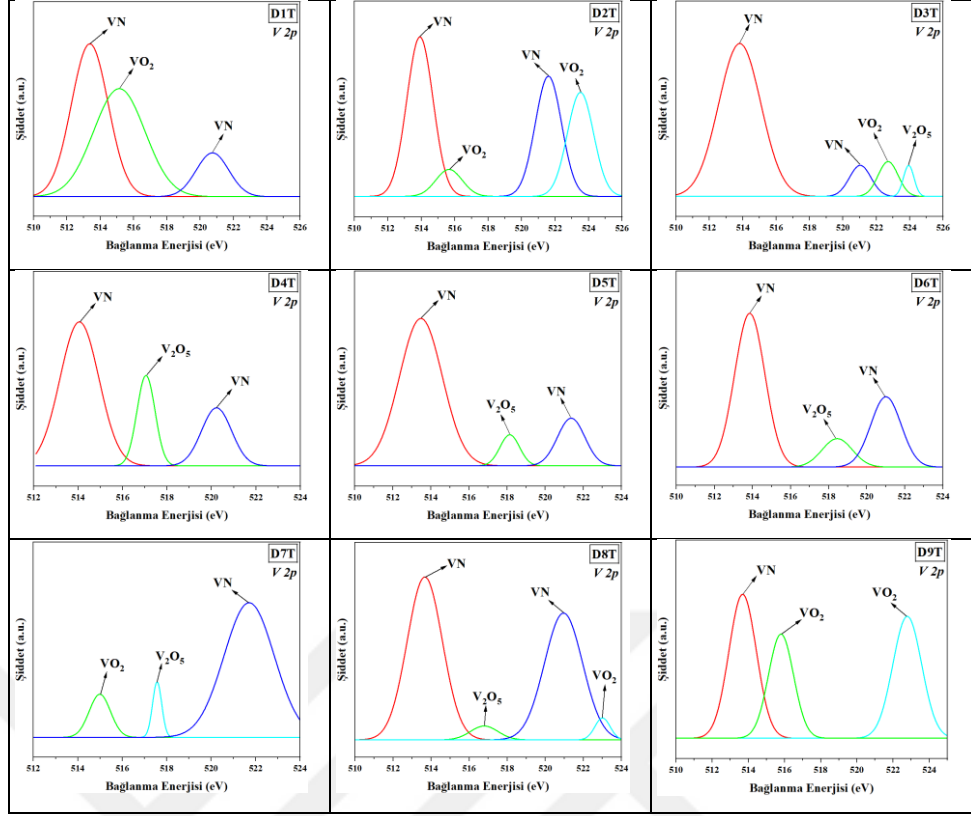


Şekil 4.6. Isıl işlem sonrası TiAlVNi-(N) YEA filmlerin Al 2p XPS spektrumları

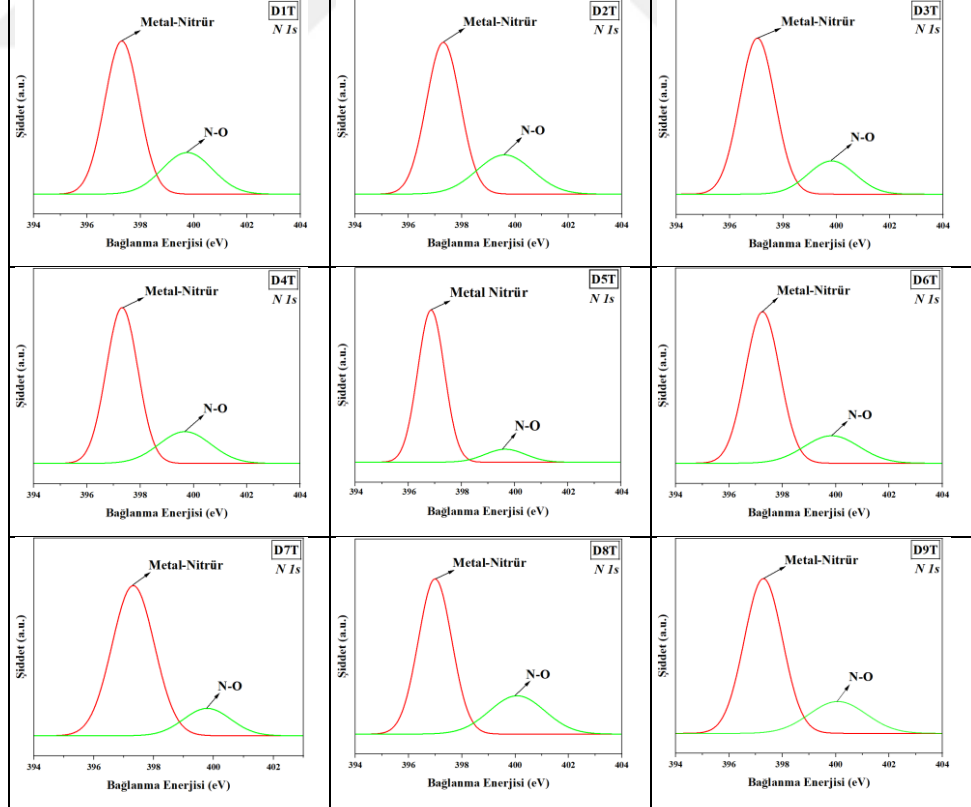


Şekil 4.7. Isıl işlem sonrası TiAlVNi-(N) YEA filmlerin Ni 2p XPS spektrumları

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



Şekil 4.8. Isıl işlem sonrası TiAlVN(N) YEA filmlerin V 2p XPS spektrumları



Şekil 4.9. Isıl işlem sonrası TiAlVN(N) YEA filmlerin N 1s XPS spektrumları

4.2. Mekanik Özellikler

TiAlVNi-(N) YEA kaplamaların mekanik özelliklerini belirlemek için nanosertlik ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 4.2’de TiAlVNi-(N) YEA filmlerin ve ısıtılma sonrası TiAlVNi-(N) YEA filmlerin sertlik (H) ve elastisite modülü (E) değerleri verilmiştir. Ayrıca D2 taban malzemenin sertlik değeri $5,8 \pm 0,3$ GPa olarak ölçülmüştür. Çizelge 4.2 incelendiğinde, TiAlVNi-(N) YEA filmlerin sertlik değerleri $8,4 \pm 0,4$ - $14,4 \pm 0,7$ GPa ve elastisite modülü değerleri $199,7 \pm 14$ - $351,2 \pm 24,6$ GPa arasında olduğu görülmüştür. Bu filmler arasında en yüksek sertlik değeri ve elastisite modülü D6 filminde ölçülmüştür. Isıtılma sonrası TiAlVNi-(N) YEA filmlerin tamamında mekanik özelliklerin önemli derecede artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu filmler arasında en yüksek sertlik değeri $27,6 \pm 1,4$ GPa ve en yüksek elastisite modülü değeri $438,1 \pm 30,7$ GPa ile D3T filminde ölçülmüştür. Isıtılma etkisiyle TiAlVNi-(N) YEA filmlerin sertlik değerlerinde yaklaşık olarak 2-3 kat artış gözlemlenirken elastisite modülü değerlerinde yaklaşık olarak 1,2-2 kat artış gözlemlenmiştir. Bunun nedeni XRD grafiklerinde de görüldüğü gibi ısıtılmanın etkisiyle tüm filmlerin amorf bir yapıdan çeşitli intermetalik fazlara ve güçlü nitrür fazlarına sahip kristal bir yapıya dönüşmesine atfedilebilir. Sonuç olarak TiAlVNi-(N) YEA filmlere uygulanan ısıtılmanın filmlerin mekanik performansında önemli bir iyileşme sağladığı açıkça görülmüştür.

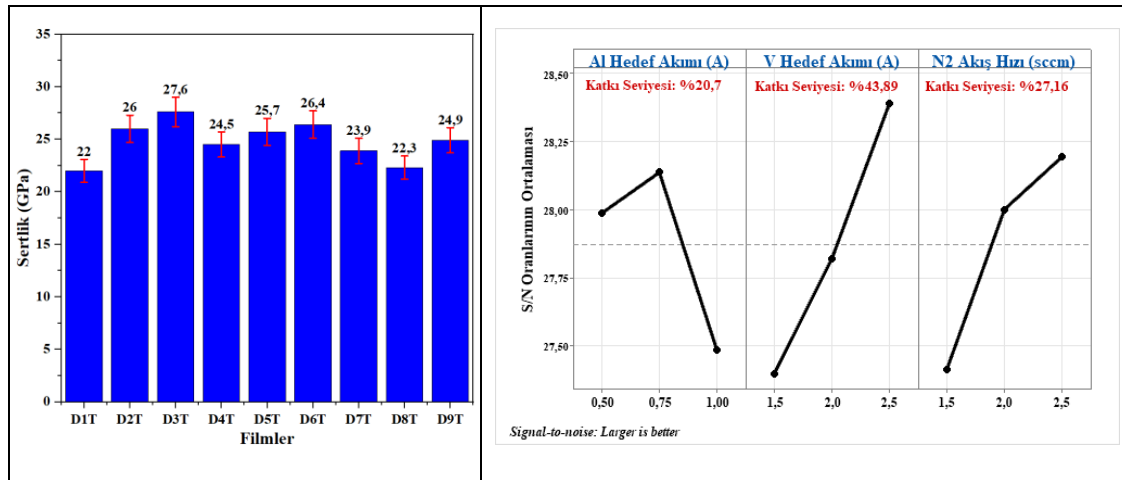
Isıtılma sonrası TiAlVNi-(N) YEA filmlerin sertlik değerleri ve bu değerlere ait biriktirme faktörlerinin etki diyagramları Şekil 4.10’da sunulmuştur. Film sertliği üzerinde farklı işlem parametrelerinin yüzde katkısını belirlemek amacıyla ANOVA analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, Al hedef akımı, V hedef akımı ve N_2 akış hızının sertlik üzerindeki katkı oranları sırasıyla %20,70, %43,89 ve %27,16 olarak hesaplanmıştır. Sertliğe en yüksek katkıyı %43,89 ile V hedef akımı (2,5 A) sağlamıştır. V elementinin sert yapısı dikkate alındığında, uygulanan akım miktarındaki artışın sertliği artırdığı anlaşılmaktadır. İkinci en yüksek katkı ise %27,16 ile N_2 akış hızından kaynaklanmıştır. N_2 akış hızındaki artış, özellikle D3T filminde XRD analizlerinde belirlenen TiN ve VN sert fazlarının yüksek yoğunluğu ile birlikte, sertliğin artmasında önemli rol oynamıştır. Bunun yanında daha yüksek enerjiyle yüzeye çarpan iyonlar, film büyüme sürecinin verimliliğini artırmaktadır. Yüksek enerjili iyon bombardımanı, film içerisindeki boşlukların giderilmesine katkı sağlayarak daha düzgün ve homojen bir

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

mikroyapının oluşmasına olanak tanımaktadır. Bu yoğun ve bütünleşmiş yapı ise filmlerin sertliğinin artmasına sebep olmaktadır (Nedfors et al. 2016).

Çizelge 4.2. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin ve ısıtıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin sertlik ve elastisite modülü değerleri

Filmler	Sertlik (GPa)	Elastisite Modülü (GPa)
D1	8,4±0,4	199,7±14
D2	12,7±0,6	282,2±19,8
D3	9,6±0,5	225,1±15,8
D4	9,5±0,5	222,4±15,6
D5	14,2±0,7	332,1±23,2
D6	14,4±0,7	351,2±24,6
D7	8,8±0,4	204,7±14,3
D8	9,1±0,5	210,5±14,7
D9	8,9±0,5	209,2±14,6
D1T	22±1,1	350,5±24,5
D2T	26±1,3	410,8±28,8
D3T	27,6±1,4	438,1±30,7
D4T	24,5±1,2	398,5±27,9
D5T	25,7±1,3	408,6±28,6
D6T	26,4±1,3	428,7±30
D7T	23,9±1,2	380,8±26,7
D8T	22,3±1,1	361,1±25,3
D9T	24,9±1,2	398,2±27,9



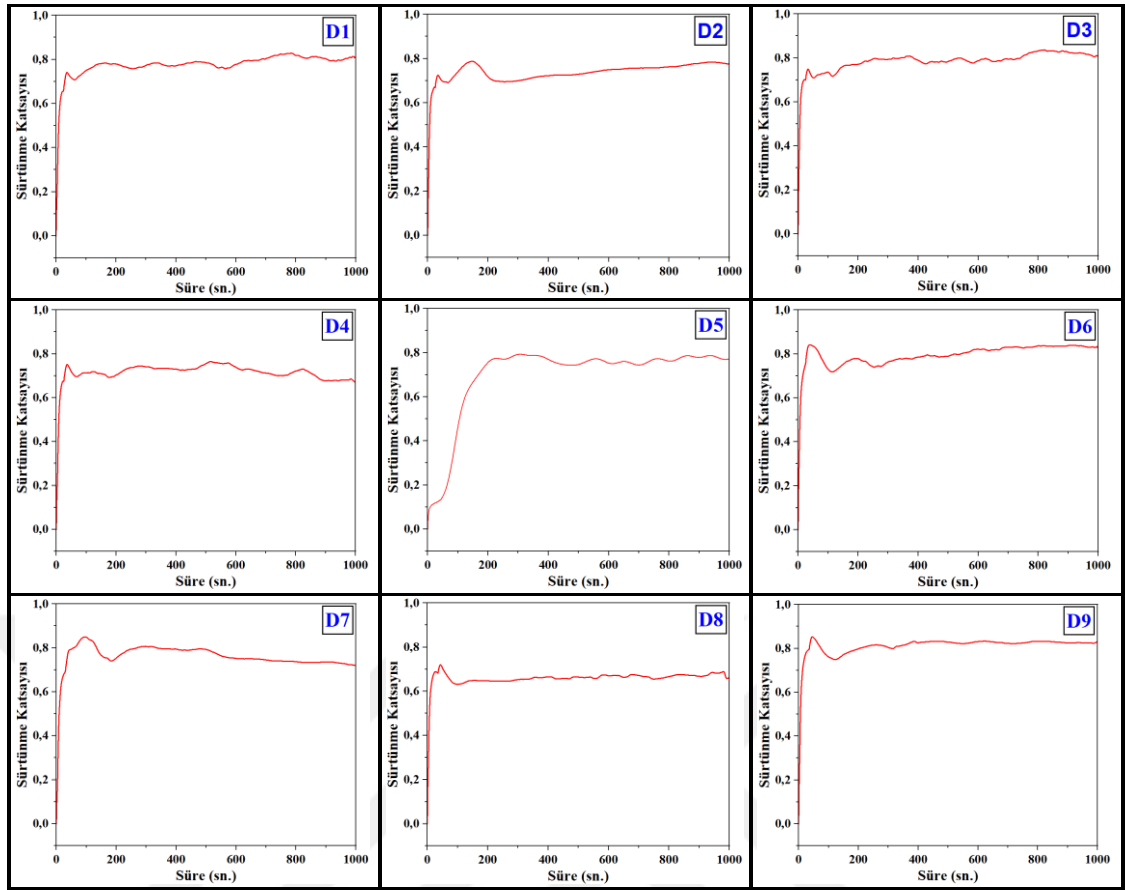
Şekil 4.10. Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin sertlikleri ve ortalama S/N oranları

4.3. Tribolojik Özellikler

Şekil 4.11’de TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin sürtünme katsayısı grafikleri verilmiştir. Sürtünme katsayısı grafiklerinin ilk başlangıçta yükselmesi daha sonra düşüş göstermesi, temas yüzeylerinde oluşan Hertz kontağı etkisi ile açıklanabilir. Yükün uygulanmasıyla birlikte temas alanı başlangıçta sınırlı olduğundan yüzey basıncı oldukça yüksektir ve bu durum sürtünme katsayısında artışa neden olmaktadır. Zamanla temas alanının genişlemesi ve yüzeylerin kısmi uyum sağlamasıyla temas basıncı azalır, bu da sürtünme katsayısının düşüş eğilimi göstermesine yol açmaktadır. D2 takım çeliğinin sürtünme katsayısı yaklaşık 0,71 olarak ölçülmüştür. Üretilen TiAlVN_i-(N) YEA filmlerindeki sürtünme katsayıları yaklaşık 50-200. saniyeye kadar arttığı görülmüştür. Yaklaşık 200. saniyeden sonra ise daha kararlı bir ilerleme göstermiştir. Aslında bu durum, film ile taban malzeme arasındaki adeziv bağın sürekli oluşumu ve kopmasıyla da açıklanabilir.

Çizelge 4.3’te TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin sürtünme katsayıları ve yüzey pürüzlülükleri verilmiştir. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerinin sürtünme katsayılarının 0,67 ile 0,82 arasında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca, literatür çalışmalarına göre, nitrürlenmiş YEA’ların sürtünme katsayılarının 0,15 ile 0,8 arasında değiştiği bilinmektedir (Nussbaum et al. 2022). TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin ise 0,60 ile 1,83 arasında değiştiği belirlenmiştir. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin yüzey pürüzlülük değerlerinin yüksek olması sürtünme katsayılarının da yüksek olmasına atfedilebilir. Bunun yanında TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin genel manada düşük sertliklerde ve amorf yapıda olması sürtünme katsayılarının yüksek olmasına neden olmaktadır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



Şekil 4.11. TiAlVN(N)-YEA filmlerin sürtünme katsayısı grafikleri

Çizelge 4.3. TiAlVN(N)-YEA filmlerin sürtünme katsayıları

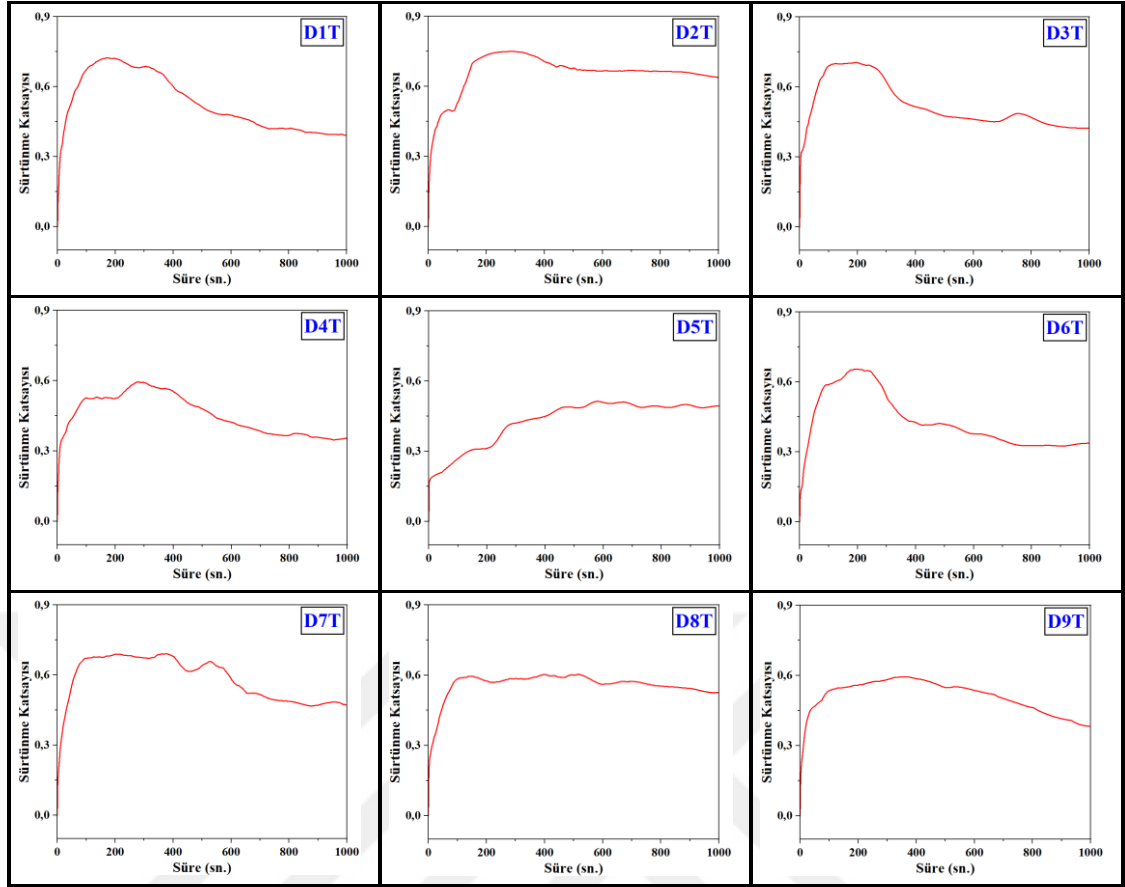
Film	Sürtünme Katsayısı	Yüzey Pürüzlülüğü/Ra (μm)
D1	0,78	1,18
D2	0,74	0,60
D3	0,79	1.15
D4	0,72	1,05
D5	0,74	1,01
D6	0,8	1,83
D7	0,77	0,99
D8	0,67	1,11
D9	0,82	1,39

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Şekil 4.12’de ısıtıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin sürtünme katsayısı grafikleri verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, D2 taban malzeme ve TiAlVN_i-(N) YEA filmlere kıyasla ısıtıl işlem sonrası tüm filmlerde sürtünme katsayısı değerlerinde önemli bir düşüş olduğu görülmüştür. Bu da ısıtıl işlemin filmlerin sürtünme katsayıları üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bunun yanında yüzey pürüzlülüğünün de sürtünme katsayısı ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Isıl işlem sonrası filmlerin yüzey pürüzlülük değerlerinin 0,15 ile 0,38 (Çizelge 4.4) arasında olması sürtünme katsayılarının azalmasına neden olmuştur. Bunlara ek olarak filmlerin sertlik değerleri sürtünme katsayısını etkilemektedir. Isıl işlem sonrası filmlerdeki yüksek sertlik değeri sürtünme katsayılarını azalmıştır. Isıl işlem sonrası en düşük sürtünme katsayısı değerleri, D6T (26,4±1,3 GPa sertlik) ve D5T (25,7±1,3 GPa sertlik) filmlerinde birbirine çok yakın değerler olmak üzere 0,43 ve 0,44 olarak ölçülmüştür. Daha sert malzemeler genellikle daha düşük sürtünme katsayısına sahiptir (Zhang et al. 2021; Zhao et al. 2022). Filmlerin yapısında bulunan sert TiN ve VN fazlarının film sertliğini arttırdığı ve karşıt malzemeyle yüzey temas alanını azaltarak plastik deformasyonu önlediği bilinmektedir (Yılmaz et al. 2024; Zhang et al. 2024).

Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerinin sürtünme katsayısı değerleri ve bu değerlerle ilişkili biriktirme faktörlerinin etki diyagramları (ortalama S/N oranları) Şekil 4.13’te verilmiştir. S/N oranları, sürtünme katsayısı için "en düşük-en iyi" yaklaşımı kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar seviye ortalamalarına göre değerlendirilmiştir. ANOVA analizi, D5T ve D6T filmlerindeki en düşük sürtünme katsayılarının, %65,76 ile en yüksek katkıyı yapan Al (0,75 A) elementinden kaynaklandığını göstermektedir. Bu durum, D5T ve D6T filmler için Taguchi deneysel tasarımında 0,75 A’lık Al hedef akımıyla da doğrulanmaktadır. Isıl işlemden sonra yüzeyde oluşan ince Al₂O₃ tabakası, doğrudan metal-metal temasını önleyerek, kaymanın öncelikle oksit yüzeyler (Al₂O₃ karşıt malzeme) arasında gerçekleşmesine olanak sağlamıştır. Bu mekanizma, yapışma ve tutunmadan kaynaklanan sürtünme bileşenlerini önemli ölçüde azaltmaktadır. Ayrıca, Al₂O₃ tabakası yüzeydeki mikro düzensizlikleri doldurarak gerçek temas alanını ve kayma gerilmelerini azaltır ve sürtünme katsayısında önemli bir azalmaya katkıda bulunmaktadır (Waqas et al. 2021). İkinci en yüksek katkıyı ise %13,73 ile V (2 A) elementi sağlamıştır. Vanadyumun atom boyutu nedeniyle sürtünme katsayısını düşürdüğü de bilinmektedir (Nussbaum et al. 2022).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

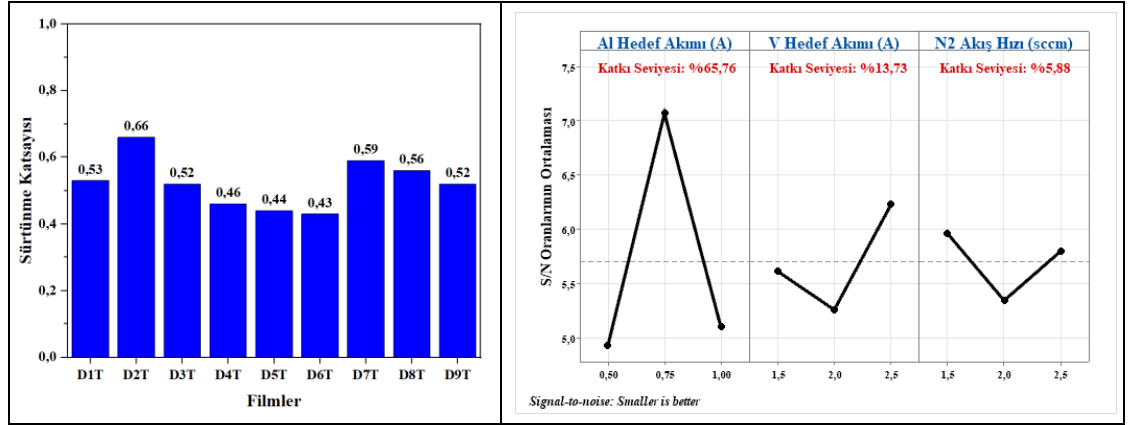


Şekil 4.12. Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin sürtünme katsayısı grafikleri

Çizelge 4.4. Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin sürtünme katsayıları

Film	Sürtünme Katsayısı	Yüzey Pürüzlülüğü/Ra (µm)
D1T	0,53	0,24
D2T	0,66	0,19
D3T	0,52	0,15
D4T	0,46	0,26
D5T	0,44	0,22
D6T	0,43	0,23
D7T	0,59	0,38
D8T	0,56	0,27
D9T	0,52	0,28

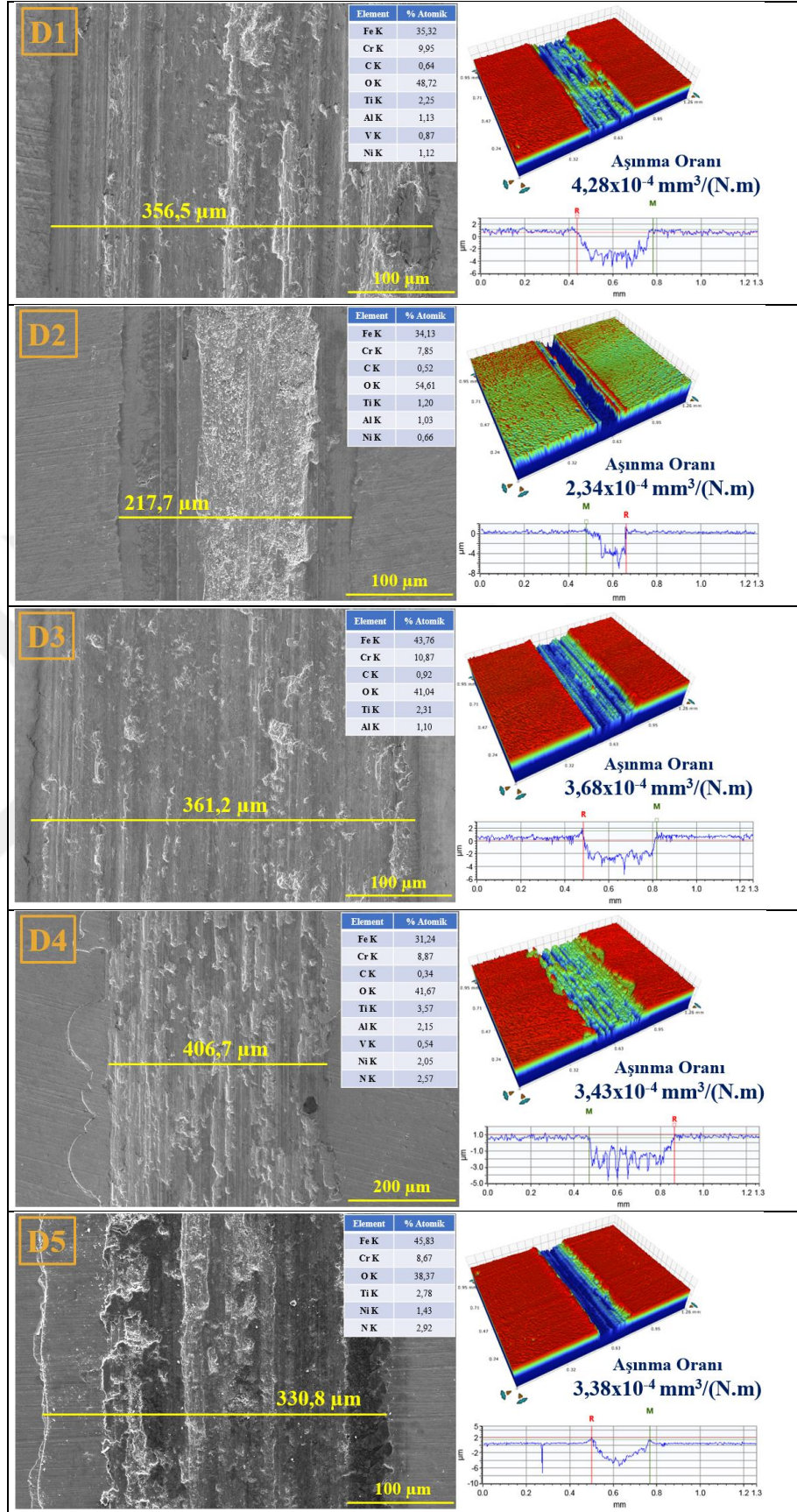
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



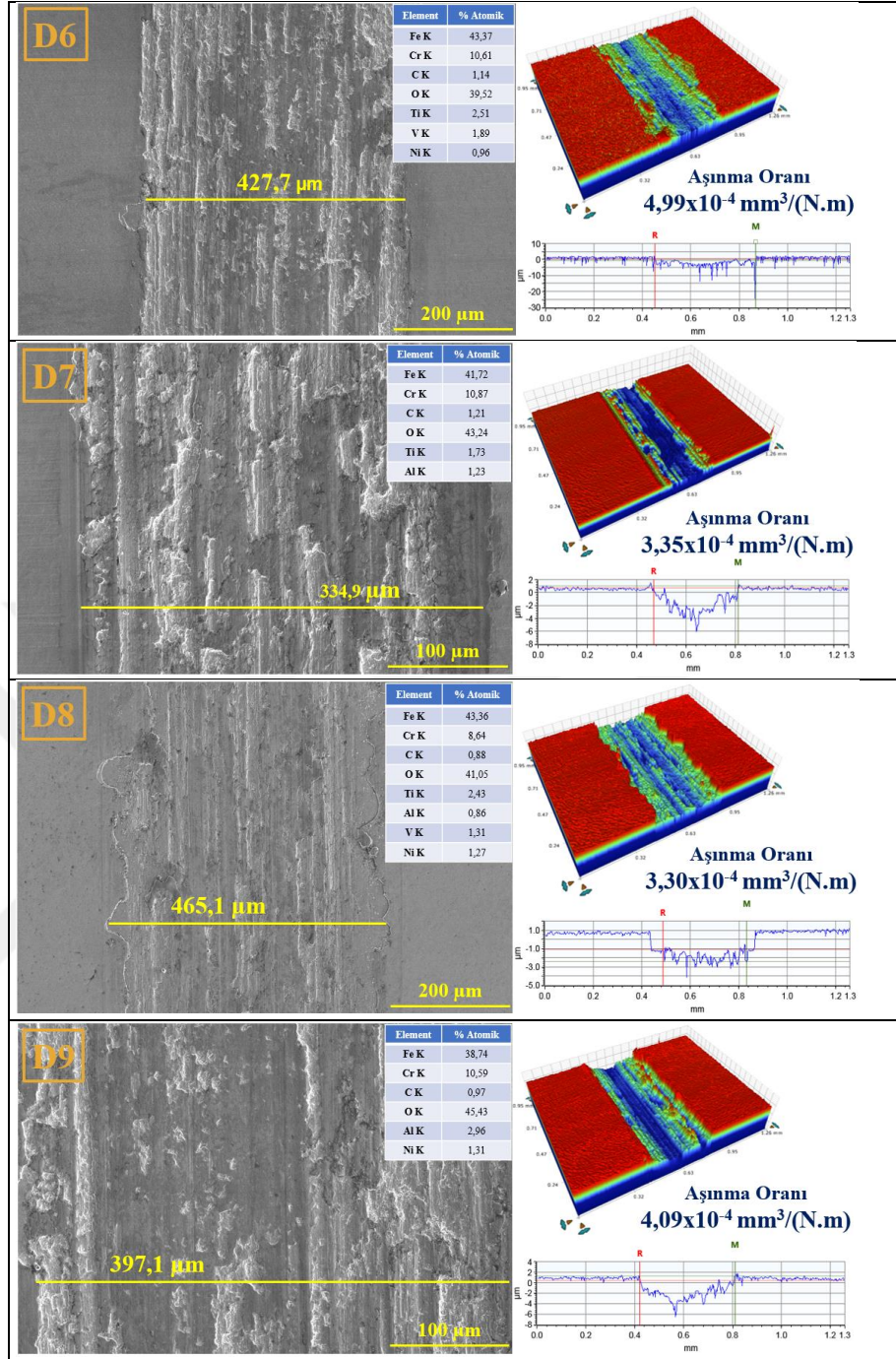
Şekil 4.13. Isıl işlem sonrası TiAlVN(N)-N YEA filmlerin sürtünme katsayıları ve ortalama S/N oranları

Aşınma testleri sonrasında D2 taban malzemenin ve tüm TiAlVN(N)-N YEA filmlerin aşınma oranları 3D profilometre cihazından elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmıştır. D2 taban malzemenin aşınma oranı $1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.14'te ise TiAlVN(N)-N YEA filmlerin SEM ve 3D profilometre görüntüleri verilmiştir. Tüm filmlerin 3D profilometre görüntüleri incelendiğinde genel olarak aşınma mekanizmasının abrasif aşınma şeklinde ilerlediği görülmektedir. Aşınma profilleri incelendiğinde aşınma izi derinliklerinin yaklaşık 3 ile 5 μm arasında olduğu tespit edilmiştir. Film kalınlıkları dikkate alındığında ise tüm filmlerin tamamen aşındığı ve aşınmaya karşı net bir şekilde direnç gösteremediği belirlenmiştir. Aşınma izi içerisinden elde edilen EDS sonuçları incelendiğinde, yüksek miktarda Fe ve Cr elementlerinin varlığı da bu sonuçları desteklemektedir. TiAlVN(N)-N YEA filmlerinin aşınma testi sonrası en düşük aşınma oranının $2,34 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ ile D2 filmine, en yüksek aşınma oranının ise $4,99 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ ile D6 filmine ait olduğu belirlenmiştir. D6 filminin en yüksek aşınma oranı, $14,4 \pm 0,7 \text{ GPa}$ sertliğe rağmen aşınma izlerinin kenarlarında gözlenen gevrek kırılmalara ve baskın abrasif aşınma mekanizmasına atfedilmektedir. Yüzey pürüzlülüğü, aşınma davranışını doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Bilindiği üzere, pürüzlülük değeri arttıkça yüzeydeki mikro çıkıntılar daha belirgin hale gelmekte ve bu pürüzler temas yüzeyinde gerilme yığılmalarına yol açmaktadır. Bu durum, özellikle sürtünme esnasında mikro-kesme ve ploughing (kazıma/oyuklama) mekanizmalarını hızlandırarak aşınma oranını artırmaktadır (Kubiak et al. 2011). Ayrıca, D2 filmi $0,60 \mu\text{m}$ ile en düşük yüzey pürüzlülüğüne sahipken, D6 filmi $1,83 \mu\text{m}$ ile en yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahiptir. Bu durum, aşınma oranı ile yüzey pürüzlülüğü sonuçları arasındaki ilişkiyi doğrulamaktadır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



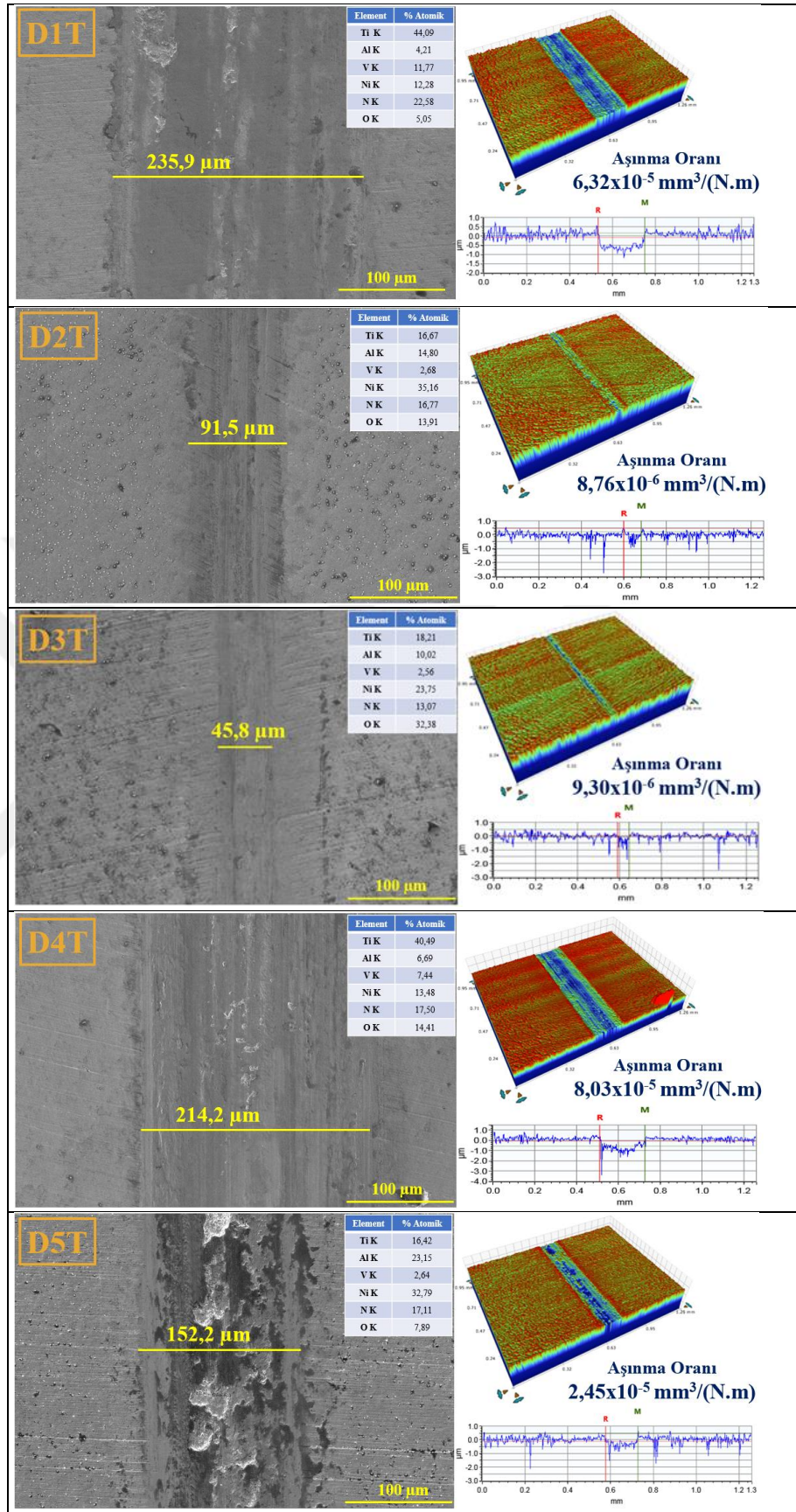
Şekil 4.14. TiAlVN(N)-YEA filmlerin SEM ve 3D profilometre görüntüleri

Şekil 4.15'te ısıtıl işlem sonrası TiAlVN(N)-YEA filmlerin SEM ve 3D profilometre görüntüleri verilmiştir. Tüm filmlerin aşınma iz profilleri incelendiğinde, aşınma iz derinliğinin en fazla 1 µm seviyesine düştüğü bu da film kalınlıklarını aşmadığını göstermektedir. Aşınma izlerinin içerisinde alınan EDS sonuçlarında filmi oluşturan elementlerin varlığı da bu sonucu kanıtlamaktadır. TiAlVN(N)-YEA filmlerin aşınma oranları $10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ değerlerindeki ısıtıl işlem sonrası TiAlVN(N)-YEA filmlerin aşınma oranları 10^{-5} - $10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ değerlerine kadar düşmektedir. Isıl işlem

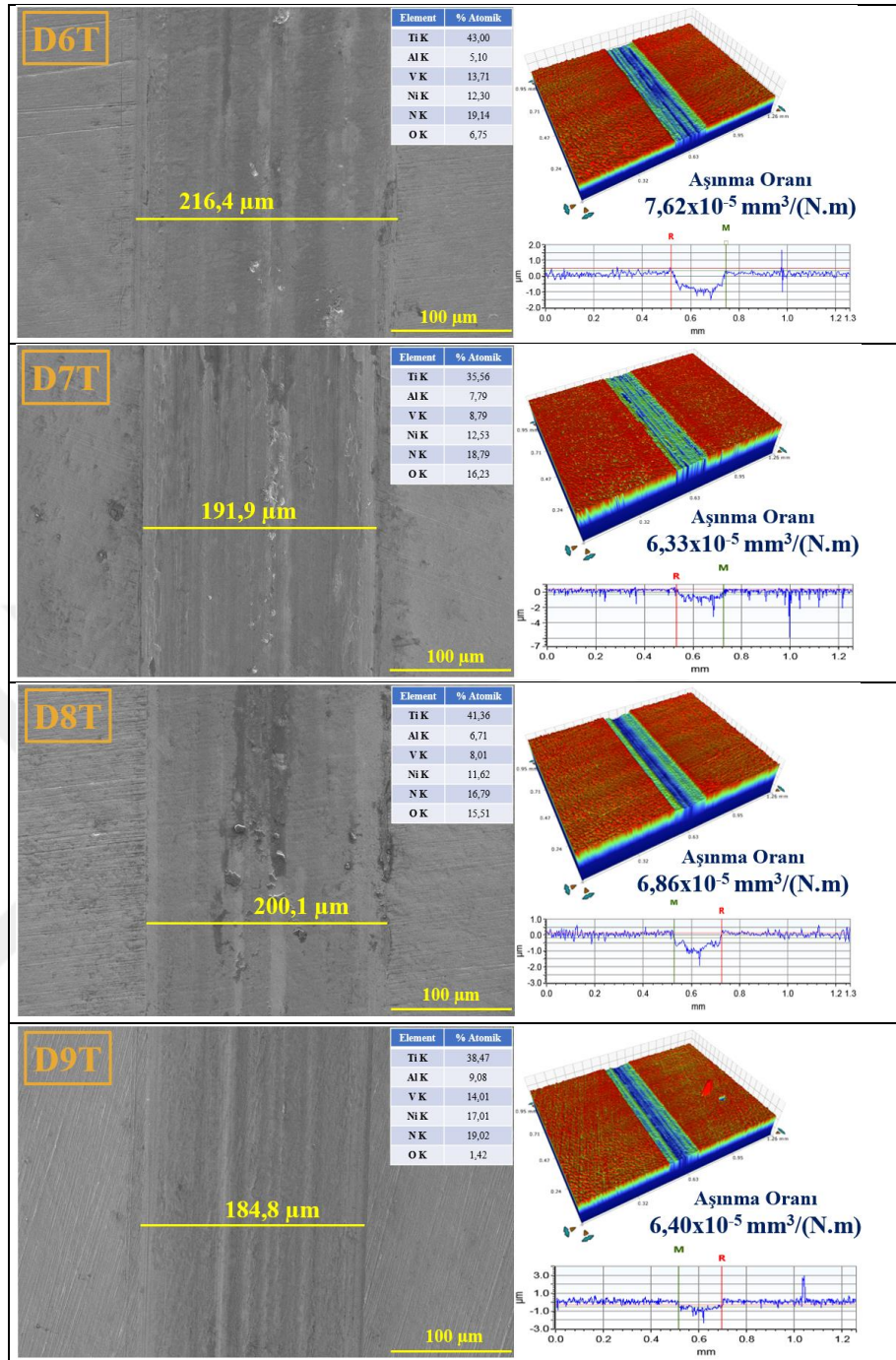
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

sonrası tüm filmlerde aşınma direncinin arttığı açıkça görülmektedir. Isıl işlem uygulaması D2T ve D3T filmlerinde tespit edilen daha düşük aşınma izi genişlikleri ve derinlikleri, bu filmlerin aşınma oranlarının diğer filmlere göre daha düşük seviyelerde gerçekleştiğini göstermektedir. D2T ve D3T filmlerinde sırasıyla $8.76 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ ve $9.10 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ olarak belirlenen aşınma oranları, birbirine oldukça yakın değerler olup en düşük aşınma oranlarına sahiptir. Diğer filmlere göre daha düşük aşınma oranlarına sahip olmasının sebebi yapılarında bulunan daha güçlü TiN ve VN sert fazlarının bulunmasıdır. Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin XRD grafiklerinde (Şekil 4.4) her filmde farklı şiddetlerde güçlü TiN ve VN fazlarının yanında zayıf intermetalik fazlar bulunmaktadır. İntermetalik fazların nitrürlü fazlardan daha düşük sertliğe sahip olduğu bilinmektedir (Kravchuk et al. 2025). D2T filmi $26 \pm 1,3 \text{ GPa}$ sertliğe ve $410,8 \pm 28,8 \text{ GPa}$ elastisite modülüne, D3T filmi ise $27,6 \pm 1,4 \text{ GPa}$ sertlik ve $438,1 \pm 30,7 \text{ GPa}$ elastisite modülüne sahip olmalarından dolayı aşınmaya karşı dirençleri yüksektir. Bilindiği üzere H/E oranı aşınma direnciyle yakından ilişkilidir. Yüksek bir aşınma direnci için yüksek bir H/E oranı gerekmektedir (Chen et al. 2019; Krella and Marchewicz 2022; Zhang et al. 2022). D2T ve D3T filmlerinin H/E oranları sırasıyla 0,063 ve 0,060 gibi birbirine çok yakın değerler olup diğer filmlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi filmlerin H/E oranı arttıkça aşınma oranının düştüğü belirlenmiştir.

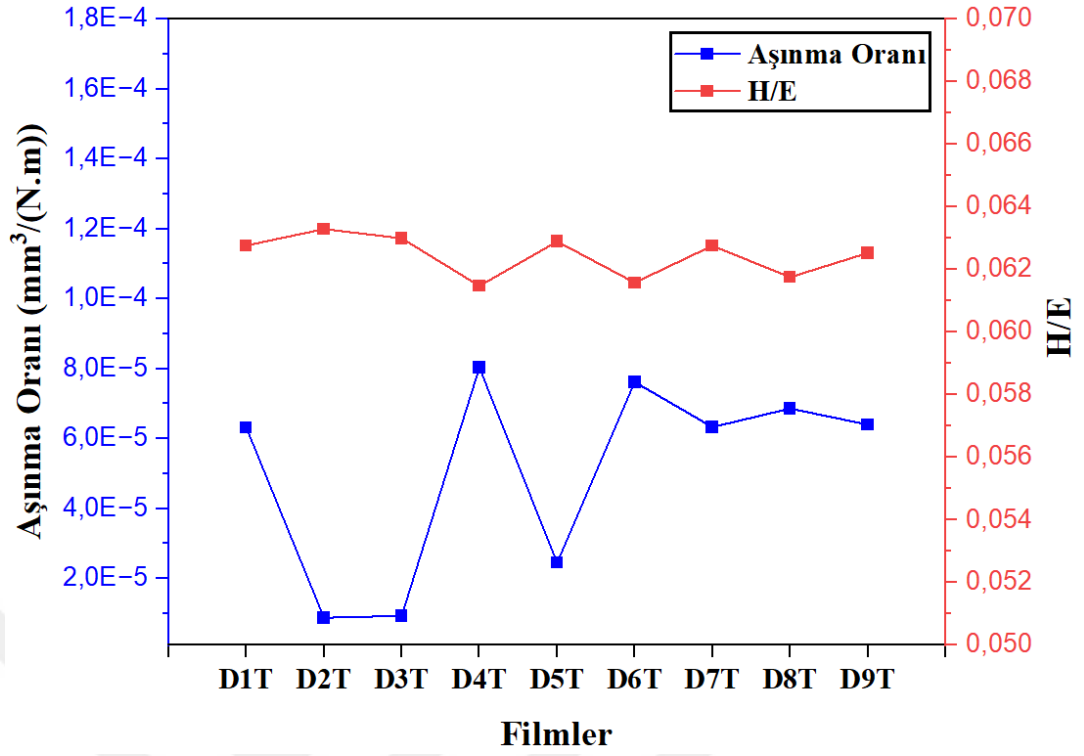
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



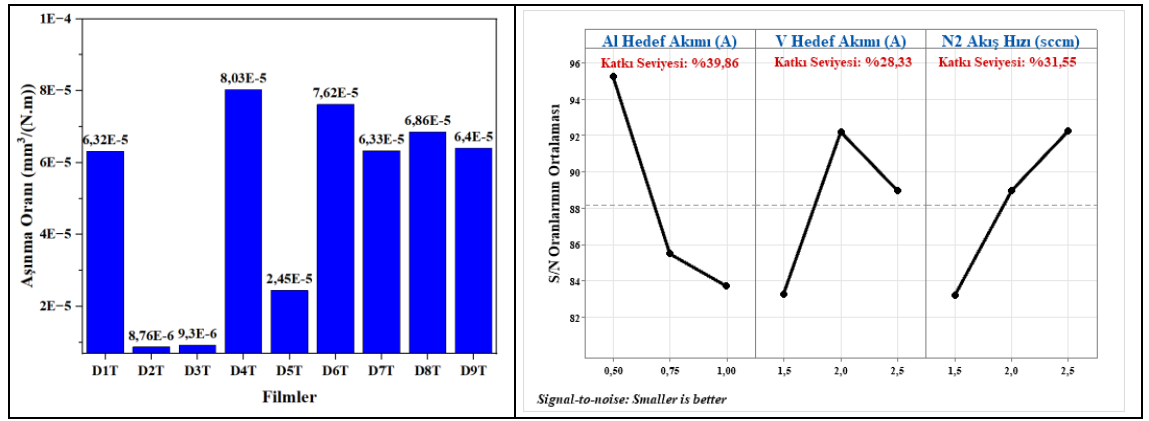
Şekil 4.15. Isıl işlem sonrası TiAlVN(N) YEA filmlerin SEM ve 3D profilometre görüntüleri



Şekil 4.16. Isıl işlem sonrası TiAlVN(N) filmlerin aşınma oranları ve H/E değerleri

Isıl işlem sonrası TiAlVN(N) YEA filmlerin aşınma oranları ve biriktirme faktörlerinin etki diyagramları Şekil 4.17’de sunulmuştur. Aşınma oranı için "en düşük en iyi" yaklaşımı benimsenerek S/N oranları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar seviye ortalamaları üzerinden değerlendirilmiştir. ANOVA analizinden elde edilen S/N oranı sonuçları, ince film kaplamaların aşınma oranı üzerinde en etkili parametrenin Al hedef akımı olduğunu göstermektedir. %39,86’lık katkı oranı ile Al hedef akımı aşınma davranışına en yüksek etkiyi yaparken, bunu %31,55 ile N₂ akış hızı ve %28,33 ile V hedef akımı izlemektedir. Grafikler incelendiğinde, Al hedef akımının 0,5 A seviyesinde tutulmasının aşınma oranını en aza indirdiği, daha yüksek akımlarda ise S/N oranının belirgin şekilde düştüğü anlaşılmaktadır. Bunun nedeni, Al hedef akımının artmasıyla filmlerin mikroyapısındaki Al esaslı intermetalik fazların oluşumunun artmasına atfedilebilir. V hedef akımı açısından 2 A seviyesi en düşük aşınma oranına sahip olduğu görülmüştür. N₂ akış hızı incelendiğinde ise 2,5 sccm değerinin optimum koşulu oluşturduğu ve bu seviyede aşınma oranının en düşük değerlere ulaştığı belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



Şekil 4.17. Isıl işlem sonrası YEA filmlerin aşınma oranları ve ortalama S/N oranları

4.4. Adezyon (Yapışma) Özellikleri

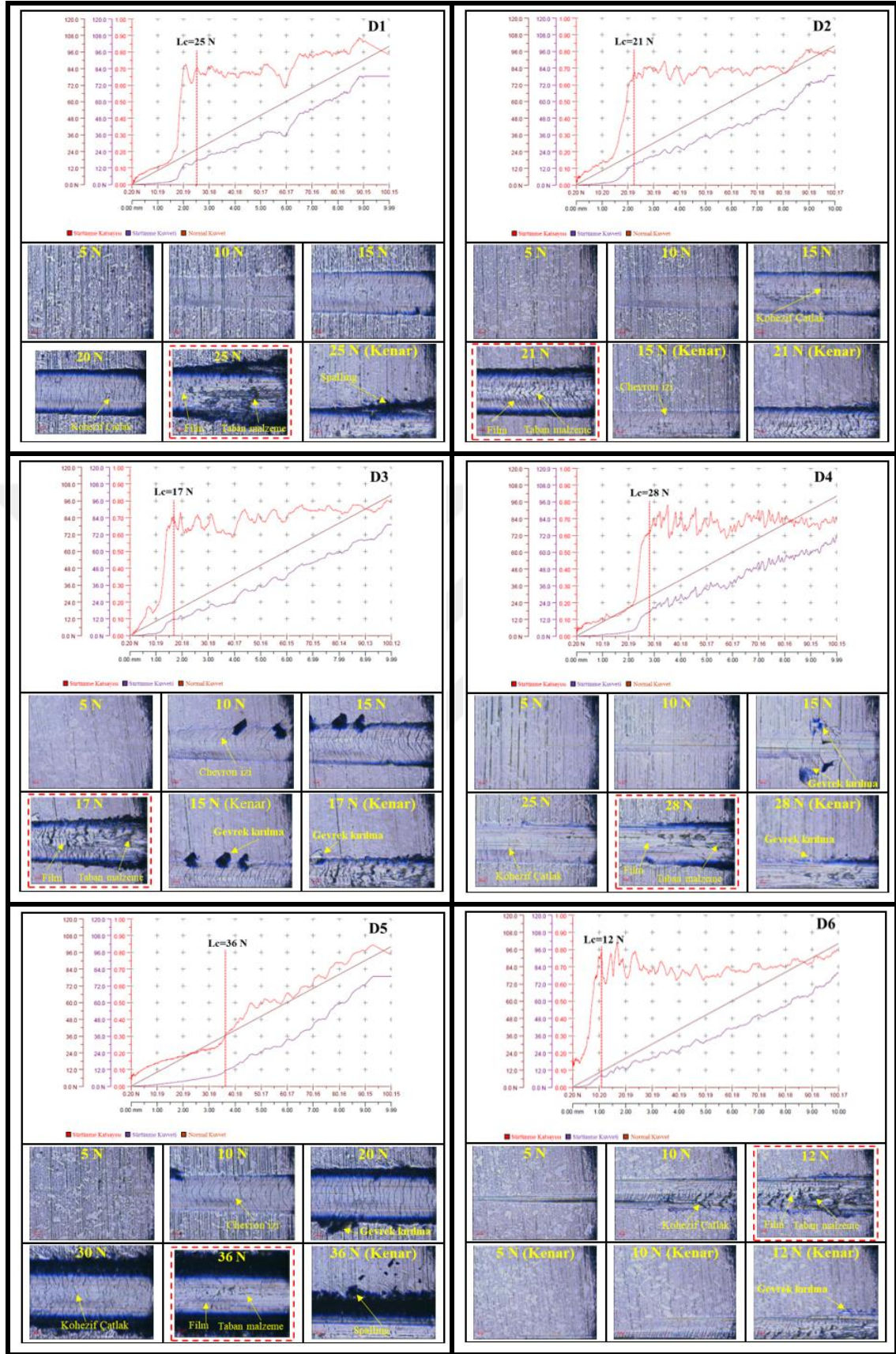
TiAlVN_i-(N) YEA kaplamaların yapışma özelliklerinin incelenmesi için çizik testleri uygulanmıştır. Çizik testi, ince kaplamaların alt yüzeye olan adezyon özelliklerini değerlendirmede yaygın olarak kullanılan bir deneysel tekniktir. Film ile taban malzeme arasındaki adezyon, kaplamanın bütünlüğünü ve kullanım performansını doğrudan belirleyen en kritik faktörlerden biridir. Güçlü bir adezyon sayesinde film tabakası yüzeye sıkı bir şekilde tutunur ve soyulma ya da çatlama gibi olumsuzlukların önüne geçilmesine sebep olmaktadır. Adezyon testinde, artan yük altında bir batıcı ucun kaplama yüzeyi boyunca hareket ettirilmesiyle kaplamada hasar oluştuğu belirli bir yük değeri saptanır ve bu değer “kritik yük” (Lc) olarak tanımlanır. Lc, kaplama veya ince filmlerde ortaya çıkan yapışma hasarları ve hasar tipleriyle doğrudan ilişkilidir (Bull and Berasetegui 2006). Aynı zamanda filmlerin yapışma dayanımını ve yüzey performansını değerlendiren önemli bir parametredir. Kritik yük değerleri Lc1, Lc2 ve Lc3 olarak sınıflandırılır. Lc1, mikro çatlaklar veya hafif deformasyonun meydana geldiği kritik yük değeri olarak tanımlanır. Lc2, kaplamanın yapışmasının önemli ölçüde zayıfladığı ve/veya daha büyük çatlakların meydana geldiği kritik yük değeridir. Lc3 ise filmin tamamen deformasyona uğradığı veya yüzeyden tamamen ayrıldığı kritik yük değerini tanımlamaktadır (Gulten et al. 2024). TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin Lc değeri Lc3’ü temsil etmektedir. Optik mikroskop görüntülerinde koyu renkli bölgeler filmi, daha açık renkli bölgeler ise taban malzemeyi göstermektedir. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin adezyon test sonuçları Şekil 4.18’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, çizik izlerinin oluşumu yaklaşık 10 N’da belirgin şekilde görülmektedir. Uygulanan yük miktarının artmasıyla filmlerin yapısında ilk olarak chevron (çavuş izi) çatlakları oluşmaya başlamıştır. Chevron/çavuş terimi,

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

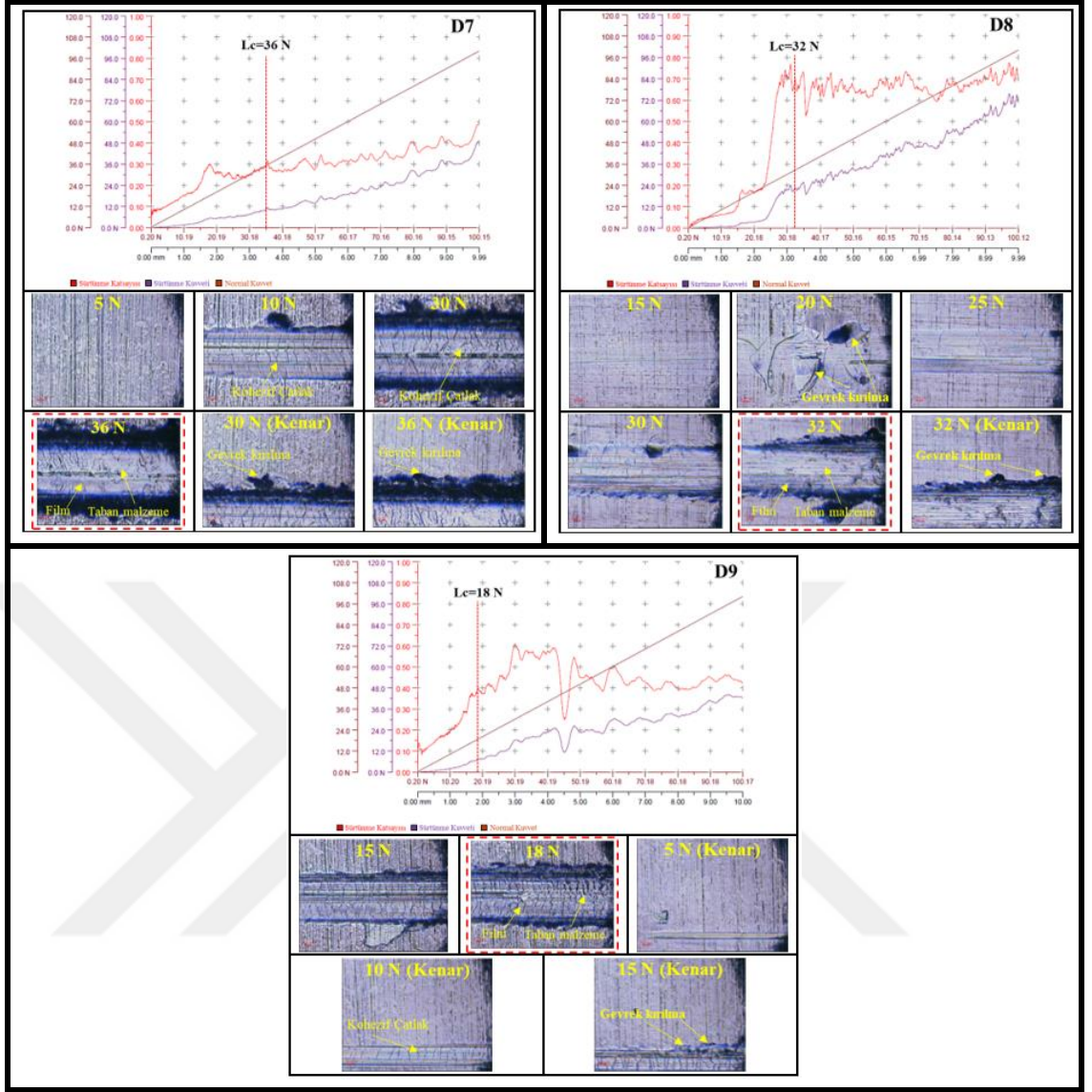
hasarın karakteristik olarak V ya da Y benzeri bir morfoloji sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Bu görünüm, kırılmanın ilerleme yönünü göstermesinin yanı sıra, adezyon direncinin zayıfladığı alanları da işaret etmektedir. Yük miktarının daha da artırılmasıyla çizik izi içerisinde belirgin şekilde kohezif çatlakların oluştuğu ve iz kenarlarında ise gevrek kırılmaların meydana geldiği görülmüştür. Lc kritik yük değerine ulaşıldığında ise filmlerin tamamen taban malzemeden ayrıldığı tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, en düşük Lc değeri 17 N ile D3 filmine aitken, en yüksek Lc değeri 36 N ile D5 ve D7 filmlerine aittir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



Şekil 4.18. TiAlVN(N)-YEA filmlerin adezyon test sonuçları

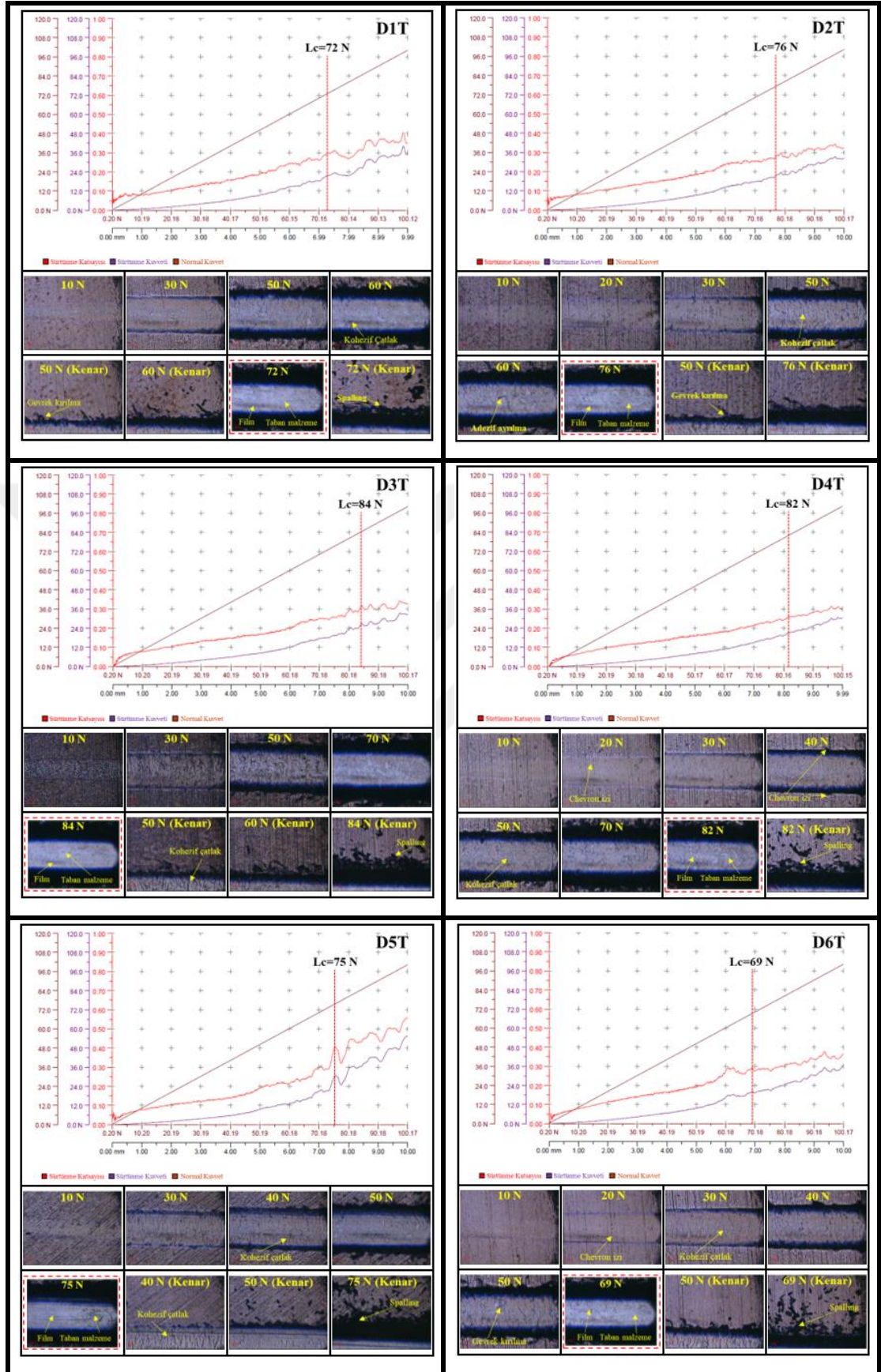
Isıl işlem sonrası TiAlVN(N)-YEA filmlerin çizik test sonuçları Şekil 4.19’da verilmiştir. Grafikler ve optik görüntüler incelendiğinde, çizik izleri yaklaşık 10 N yükten sonra belirgin şekilde oluşmaya başlamıştır. Artan yük ile çavuş izleri en düşük 20N değerinde görülmeye başlamıştır. Yük miktarının daha da artmasıyla filmlerde belirgin çatlaklar ve gevrek kırılmalar oluşmuştur. Lc kritik yük değerlerinde ise spalling olarak adlandırılan küçük parçacıklar ya da pul şeklinde ani kopma veya yerel soyulma meydana gelmiştir. Yük artışıyla birlikte batıcı uç kaplama üzerinde ilerlerken, kaplama malzemesi yüzey gerilimi ve adezyon kuvvetlerini aşmadığında bu tür kırılmalar gözlenir. Spalling, genellikle zayıf adezyonun veya kaplamada yüksek iç gerilmelerin göstergesi olarak kabul edilir ve Lc değerinin belirlenmesinde önemlidir. Isıl işlem sonrası TiAlVN(N)-YEA filmlerin çizik test sonuçları incelendiğinde, en düşük Lc değerinin 69 N ile D6T

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

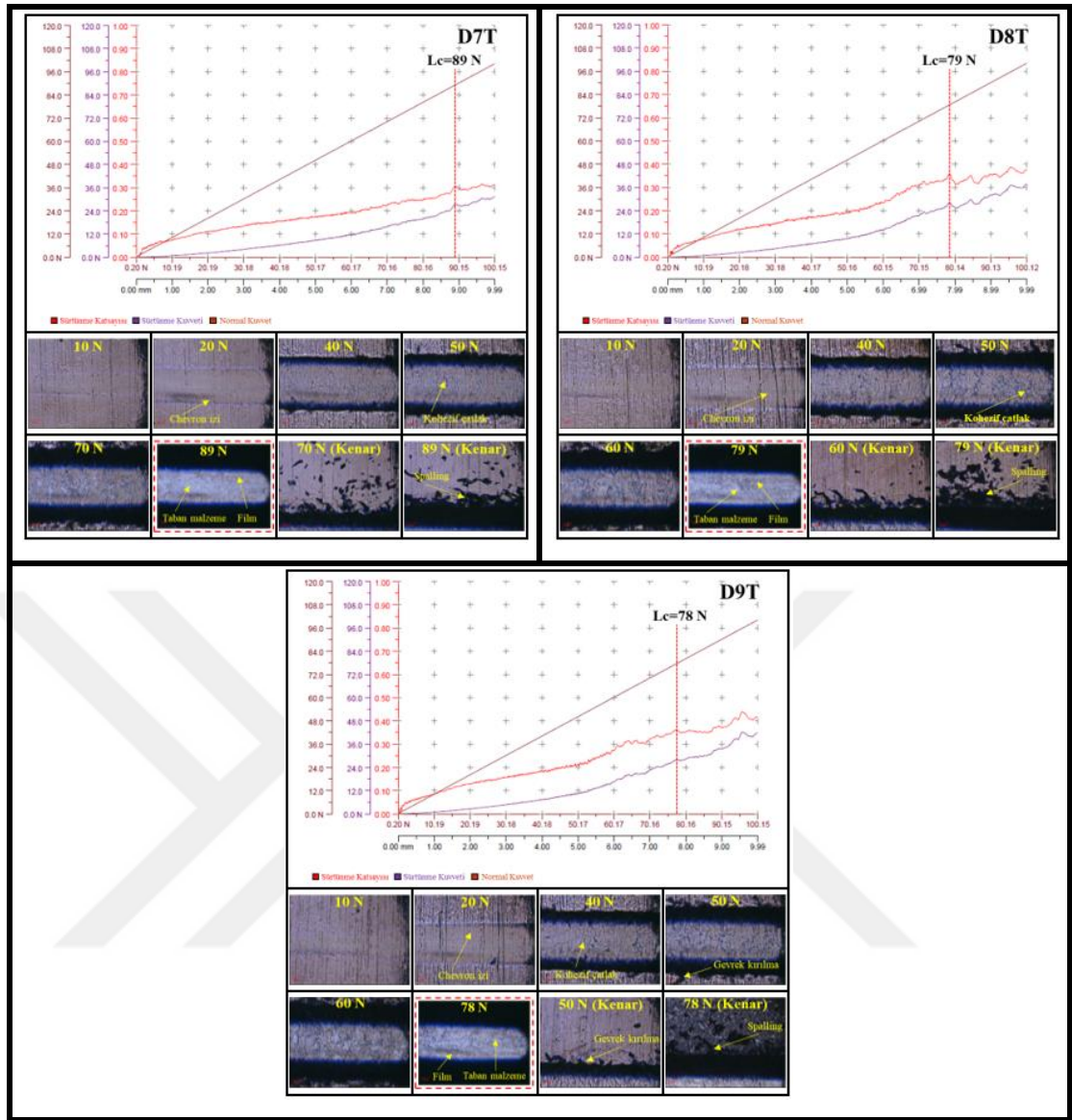
filmine, en yüksek Lc değerinin ise 89 N ile D7T filmine ait olduğu görülmüştür. Bu durum, ısıtıl işlemin adezyon dayanımı üzerinde doğrudan etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Genel olarak yaklaşık 70–90 N aralığında değişen kritik yükler, filmlerin yüzeye tutunma kabiliyetleri açısından farklı performans sergilediğini göstermektedir. Isıl işlem sonrası en düşük Lc kritik yük değerinin amorf yapıdaki filmlerin en yüksek Lc kritik yük değerinden yaklaşık 2 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Özellikle ısıtıl işlem sonrasında çizik izleri içerisinde oluşan çatlakların daha ince bir şekilde oluştuğu açıkça görülmüştür. Bu durum ısıtıl işlem sonrasında filmlerin yapısındaki kohezif bağlanmanın arttığını ve taban malzeme ile güçlü bir yapışma sağladığını göstermektedir. Literatür araştırmaları incelendiğinde, D7T filmine ait olan 89 N'luk kritik yük değerinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir (Lai et al. 2008; Zhang et al. 2022). Bu sonuçlar ısıtıl işlemin TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin yapışma özelliklerini artırmada önemli bir rol oynadığını açıkça göstermektedir.

Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin kritik yük değerleri ve biriktirme faktörlerinin etki diyagramları Şekil 4.20'de sunulmuştur. Kritik yük değerleri için "en yüksek en iyi" yaklaşımı benimsenerek S/N oranları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar seviye ortalamaları üzerinden değerlendirilmiştir. ANOVA analizinden elde edilen S/N oranı sonuçları, ince film kaplamaların kritik yük değerleri üzerinde en etkili parametrenin %43,34 katkı seviyesi ile N₂ akış hızına ait olduğunu göstermiştir. Bunun yanında Al hedef akımının katkı seviyesi %23,13, V hedef akımının katkı seviyesinin ise %11,49 olduğu görülmektedir. S/N oranı grafiklerine göre parametre seviyeleri incelendiğinde, Al hedef akımının 0,75 A seviyesinde düşük değerler sergilediği, 1,0 A seviyesinde ise belirgin bir artış gösterdiği görülmektedir. Bu durum, Al hedef akımının artmasıyla kaplamanın adezyon dayanımında iyileşme sağlandığını, ancak daha yüksek akım seviyelerinde bu etkinin azaldığını ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, V hedef akımında 1,5 A seviyesinde S/N oranı daha yüksek olup 2,0 A seviyesinde düşüş eğilimi gözlenmiştir. Dolayısıyla optimum etkinin 1,5 A seviyesinde elde edildiği söylenebilir. N₂ akış hızı parametresinde ise çok daha belirgin bir etki ortaya çıkmaktadır. 1,5 sccm'de düşük değerler gözlenirken, 2,0 sccm ve özellikle 2,5 sccm seviyelerinde S/N oranı ciddi bir artış göstermiştir. Bu sonuçlar, kaplamanın kritik yük açısından en baskın parametresinin N₂ akış hızı olduğunu, ardından Al ve V hedef akımlarının daha sınırlı fakat önemli katkılar sağladığını göstermektedir.

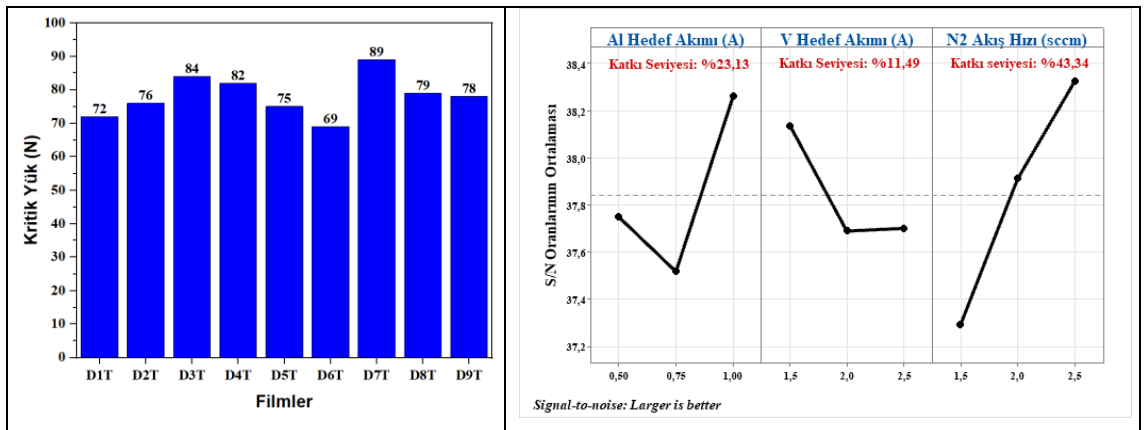
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



Şekil 4.19. Isıl işlem sonrası TiAlVN(N)-YEA filmlerin adezyon test sonuçları



Şekil 4.20. Isıl işlem sonrası TiAlVN(N)-YEA filmlerin kritik yük değerleri ve ortalama S/N oranları

4.5. Korozyon Özellikleri

TiAlVN_i(N) YEA kaplamaların elektrokimyasal özellikleri, potansiyodinamik polarizasyon (PDS) testleriyle değerlendirilmiştir. Korozyon deneylerinden önce filmler, %3,5 NaCl çözeltisi içinde açık devre potansiyeli (OCP) sabitlenene kadar 1200 saniye bekletilmiştir. Buradaki açık devre potansiyeli (E_{ocp}), elektrot üzerinden herhangi bir akım geçmediği durumda ölçülen potansiyel olarak tanımlanmaktadır. Filmlerin açık devre potansiyelindeki gözlemlenen değişimler, film yüzeyinin elektrokimyasal reaktivitesine dair niteliksel bilgiler sunmakta (Bayón et al. 2015) ve herhangi bir akım uygulanmadığı koşulda elektrotun çözelti ile elektrokimyasal dengeye ulaştığında sahip olduğu potansiyeli yansıtmaktadır (Wang et al. 2020). Korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}), potansiyodinamik polarizasyon eğri analizi kullanılarak hesaplanmıştır. Polarizasyon direnci (R_p), Stern-Geary Denklemi (Eşitlik 4.1) ile belirlenmiştir (Bachani et al. 2020):

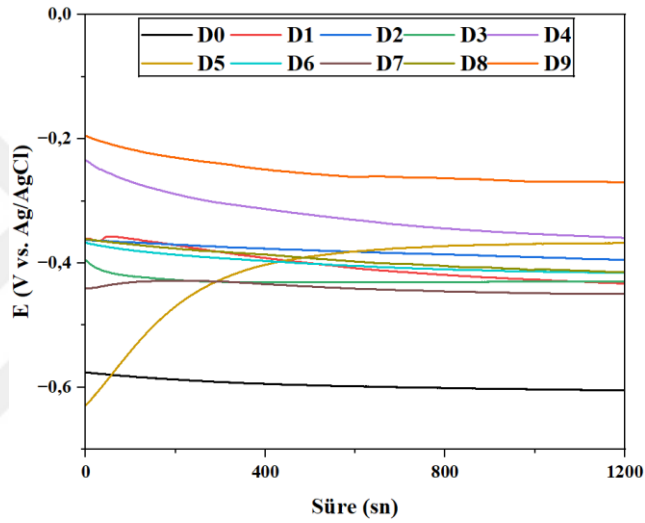
$$I_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad 4.1$$

Genel olarak, bir malzemenin korozyon direncinin değerlendirilmesi esas olarak E_{kor} ve I_{kor} değerleri üzerinden yapılmaktadır. Daha yüksek E_{kor} değeri malzemenin korozyona uğrama olasılığının daha düşük olduğunu, daha düşük I_{kor} değeri ise korozyon hızının daha yavaş olduğunu ifade etmektedir (Zhang et al. 2019b; Yu et al. 2021). Bununla birlikte, bazı çalışmalarda E_{kor} değerinin film korozyon direnci ile doğrusal bir korelasyon göstermediği belirtilmektedir (Kao et al. 2022). E_{kor} yalnızca korozyonun ilk başladığı potansiyeli işaret ederken, I_{kor} doğrudan korozyon hızı ile orantılıdır. Bu nedenle, korozyon direncinin değerlendirilmesi esas olarak I_{kor} değerinin büyüklüğüne dayanmaktadır.

Şekil 4.21’de taban malzeme (D0) ve TiAlVN_i(N) YEA filmlerin açık devre potansiyeli eğrileri verilmiştir. Şekil 4.21 incelendiğinde en soy potansiyel değeri D9 filmi, ikinci olarak ise D4 filmi olduğu belirlenmiştir. Taban malzeme (D0), TiAlVN_i(N) YEA filmlerden daha aktif özellik göstermiş ve en düşük potansiyeli göstermiştir. Bu durum D2 çeliğinin korozyon ortamına karşı daha düşük bir termodinamik stabiliteye sahip

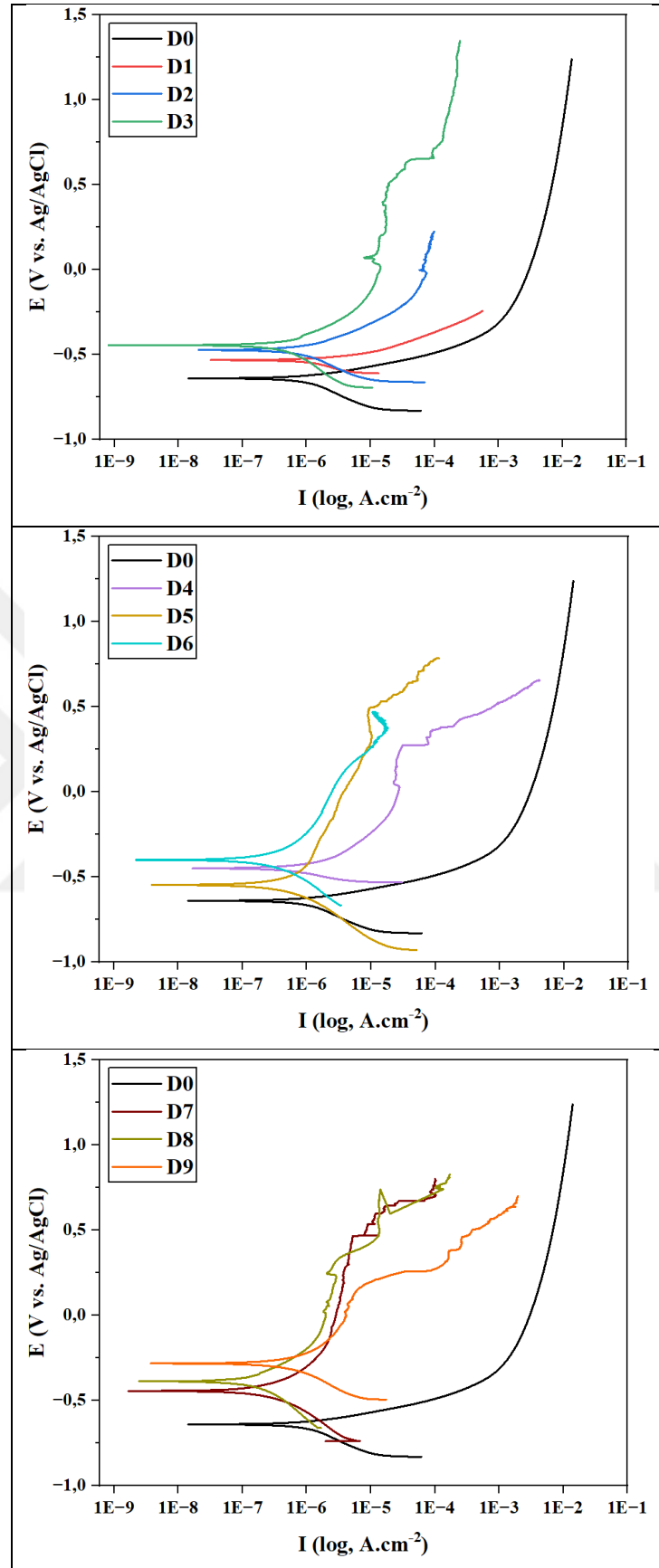
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

olduğunu ortaya koymaktadır. OCP sonuçları, TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin tamamı, taban malzemeye kıyasla daha pozitif potansiyel değerleri sergileyerek filmlerin korozyon direncini artırdığını belirtmektedir. Özellikle D9 ve D4 filmleri diğerlerine göre daha pozitif potansiyelerde seyretmiş, bu da ilgili filmlerin yüzey pasifleşmesine daha yatkın olduğunu göstermektedir. Bunun yanında taban malzemenin (D0) ve TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin OCP değişimlerinin stabil olduğu görülmüştür. TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin korozyon davranışlarının belirlenmesinde OCP tek başına yeterli değildir. Bunun için korozyon hızı ve polarizasyon dirençlerinin belirlenmesi için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini incelemek gerekmektedir.



Şekil 4.21. Taban malzeme ve TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin açık devre potansiyeli eğrileri

Şekil 4.22 TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin %3,5'lik NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin Stern-Geary Denkleminde elde edilen korozyon değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin korozyon işlemi sonrası -365,80 mV (E_{kor}), $109,236 \times 10^{-9}$ A.cm⁻² (I_{kor}) ve $1,432 \times 10^{-6}$, mm.yr⁻¹ (korozyon hızı) değerleri ile D8 en dirençli filmidir. Bu filmler arasında -539,25 mV (E_{kor}), 1071×10^{-9} A.cm⁻² (I_{kor}) ve $14,229 \times 10^{-6}$, mm.yr⁻¹ (korozyon hızı) değerleri ile D1 korozyona karşı en zayıf film olarak belirlenmiştir. Rp değerleri incelendiğinde, D8 filminin D1 filmine göre yaklaşık 25 kat daha dirençli olduğu belirlenmiştir. TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin korozyon dirençleri taban malzemenin korozyon direnci ile kıyaslandığında potansiyel değerlerinde artışın olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında birçok filmde akım değerlerinin daha negatif değerlere doğru ilerlediği yani korozyon hızlarında azalmalar olduğu belirlenmiştir.

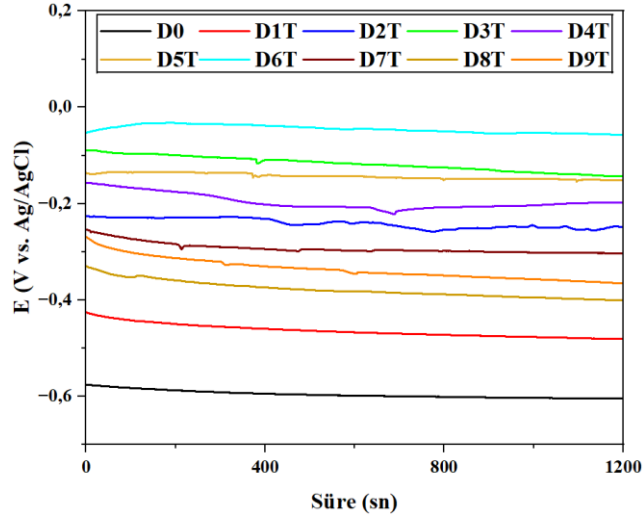


Şekil 4.22. TiAlVN(N)-YEA filmlerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.5. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon değerleri

	E_{kor} (mV)	I_{kor} ($\times 10^{-9}$, A.cm ⁻²)	β_a (mV.dec. ⁻¹)	β_c (mV.dec. ⁻¹)	Kor. Hızı ($\times 10^{-6}$, mm.yr ⁻¹)	R_p (Ω .cm ²)
D0	-643,64	907,983	67	156	10,521	22.414
D1	-539,25	1.071	48	79	14,229	12.105
D2	-480,91	910,551	159	166	12,170	38.728
D3	-447,89	325,169	142	125	4,340	88.774
D4	-457,17	524,434	101	55	6,931	29.483
D5	-545,90	282,024	181	117	3,750	109.413
D6	-404,89	142,883	146	93	1,895	172.649
D7	-446,86	167,997	163	129	2,213	186.123
D8	-365,80	109,236	131	186	1,432	305.538
D9	-271,76	215,155	71	92	2,854	80.875

Şekil 4.23'te D0 taban malzeme ve ısıtılma işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin açık devre potansiyeli eğrileri verilmiştir. Şekil 4.23 incelendiğinde D0 taban malzeme en negatif potansiyeli göstererek korozyon ortamında düşük bir termodinamik stabilite göstermiştir. Buna karşılık, ısıtılma işlem sonrası TiAlVN_i-(N) filmlerin tamamı (D1T–D9T), taban malzemeye kıyasla daha pozitif potansiyellerde seyretmiştir. Özellikle D6T filmi en soy değeri göstermiş ve güçlü bir pasif tabaka oluşumuna işaret etmiştir. D3T ve D4T filmleri de nispeten daha pozitif potansiyel değerleriyle dikkat çekmiş, yüzeyde kararlı bir koruyucu tabaka oluşumunu sağlamıştır. D2T, D7T ve D9T filmleri ise orta seviyelerde konumlanarak dengeli bir potansiyel davranışı sergilemiştir. Buna karşılık D1T ve D5T filmleri diğer kaplamalara göre daha negatif potansiyellerde seyretmiş olsa da taban malzemeye kıyasla belirgin bir iyileşme sağlamıştır. Korozyon hızı ve polarizasyon dirençlerinin belirlenmesi için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini incelemek gerekmektedir.



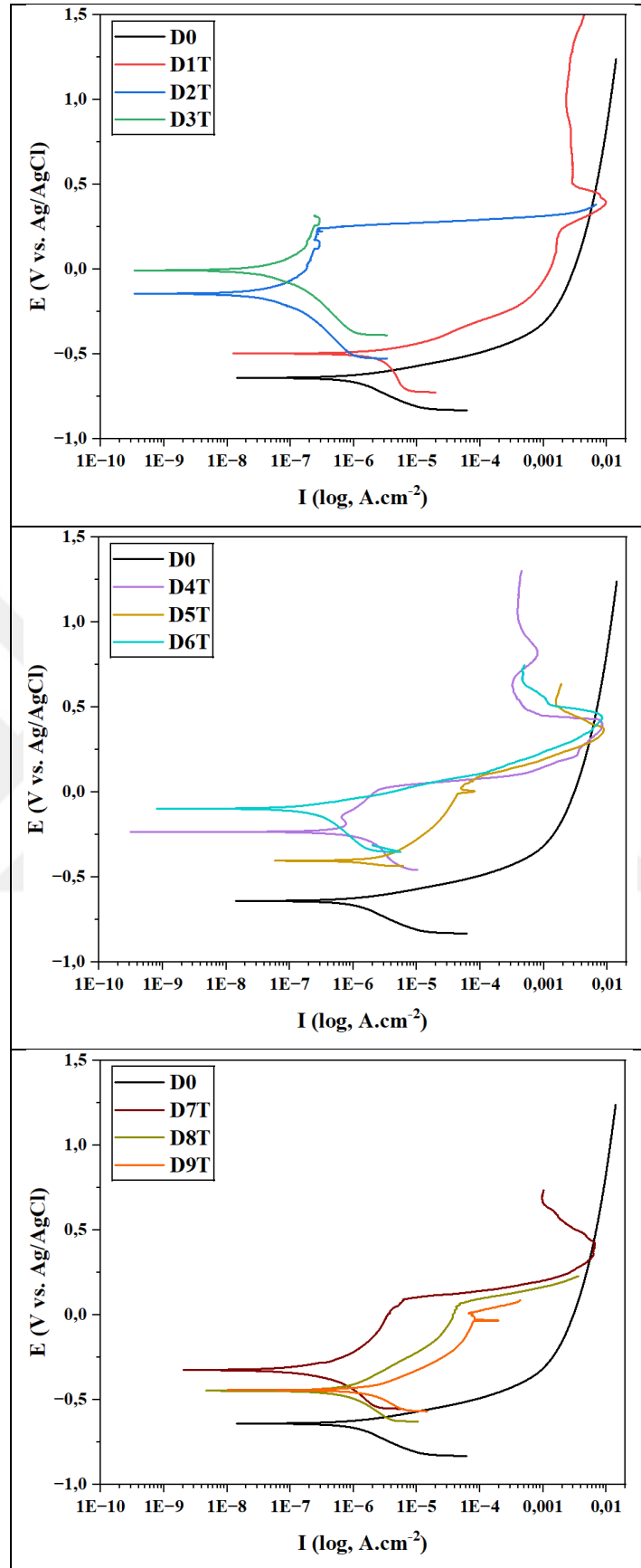
Şekil 4.23. Taban malzeme ve ısıtıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin açık devre potansiyeli eğrileri

Şekil 4.24'te ısıtıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin korozyon sonrası potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini verilmiştir. Isıtıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin Stern-Geary denkleminde elde edilen korozyon değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Isıtıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlere korozyon işlemi uygulandığında D2T, D6T ve D7T filmleri yüksek korozyon dirençleri göstermiştir. Bu filmler arasında -150,61 mV (E_{kor}), $20,587 \times 10^{-9}$ A.cm⁻² (I_{kor}) ve $0,248 \times 10^{-6}$ mm.yr⁻¹ (korozyon hızı) değerleri ile D2T filminin en iyi korozyon dayanımına sahip olduğu ölçülmüştür. Bunun yanında -514,65 mV (E_{kor}), 2124×10^{-9} A.cm⁻² (I_{kor}) ve $25,032 \times 10^{-6}$ mm.yr⁻¹ (korozyon hızı) değerleri ile D1T filmi en zayıf korozyon özelliği göstermiştir. Bunlara ek olarak D1T filmi 126,363 mV değerlerinde oyuklanma potansiyeli (E_{pit}), 1,604 mA değerlerinde korozyon akımı sergilemiştir. D2T filminin polarizasyon değeri ile D1T filminin polarizasyon değerleri karşılaştırıldığında, D2T filminin yaklaşık 65 kat daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.25'teki SEM görüntüleri incelendiğinde, D1T filminde büyük ve derin bir çukurcuk korozyonunun olduğu görülmektedir. Çukurcuk korozyonu, malzeme yüzeyinde oyuk ya da delik oluşumu ile ortaya çıkan bölgesel bir korozyon türüdür. Üniorm korozyona göre daha tehlikeli kabul edilmesinin nedeni bu tür hasarın tespit edilmesinin, öngörülmesinin ve malzeme tasarımında önlenmesinin oldukça güç olmasıdır. Çukurcuk içinde biriken korozyon ürünleri çukuru kapatarak oksijen girişini engellerken, klorür iyonları (Cl^-) ise pasif tabakayı bozarak çukurun derinleşmesini hızlandırmaktadır. Malzemede çukurcuk sayısı arttığında derinliklerinin azaldığı, daha az sayıda çukurcuk oluştuğunda ise derinliklerinin arttığı belirtilmektedir. Bölgesel korozyon türleri arasında en yaygın görüleni olan çukurcuk korozyonu, açık tip, yarı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

geçirgen tip, eliptik tip ve dar-derin tip gibi farklı şekillerde gelişebilmektedir. D1T filminin çukurcuk içinden alınan EDS sonuçlarına göre yüksek miktarda taban malzemeye ait olan Fe ve Cr elementlerinin tespit edilmiş olması filmin yüksek miktarda korozyona uğradığını göstermektedir. Bunun yanında D2T, D6T, D7T ve D8T filmlerinin korozyon bölgesinden alınan EDS sonuçlarında taban malzemeye ait herhangi bir elementin varlığına rastlanmamıştır. Şekil 4.24 incelendiğinde, eğrilerde akım yoğunluğunun aniden keskin bir artış gösterdiği herhangi bir kırılma noktası gözlenmemiştir. Bu durum, deneysel süreç boyunca hiçbir numunenin elektriksel kırılmaya uğramadığını ortaya koymaktadır. Yüzeydeki amorf tabakada korozyon boşlukları oluştuğunda, aşındırıcı ortam bu boşluklardan geçerek alt tabaka yüzeyine ulaşabilmekte ve bu da ince filmin korozyon direncinin azalmasına yol açmaktadır. Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin potansiyel değerleri taban malzeme (D0) ile kıyaslandığında, tüm filmlerde artan bir değer olduğu belirlenmiştir. Bu da potansiyel açıdan iyileşmelerin olduğu sonucunu ortaya koymaktadır. Genel olarak akım değerlerinde de iyileşmenin olduğu belirlenmiştir. Bazı filmlere kıyasla taban malzemenin daha düşük korozyon hızı ve daha iyi polarizasyon değerleri göstermesi, kaplama yapılarındaki gözeneklilik, mikroyapısal kusurlar ve elektrokimyasal heterojenlik ile ilişkilendirilmektedir. Bu tür kusurlar, elektrolitin tabana ulaşmasına ve lokal galvanik hücrelerin oluşmasına neden olarak kaplamanın koruyucu etkisini sınırlamaktadır. Ayrıca, taban malzemenin doğal pasif tabaka oluşturarak kendiliğinden daha yüksek korozyon direnci sergileyebildiği de literatürde belirtilmektedir.

Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin polarizasyon direnç değerleri ve biriktirme faktörlerinin etki diyagramları Şekil 4.26'da sunulmuştur. Polarizasyon direnç değerleri için "en yüksek en iyi" yaklaşımı benimsenerek S/N oranları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar seviye ortalamaları üzerinden değerlendirilmiştir. ANOVA analizinden elde edilen S/N oranları değerlendirildiğinde, Al hedef akımı, V hedef akımı ve N₂ akış hızının korozyon performansı üzerinde belirgin bir etkisi olduğu görülmektedir. En yüksek katkı seviyesinin %19,99 N₂ akış hızında (2 sccm) elde edilmesi, bu parametrenin kaplama yoğunluğunu artırarak korozyon direncine önemli ölçüde katkı sağladığını göstermektedir. Bununla birlikte, Al ve V hedef akımlarının da sırasıyla %18,47 (0,5 A) ve %19,88 (2 A) katkı ile korozyon davranışında etkili olduğu anlaşılmaktadır.

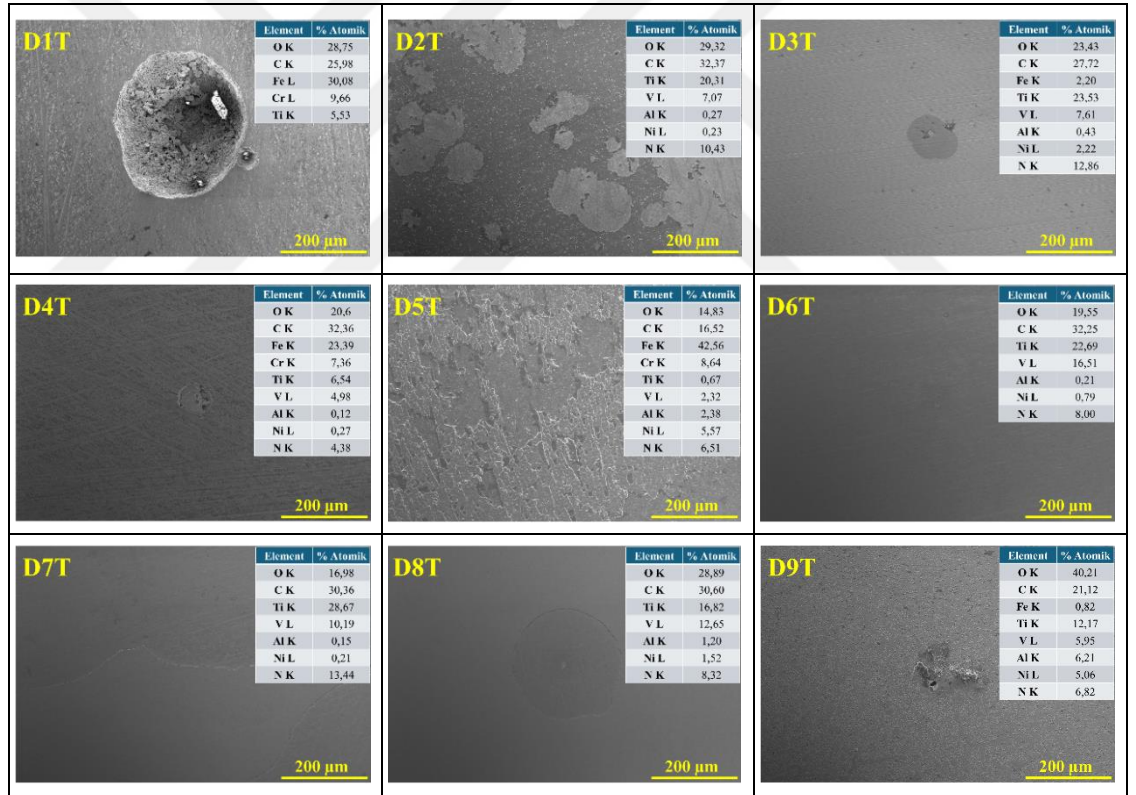


Şekil 4.24. Isıl işlem sonrası TiAlVNi-(N) YEA filmlerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

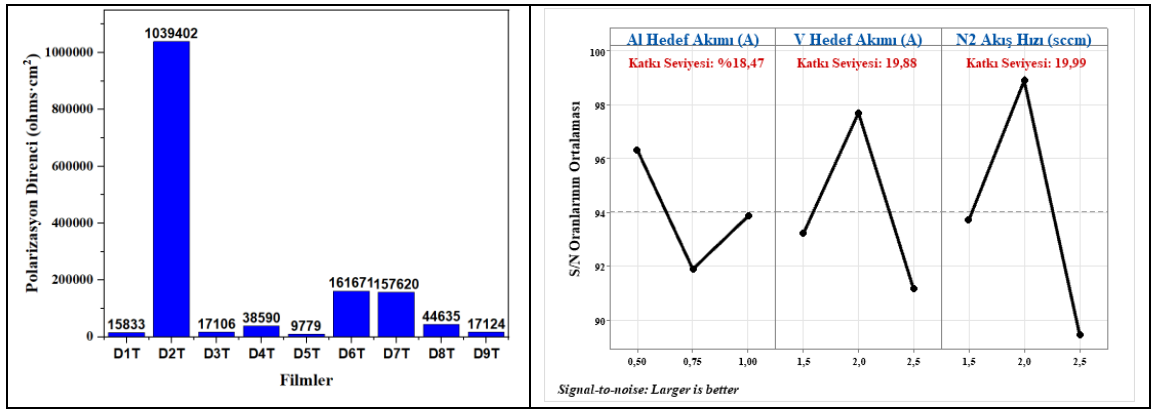
Çizelge 4.6. Isıl işlem sonrası TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon değerleri

	E_{kor} (mV)	I_{kor} ($\times 10^{-9}$, A.cm $^{-2}$)	β_a (mV.dec. $^{-1}$)	β_c (mV.dec. $^{-1}$)	Kor. Hızı ($\times 10^{-6}$, mm.yr $^{-1}$)	R_p (Ω .cm 2)
D0	-643,64	907,983	67	156	10,521	22.414
D1T	-514,65	2.124	126	201	25,032	15.833
D2T	-150,61	20,587	112	88	0,248	1.039.402
D3T	-179,81	618,258	41	60	7,572	17.106
D4T	-227,41	348,726	61	63	4,069	38.590
D5T	-405,78	1.413	82	52	16,696	9.779
D6T	-97,71	104,389	69	89	1,185	161.671
D7T	-330,56	119,974	102	76	1,425	157.620
D8T	-450,55	310,995	66	62	3,547	44.635
D9T	-443,48	809,643	61	67	9,263	17.124



Şekil 4.25. Isıl işlem sonrası TiAlVNİ-(N) YEA filmlerin korozyon görüntüleri

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA



Şekil 4.26. Isıl işlem sonrası YEA filmlerin polarizasyon direnci oranları ve ortalama S/N oranları

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, literatürde ilk kez CFUBMS tekniği kullanılarak, biriktirme parametrelerinin optimizasyonu için Taguchi L9 (3^3) deney tasarımıyla TiAlVN_i-(N) yüksek entropi alaşımlı (YEA) filmler üretilmiş ve filmlerin yapısal, mekanik, tribolojik, adezyon ve korozyon özellikleri incelenmiştir. Son yıllarda araştırılan yüksek entropili alaşımlar, üstün mekanik özellikleri, mükemmel tribolojik ve adezyon davranışları ile yüksek korozyon dayanımları sayesinde yeni nesil alaşımlar olarak yoğun ilgi görmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin SEM kesit görüntüleri ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, filmlerin genel olarak homojen ve yoğun bir yapıda büyüdüğünü ortaya koymuştur. Bununla birlikte, darbeli-DC güç kaynağının ark ve mikroark oluşumunu önemli ölçüde sınırlandırarak daha yüksek enerjili bir plazma meydana getirdiği ve bu durumun kaplama sürecinin daha stabil ilerlemesine katkı sağladığı tespit edilmiştir. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin kalınlıklarının 1,538-1,970 μm arasında olduğu ve en yüksek film kalınlığının R9 deney tasarımıyla üretildiği görülmüştür. Taguchi yöntemine göre hesaplanan S/N oranları, film kalınlığı üzerinde en belirgin etkinin Al (%44,26) ve V (%15,47) hedef akımlarından kaynaklandığını, N₂ gaz akış hızının ise sınırlı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. En yüksek film kalınlığı, 1 A Al hedef akımı, 2,5 A V hedef akımı ve 2 sccm N₂ gaz akış hızı kombinasyonunda R9 filminde elde edilmiştir.

XRD analizi, TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin kristal yapısındaki değişimleri ayrıntılı olarak ortaya koymuştur. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin XRD analizleri sonucu yapının genel olarak amorf halde olduğu belirlenmiştir. Filmlerinde kristal yapının oluşumu için tüp fırında argon atmosferinde 850°C'de 2 saat süreyle ısıtıl işlem yapılmıştır. Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerde farklı açı ve düzlemlerde güçlü TiN ve VN kristal yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında farklı ve açı ve düzlemlerde intermetalik fazların da oluştuğu belirlenmiştir.

Yüksek entropili alaşımların oluşumu için atomik oranların %5-35 aralığında olması gerektiği bilinmektedir. TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin EDS analizleri sonucu atomik oranlarının %8,3-30,1 aralığında ölçülerek yüksek entropili alaşımın özelliklerini sağladığı kanıtlanmıştır. Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin EDS sonuçları ile Ti ve V elementel miktarının azaldığı, Al ve Ni elementel miktarının ise arttığı belirlenmiştir. Bu durum, Al ve Ni atomlarının daha düşük yüzey enerjisine sahip olmaları nedeniyle sıcaklığın etkisiyle film yüzeyine doğru difüze olmaları ve burada birikmeleriyle açıklanmaktadır.

XPS analizleri, ısıtıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlere uygulanmıştır. XRD analizlerinde belirlenen güçlü TiN ve VN fazlarının varlığı XPS analizleriyle doğrulanmıştır. Ayrıca XRD analizlerinde tespit edilen saf Ni'nin varlığı, Ni 2p spektrumları ile ispatlanmıştır. Al 2p spektrumlarında ortaya çıkan Al₂O₃ fazı, ısıtıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA film yüzeylerinde Al ve O miktarının artmasıyla açıklanmaktadır.

Nanosertlik testlerinden elde edilen sonuçlara göre, TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin ve ısıtıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin sertlik ve elastisite modülü değerlerinin Taguchi deney tasarımındaki parametrelerine göre değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir. Isıl işlem sonrası TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin sertlik ve elastisite modülü değerleri belirgin şekilde artış göstermiştir. Sertlik değerleri yaklaşık 2–3 kat, elastisite modülü değerleri ise 1,2–2 kat artmıştır. Bu artış amorf yapının intermetalik ve nitrür fazlara sahip kristal yapılara dönüşmesiyle ilişkilendirilmiştir. D2T, D3T ve D6T filmlerinde sertlik değerleri 26 GPa'nın üzerinde ölçülmüştür. En yüksek sertlik (27,6±1,4 GPa) ve elastisite modülü (438,1±30,7 GPa) D3T filminde elde edilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre sertliğe en büyük katkıyı %43,89 ile V hedef akımı sağlamış, bunu %27,16 ile N₂ akış hızı ve %20,70 ile Al hedef akımı takip etmiştir. Özellikle XRD sonuçlarında tespit edilen yoğun VN fazları sertlik artışında belirleyici olmuştur.

TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin tribolojik performansı incelendiğinde, sürtünme katsayılarının 0,67–0,82 aralığında olduğu ve yüksek yüzey pürüzlülüğünün sürtünme katsayısında artışa yol açtığı belirlenmiştir. Isıl işlem sonrası filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri önemli ölçüde azalmış, buna bağlı olarak sürtünme katsayıları düşmüş ve en

düşük değerler 0,43 ve 0,44 olarak elde edilmiştir. Aşınma davranışı açısından, TiAlVN_i(N) YEA filmlerde abrasif aşınma görülmüş ve yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerde daha yüksek aşınma oranları hesaplanmıştır. Isıl işlem sonrası ise aşınma izlerinin derinliği belirgin şekilde azalmış, aşınma oranları 10^{-4} mm³/(N.m) seviyelerinden 10^{-6} mm³/(N.m) seviyelerine düşmüştür. En düşük aşınma oranı D2T ve D3T filmlerinde elde edilmiş olup, bu durum güçlü TiN ve VN fazlarının varlığı ile yüksek H/E oranlarıyla açıklanmaktadır. ANOVA analizi sonuçlarına göre, aşınma oranı üzerinde Al hedef ve V hedef akımı ile N₂ akış hızının birbirine yakın değerler göstererek birlikte etkili olduğu tespit edilmiştir. Optimum koşulların Al hedef akımının 0,5 A, V hedef akımının 2 A ve N₂ akış hızının ise 2,5 sccm seviyelerinde olduğu belirlenmiştir.

TiAlVN_i(N) YEA filmlerin adezyon özellikleri çizik testleri ile değerlendirilmiştir. TiAlVN_i(N) YEA filmlerde Lc değerleri 17–36 N arasında değişmiş, bu da kaplama ile taban malzeme arasındaki yapışmanın sınırlı olduğunu göstermiştir. Artan yüklerle birlikte chevron çatlakları, kohezif ayrılmalar ve gevrek kırılmalar gözlenmiştir. Isıl işlem sonrası TiAlVN_i(N) YEA filmlerde ise kritik yük değerleri 69–89 N aralığına yükselmiş, daha ince çatlakların oluştuğu ve kaplama-taban malzeme arasındaki adezyonun önemli derecede güçlendiği belirlenmiştir. Bu iyileşme, filmlerde kohezif bağlanmanın artması ve taban malzemeye daha güçlü tutunmanın sağlanmasıyla açıklanmaktadır. ANOVA analizi sonuçlarına göre, kritik yük üzerinde en etkili parametre %43,34 katkı ile N₂ akış hızı olurken, Al ve V hedef akımlarının da daha sınırlı fakat önemli katkılar sağladığı tespit edilmiştir. Bu bulgular, ısıl işlemin TiAlVN_i(N) YEA filmlerin yapışma performansını belirgin şekilde artırdığını ortaya koymaktadır.

TiAlVN_i(N) YEA filmlerin elektrokimyasal özellikleri PDS testleri ile değerlendirilmiştir. Isıl işlem sonrası TiAlVN_i(N) YEA filmlerde korozyon direncinin önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Özellikle D2T filmi en yüksek korozyon direnci gösterirken buna karşılık D1T filmi ise en zayıf korozyon direnci sergilemiştir. D2T filminin D1T filmine göre daha yüksek polarizasyon direnci göstermesi bu farkı açıkça ortaya koymuştur. Korozyon bölgelerinden alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, D1T filminde belirgin şekilde çukurcuk korozyonu gözlenirken, diğer filmlerde yüzey bütünlüğünün daha iyi korunduğu belirlenmiştir. ANOVA analizi sonuçları, korozyon performansı üzerinde en etkili parametrenin N₂ akış hızı olduğunu, Al ve V hedef

akımlarının ise sınırlı fakat önemli katkılar sağladığını göstermektedir. Sonuç olarak, ısıtılma işlem ve uygun parametre kombinasyonlarının, TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin korozyon dayanımını belirgin ölçüde iyileştirdiği görülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen bulgular, TiAlVN_i-(N) yüksek entropi alaşımlı filmlerin mekanik, tribolojik ve korozyon özelliklerinin işlem parametreleri ve ısıtılma işlem koşullarıyla önemli ölçüde iyileştirilebildiğini göstermektedir. Gelecekte yapılacak çalışmalarda farklı sıcaklık ve atmosferlerde uygulanacak ısıtılma işlemlerin etkileri, daha geniş parametre aralıklarında optimizasyon çalışmaları ve taban malzeme ile film arasındaki adezyonu artırmaya yönelik ara tabaka veya yüzey hazırlama yöntemleri araştırılabilir. Ayrıca, farklı aşınma koşulları ve çeşitli elektrolit ortamlarında yapılacak deneyler, kaplamaların endüstriyel uygulamalara uygunluğunu ortaya koyacaktır. Bu bağlamda, ileri karakterizasyon yöntemlerinin kullanılması ve çok fonksiyonlu uygulama alanlarına odaklanması, TiAlVN_i-(N) YEA filmlerin potansiyelini daha kapsamlı şekilde değerlendirmeye katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Abegunde, O. O., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., Akinlabi, S. and Ude, A. U. 2019. Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*, 6(2), 174–199.
- Acosta, E. 2021. Thin films/properties and applications. *Thin Films in . IntechOpen*.
- Ahmadi, M., Mirzaee, O., Azadi, M. and Biukani, H. 2023. Effects of various double-quenching treatments on the microstructure and corrosion properties of D2 tool steel. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 202(February), 104915.
- Alam, S., Iqbal, M. Z., Amjad, N., Ali, R. and Alzaid, M. 2022. Magnetron sputtered tungsten di-sulfide: An efficient battery grade electrode for supercapattery devices. *Journal of Energy Storage*, 46(November 2021).
- Alfonso, E., Olaya, J. and Cubillos, G. 2012. Thin film growth through sputtering technique and its applications. *Crystallization-Science and technology*, 23, 11–12.
- Aouadi, S. M., Gao, H., Martini, A., Scharf, T. W. and Muratore, C. 2014. Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review. *Surface and Coatings Technology*, 257, 266–277.
- Athreya, S. and Venkatesh, Y. D. 2012. Application Of Taguchi Method For Optimization Of Process Parameters In Improving The Surface Roughness Of Lathe Facing Operation. *International Refereed Journal of Engineering and Science*, 1(3), 13–19.
- Bachani, S. K., Wang, C. J., Lou, B. S., Chang, L. C. and Lee, J. W. 2020. Microstructural characterization, mechanical property and corrosion behavior of VNbMoTaWAl refractory high entropy alloy coatings: Effect of Al content. *Surface and Coatings Technology*, 403(August), 126351.
- Bachani, S. K., Wang, C. J., Lou, B. S., Chang, L. C. and Lee, J. W. 2021. Fabrication of TiZrNbTaFeN high-entropy alloys coatings by HiPIMS: Effect of nitrogen flow rate on the microstructural development, mechanical and tribological performance, electrical properties and corrosion characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*, 873, 159605.
- Baptista, A., Silva, F., Porteiro, J., Míguez, J. and Pinto, G. 2018. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands. *Coatings*, 8(11).
- Bayón, R., Igartua, A., González, J. J. and De Gopegui, U. R. 2015. Influence of the carbon content on the corrosion and tribocorrosion performance of Ti-DLC coatings for biomedical alloys. *Tribology international*, 88, 115–125.
- Bertóti, I. 2002. Characterization of nitride coatings by XPS. *Surface and Coatings Technology*, 151–152, 194–203.

- Bull, S. J. and Berasetegui, E. G. 2006. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*, 39(2), 99–114.
- Cantor, B. 2014. Multicomponent and high entropy alloys. *Entropy*, 16(9), 4749–4768.
- Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P. and Vincent, A. J. B. 2004. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 375–377(1-2 SPEC. ISS.), 213–218.
- Chang, K.-S., Chen, K.-T., Hsu, C.-Y. and Hong, P.-D. 2018. Growth (AlCrNbSiTiV) N thin films on the interrupted turning and properties using DCMS and HIPIMS system. *Applied Surface Science*, 440, 1–7.
- 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.
- Cheng, J., Mi, B., Wang, Q., Wang, H., Zhou, T., Li, Y., Hou, H. and Zhu, Y. 2025. Research on magnetron sputtering thin films as electrode materials for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 509(February), 161242.
- Cicek, H., Acar, Y. E., Duran, S., Yilmaz, A. M. and Cakir, M. 2023. Structural and tribological properties of TiSiN films with different Si content. *Thin Solid Films*, 783(January), 140059.
- Dada, M., Popoola, P., Adeosun, S. and Mathe, N. 2019. High entropy alloys for aerospace applications. *Aerodynamics in . IntechOpen London, UK*.
- Danielewski, H. and Antoszewski, B. 2020. Properties of laser additive deposited metallic powder of inconel 625. *Open Engineering*, 10(1), 484–490.
- Deng, Y., Chen, W., Li, B., Wang, C., Kuang, T. and Li, Y. 2020. Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review. *Ceramics International*, 46(11), 18373–18390.
- Dresselhaus, M. S., Chen, G., Tang, M. Y., Yang, R. G., Lee, H., Wang, D. Z., Ren, Z. F., Fleurial, J. and Gogna, P. 2007. New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Advanced materials*, 19(8), 1043–1053.
- Ee, Y. C., Chen, Z., Law, S. B., Xu, S., Yakovlev, N. L. and Lai, M. Y. 2006. Copper diffusion in Ti-Si-N layers formed by inductively coupled plasma implantation. *Applied Surface Science*, 253(2), 530–534.
- El Garah, M., Touaibia, D. E., Achache, S., Michau, A., Sviridova, E., Postnikov, P. S., Chehimi, M. M., Schuster, F. and Sanchette, F. 2022. Effect of nitrogen content on structural and mechanical properties of AlTiZrTaHf (-N) high entropy films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 432, 128051.
- Fang, R.-C., Sun, Q.-Q., Zhou, P., Yang, W., Wang, P.-F. and Zhang, D. W. 2013. High-

- performance bilayer flexible resistive random access memory based on low-temperature thermal atomic layer deposition. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 1–7.
- Fontes, A. V, Freitas Rodrigues, P., Santo, D. and Ramos, A. S. 2024. Exploring the Influence of the Deposition Parameters on the Properties of NiTi Shape Memory Alloy Films with High Nickel Content. *Coatings*, 14(1), 138.
- Gao, Z., Zhang, T., Wang, Q. and Heinz Mayrhofer, P. 2023. Nanostructured zig-zag γ -Mo₂N thin films produced by glancing angle deposition for flexible symmetrical solid-state supercapacitors. *Materials and Design*, 225, 111432.
- Gerard, O., Numan, A., Krishnan, S., Khalid, M., Subramaniam, R. and Kasi, R. 2022. A review on the recent advances in binder-free electrodes for electrochemical energy storage application. *Journal of Energy Storage*, 50(February), 104283.
- Gómez, A., Galeano, A., Saldarriaga, W., Arnache, O. and Moran, O. 2015. Deposition of YBaCo₄O₇+ δ thin films on (001)-SrTiO₃ substrates by dc sputtering. *Vacuum*, 119, 7–14.
- Gulten, G., Yaylali, B., Efeoglu, I., Totik, Y., Kelly, P. and Kulczyk-Malecka, J. 2024. Effect of Nb and V doped elements on the mechanical and tribological properties of CrYN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 477(July 2023), 130297.
- Gutpa, J., Shaik, H., Naveen Kumar, K. and Sattar, S. A. 2022. PVD techniques proffering avenues for fabrication of porous tungsten oxide (WO₃) thin films: A review. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 143(February), 106534.
- Han, M.-K., Hwang, M.-J., Won, D.-H., Kim, Y.-S., Song, H.-J. and Park, Y.-J. 2014. Massive transformation in titanium-silver alloys and its effect on their mechanical properties and corrosion behavior. *Materials*, 7(9), 6194–6206.
- Hisam, M. W., Dar, A. A., Elrasheed, M. O., Khan, M. S., Gera, R. and Azad, I. 2024. The Versatility of the Taguchi Method: Optimizing Experiments Across Diverse Disciplines. *Journal of Statistical Theory and Applications*, 23(4), 365–389.
- Hsu, Y.-C., Li, C.-L. and Hsueh, C.-H. 2019. Effects of Al addition on microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNiAl x high entropy alloy films. *Entropy*, 22(1), 2.
- Huang, P. K. and Yeh, J. W. 2009. Effects of substrate temperature and post-annealing on microstructure and properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings. *Thin Solid Films*, 518(1), 180–184.
- Huang, P. K., Yeh, J. W., Shun, T. T. and Chen, S. K. 2004. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Advanced Engineering Materials*, 6(1–2), 74–78.
- Hunter, H., Thomas, A., Pleavin, F. I. and Hodgson, S. 1993. Surface engineering: proving the quality. *Surface engineering*, 9(3), 226–230.

- Hussain, A. K., Sudin, I., Basheer, U. M. and Yusop, M. Z. M. 2019. A review on graphene-based polymer composite coatings for the corrosion protection of metals. *Corrosion Reviews*, 37(4), 343–363.
- Iqbal, M. Z., Khizar, A., Abbasi, U., Shaheen, M., Ali, R., Ahmad, Z. and Wabaidur, S. M. 2024. Optimizing the electrochemical performance of titanium surface modified nitride films for hybrid supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 86(PA), 111153.
- Jilani, A., Abdel-Wahab, M. S. and Hammad, A. H. 2017. Advance deposition techniques for thin film and coating. *Modern technologies for creating the thin-film systems and coatings*, 2(3), 137–149.
- Jin, X., Bi, J., Zhang, L., Zhou, Y., Du, X., Liang, Y. and Li, B. 2019. A new CrFeNi₂Al eutectic high entropy alloy system with excellent mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 770, 655–661.
- Johansson, K., Riekehr, L., Fritze, S. and Lewin, E. 2018. Multicomponent Hf-Nb-Ti-V-Zr nitride coatings by reactive magnetron sputter deposition. *Surface and coatings technology*, 349, 529–539.
- Jrondi, A., Buvat, G., Pena, F. D. La, Marinova, M., Huvé, M., Brousse, T., Roussel, P. and Lethien, C. 2023. Major Improvement in the Cycling Ability of Pseudocapacitive Vanadium Nitride Films for Micro-Supercapacitor. *Advanced Energy Materials*, 13(9), 1–16.
- Kao, W. H., Su, Y. L., Horng, J. H. and Wu, H. M. 2021. Effects of carbon doping on mechanical, tribological, structural, anti-corrosion and anti-glass-sticking properties of CrNbSiTaZr high entropy alloy coatings. *Thin Solid Films*, 717(November 2020).
- Kao, W. H., Su, Y. L., Horng, J. H. and Wu, W. C. 2022. Mechanical, tribological and anti-corrosion properties of AlCrNbSiTi high entropy coatings with various nitrogen fluxes and application to nickel-based alloy milling. *Materials Chemistry and Physics*, 282(February), 125999.
- Kelly, P. J. and Arnell, R. D. 2000. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159–172.
- Kelly, P. J., Onifade, A. A., Zhou, Y., Clarke, G. C. B., Audronis, M. and Bradley, J. W. 2007. The influence of pulse frequency and duty on the deposition rate in pulsed magnetron sputtering. *Plasma processes and polymers*, 4(3), 246–252.
- Kravchuk, A. V, Chyzhyk, G. V, Poliarus, O. M., Kravchuk, R. V, Vronska, Y. O., Kasprzycki, J. and Prykhodko, G. V. 2025. Methods for Studying the Mechanical Properties of Medium-and High-Entropy Nitrides and Intermetallics. *Strength of Materials*, 57(2), 289–303.
- 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.

- Kubiak, K. J., Liskiewicz, T. W. and Mathia, T. G. 2011. Surface morphology in engineering applications: Influence of roughness on sliding and wear in dry fretting. *Tribology International*, 44(11), 1427–1432.
- Kulkarni, S. K. and Kulkarni, S. K. 2015. *Nanotechnology: principles and practices*. Springer.
- Kumar, D. 2023. Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review. *Progress in Materials Science*, 136(March), 101106.
- Kumar, P., Dharmaprakash, S. M., Ananya Kote, M., Sandeep, K. M., Patil, P. S. and Bhajantri, R. F. 2021. Target-to-substrate distance influenced linear and nonlinear optical properties of a-plane oriented ZnO:Al thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(17), 22214–22231.
- Kumar, R., Ranjan, B. and Kaur, D. 2024. Pseudocapacitive performance of reactively co-sputtered titanium chromium nitride nanopyramids towards flexible supercapacitor with Li-ion storage. *Journal of Energy Storage*, 84(PB), 110866.
- Lai, C. H., Cheng, K. H., Lin, S. J. and Yeh, J. W. 2008. Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202(15), 3732–3738.
- le Febvrier, A., Landälv, L., Liersch, T., Sandmark, D., Sandström, P. and Eklund, P. 2021. An upgraded ultra-high vacuum magnetron-sputtering system for high-versatility and software-controlled deposition. *Vacuum*, 187(December 2020).
- Levi, A. C. and Kotrla, M. 1997. Theory and simulation of crystal growth. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(2), 299.
- Li, J., Huang, Y., Meng, X. and Xie, Y. 2019. A Review on High Entropy Alloys Coatings: Fabrication Processes and Property Assessment. *Advanced Engineering Materials*, 21(8), 1–27.
- Li, K.-D., Huang, P.-Y. and Dong, Y.-W. 2017a. Theoretical modeling of the morphological evolution of thin films during deposition processes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(8), 5374–5383.
- Li, P., Wang, A. and Liu, C. T. 2017b. A ductile high entropy alloy with attractive magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 55–60.
- Lin, C. M. and Tsai, H. L. 2011. Evolution of microstructure, hardness, and corrosion properties of high-entropy Al_{0.5}CoCrFeNi alloy. *Intermetallics*, 19(3), 288–294.
- Liu, S., Li, X., Hao, Y., Li, X. and Liu, F. 2023. Effect of magnetron sputtering process parameters on the conductivity of thin metal film. *AIP Advances*, 13(9).
- Lobe, S., Bauer, A., Uhlenbruck, S. and Fattakhova-Rohlfing, D. 2021. Physical Vapor Deposition in Solid-State Battery Development: From Materials to Devices. *Advanced Science*, 8(11), 1–33.

- Lucas, M. S., Wilks, G. B., Mauger, L., Muñoz, J. A., Senkov, O. N., Michel, E., Horwath, J., Semiatin, S. L., Stone, M. B., Abernathy, D. L. and Karapetrova, E. 2012. Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi. *Applied Physics Letters*, 100(25).
- Ma, J. and Sinha, S. 2012. Thermoelectric properties of highly doped n-type polysilicon inverse opals. *Journal of Applied Physics*, 112(7).
- Ma, Y., Hu, H., Northwood, D. and Nie, X. 2007. Optimization of the electrolytic plasma oxidation processes for corrosion protection of magnesium alloy AM50 using the Taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology*, 182(1–3), 58–64.
- Ma, Y., Li, L., Qian, J., Qu, W., Luo, R., Wu, F. and Chen, R. 2021. Materials and structure engineering by magnetron sputtering for advanced lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 39(March), 203–224.
- Marchese, G., Lorusso, M., Parizia, S., Bassini, E., Lee, J. W., Calignano, F., Manfredi, D., Turner, M., Hong, H. U., Ugues, D., Lombardi, M. and Biamino, S. 2018. Influence of heat treatments on microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 625 processed by laser powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*, 729(May), 64–75.
- Martyushev, L. M. and Seleznev, V. D. 2006. Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology. *Physics reports*, 426(1), 1–45.
- Mei, S., Yan, L., Cai, Z., Liu, Y., Wang, B., Li, P. and Gu, L. 2025. Effect of Nb content on microstructure, corrosion and tribology properties of AlCrTiV high entropy alloy films. *Surface and Coatings Technology*, 512(June).
- Miracle, D. B., Miller, J. D., Senkov, O. N., Woodward, C., Uchic, M. D. and Tiley, J. 2014. Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. *Entropy*, 16, 494–525.
- Miracle, D. B. and Senkov, O. N. 2017. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448–511.
- Movchan, B. A. and Demchishin, A. V. 1969. Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum. *Fiz. Metal. Metalloved.* 28: 653-60 (Oct 1969).
- Murty, B. S., Yeh, J.-W., Ranganathan, S. and Bhattacharjee, P. P. 2019. *High-entropy alloys*. Elsevier.
- Nedfors, N., Mockute, A., Palisaitis, J., Persson, P. O. Å., Näslund, L.-Å. and Rosen, J. 2016. Influence of pulse frequency and bias on microstructure and mechanical properties of TiB₂ coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 304, 203–210.

- Nian, C. Y., Yang, W. H. and Tarng, Y. S. 1999. Optimization of turning operations with multiple performance characteristics. *Journal of Materials Processing Technology*, 95(1–3), 90–96.
- Niemczyk, A., El Fray, M. and Franklin, S. E. 2015. Friction behaviour of hydrophilic lubricious coatings for medical device applications. *Tribology International*, 89, 54–61.
- Nikiforov, A., Ma, C., Choukourov, A. and Palumbo, F. 2022. Plasma technology in antimicrobial surface engineering. *Journal of Applied Physics*, 131(1).
- Nussbaum, M., Arab Pour Yazdi, M., Michau, A., Monsifrot, E., Schuster, F., Maskrot, H. and Billard, A. 2022. Mechanical properties and high temperature oxidation resistance of (AlCrTiV)N coatings synthesized by cathodic arc deposition. *Surface and Coatings Technology*, 434(January), 128228.
- Otto, F., Yang, Y., Bei, H. and George, E. P. 2013. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(7), 2628–2638.
- Owen, L. R., Pickering, E. J., Playford, H. Y., Stone, H. J., Tucker, M. G. and Jones, N. G. 2017. An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 122, 11–18.
- Padamata, S. K., Yasinskiy, A., Yanov, V. and Saevarsdottir, G. 2022. Magnetron sputtering high-entropy alloy coatings: A mini-review. *Metals*, 12(2), 319.
- Panjan, P., Drnovšek, A., Gselman, P., Čekada, M. and Panjan, M. 2020. Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques. *Coatings* (Vol. 10).
- Pattanayak, R., Jena, T., Pradhan, S. and Mohanty, S. 2023. Recent advancement of bio-based super absorbent polymer and its biodegradable and recycling behavior: A vision and future. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 62(10), 1290–1317.
- Paul, Nathan and Chung. 2000. *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, (January 2016).
- Pelliccione, M. and Lu, T.-M. 2008. Evolution of thin film morphology: modeling and simulations. Springer.
- Praveen, S. and Kim, H. S. 2018. High-Entropy Alloys: Potential Candidates for High-Temperature Applications – An Overview. *Advanced Engineering Materials*, 20(1), 1–22.
- Qiu, Y., Thomas, S., Gibson, M. A., Fraser, H. L. and Birbilis, N. 2017. Corrosion of high entropy alloys. *npj Materials degradation*, 1(1), 15.
- Ragunath, S., Radhika, N. and Saleh, B. 2024. Advancements and future prospects of additive manufacturing in high-entropy alloy applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 997(February), 174859.

- Rahman, M., Haider, J. and Hashmi, M. S. J. 2014. Health and Safety Issues in Emerging Surface Engineering Techniques. Comprehensive Materials Processing: Thirteen Volume Set (Vol. 8). Elsevier.
- Romo Jiménez, O. A., Noda, R. L., Portelles, J., Vázquez Arce, J. L., Iñiguez, E., López Mercado, C. A., Solorio, F., Rebellon, J., Read, J. and Tiznado, H. 2022. The effect of temperature and bias on the energy storage of a Ru/YSZ/Ru thin-film device. *Energy*, 253.
- Saha, S. and Das, S. 2021. Nanomaterials in thin-film form for new-generation energy storage device applications. *Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications* in (pp. 561–583). Elsevier.
- Sangeetha, B. G., Joseph, C. M. and Suresh, K. 2014. Preparation and characterization of Ge₁Sb₂Te₄ thin films for phase change memory applications. *Microelectronic engineering*, 127, 77–80.
- Senkov, O. N., Wilks, G. B., Scott, J. M. and Miracle, D. B. 2011. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 19(5), 698–706.
- Shi, J., Jiang, B., Li, C., Liu, Z. and Yan, F. 2023. Sputtered titanium nitride films as pseudocapacitive electrode for on chip micro-supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 58(1), 337–354.
- Shi, J., Jiang, B., Li, C., Yan, F., Wang, D., Yang, C., Wang, X. and Liu, Z. 2021. Sputtered chromium nitride films with finely tuned intra- and intercolumnar porosities as pseudocapacitive electrode for supercapacitors. *Surface and Coatings Technology*, 405(October 2020), 126535.
- Shu, R., Paschalidou, E.-M., Rao, S. G., Lu, J., Greczynski, G., Lewin, E., Nyholm, L., Le Febvrier, A. and Eklund, P. 2020. Microstructure and mechanical, electrical, and electrochemical properties of sputter-deposited multicomponent (TiNbZrTa) N_x coatings. *Surface and Coatings Technology*, 389, 125651.
- Singh, K., Khatirkar, R. K. and Sapate, S. G. 2015. Microstructure evolution and abrasive wear behavior of D2 steel. *Wear*, 328–329, 206–216.
- Song, G. M. 2012. Self-healing of MAX phase ceramics for high temperature applications: evidence from Ti₃AlC₂. *Advances in Science and Technology of Mn+1AX_n Phases*, 271–288.
- Suchikova, Y., Kovachov, S., Bohdanov, I., Konuhova, M., Zhydashkevskyy, Y., Kumarbekov, K., Pankratov, V. and Popov, A. I. 2024. Wet Chemical Synthesis of Al_xGa_{1-x}As Nanostructures: Investigation of Properties and Growth Mechanisms. *Crystals*, 14(7).
- Suzui, M., Tokito, S. and Taga, Y. 1998. Review of thin film technology in automobile industry. *Materials Science and Engineering B*, 51(1–3), 66–71.

- Tallarita, G., Licheri, R., Garroni, S., Orrù, R. and Cao, G. 2019. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides. *Scripta Materialia*, 158, 100–104.
- Tsai, M. H. and Yeh, J. W. 2014. High-entropy alloys: A critical review. *Materials Research Letters*, 2(3), 107–123.
- Tsai, S. Y., Chen, Y. A., You, J. De, Chu, J. P. and Yiu, P. 2023. Micro-scale tribological study of a Ni-Cr-Fe-Ti-Al-V high entropy alloy thin film by magnetron co-sputtering of Inconel-718 and Ti-6Al-4V. *Surface and Coatings Technology*, 464(March), 129481.
- Uzakbaiuly, B., Mukanova, A., Zhang, Y. and Bakenov, Z. 2021. Physical Vapor Deposition of Cathode Materials for All Solid-State Li Ion Batteries: A Review. *Frontiers in Energy Research*, 9(May), 1–16.
- Valalaki, K., Vouroutzis, N. and Nassiopoulou, A. G. 2016. Significant enhancement of the thermoelectric figure of merit of polycrystalline Si films by reducing grain size. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(31), 315104.
- von Fieandt, K., Riekehr, L., Osinger, B., Fritze, S. and Lewin, E. 2020. Influence of N content on structure and mechanical properties of multi-component Al-Cr-Nb-Y-Zr based thin films by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 389, 125614.
- Wang, B., Li, P., Cai, Z., Lin, G., Dong, Y. and Gu, L. 2025. Microstructure and property evolution of nitrogen supersaturated (AlNbTiZr) N_x high-entropy ceramic films: Effect of nitrogen ratios. *Ceramics International*, 51(16), 21763–21775.
- Wang, B., Qian, K., Yang, W., An, W., Lou, L. L., Liu, S. and Yu, K. 2023. ZnFe₂O₄/BiVO₄ Z-scheme heterojunction for efficient visible-light photocatalytic degradation of ciprofloxacin. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 17(11), 1728–1740.
- Wang, R. T., Ma, C. Y., Li, J. R., Zhao, G. H., Liu, P. H., Qin, F. W., Zhou, N. and Zhang, Q. Y. 2024. Influence of substrate temperature on the structural, morphological, and photoelectric properties of Bi₂WO₆ thin films deposited by magnetron sputtering. *Vacuum*, 225(April).
- Wang, Y., Zhang, J., Zhou, S., Wang, Y., Wang, C., Wang, Y., Sui, Y., Lan, J. and Xue, Q. 2020. Improvement in the tribocorrosion performance of CrCN coating by multilayered design for marine protective application. *Applied Surface Science*, 528(June), 147061.
- Waqas, M., Zahid, R., Bhutta, M. U., Khan, Z. A. and Saeed, A. 2021. A review of friction performance of lubricants with nano additives. *Materials*, 14(21).
- Wasa, K., Kitabatake, M. and Adachi, H. 2004. Thin film materials technology: sputtering of control compound materials. Springer Science & Business Media.

- Wei, B., Wu, J., Hou, Z., Fang, M., Zeng, H., Yan, X., Guo, Q., Yang, Y., Wang, Z. and Qi, Z. 2024. Binder-free V-doped CrN thin film electrode enables high performance symmetric supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 977(December 2023), 173424.
- Wiemer, C., Lévy, F. and Bussy, F. 1994. Determination of chemical composition and its relationship with optical properties of Ti-N and Ti-VN sputtered thin films. *Surface and Coatings Technology*, 68, 181–187.
- Wu, J. M., Lin, S. J., Yeh, J. W., Chen, S. K., Huang, Y. S. and Chen, H. C. 2006a. Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content. *Wear*, 261(5–6), 513–519.
- Wu, W.-H., Yang, C.-C. and Yeh, L. W. 2006b. Industrial development of high-entropy alloys. *Annales de Chimie-Science des matériaux* in (Vol. 31, p. 737). Paris; New York: Masson, 1978-.
- Xie, W., Li, R. and Xu, Q. 2018. Enhanced photocatalytic activity of Se-doped TiO₂ under visible light irradiation. *Scientific Reports*, 8(1), 1–10.
- Xu, Y., Li, G. and Xia, Y. 2020. Synthesis and characterization of super-hard AlCrTiVZr high-entropy alloy nitride films deposited by HiPIMS. *Applied Surface Science*, 523(January).
- Yangfan, W., Xizhang, C. and Chuanchu, S. 2019. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 fabricated by wire-arc additive manufacturing. *Surface and Coatings Technology*, 374(May), 116–123.
- Ye, Y. F., Wang, Q., Lu, J., Liu, C. T. and Yang, Y. 2016. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*, 19(6), 349–362.
- Yeh, J. W. 2006. Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie: Science des Matériaux*, 31(6), 633–648.
- Yeh, J. W. 2013. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *Jom*, 65(12), 1759–1771.
- Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H. and Chang, S. Y. 2004. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303.
- Yılmaz, A. M., Çiçek, H., Duran, S., Gülten, G. and Efeoğlu, İ. 2024. Investigation of hardness, tribological and adhesion properties of TiAlNiVN HEA films heat treated at different temperatures. *Tribology International*, 197, 109739.
- Yu, X., Wang, J., Wang, L. and Huang, W. 2021. Fabrication and characterization of CrNbSiTiZr high-entropy alloy films by radio-frequency magnetron sputtering via tuning substrate bias. *Surface and Coatings Technology*, 412(March).

- Yuan, L., Wang, F., Chen, H., Gao, M. and Zhang, H. 2022. Improvement of the Mechanical Properties and Corrosion Resistance of CSS-42L Steel with a Novel TiAlMoNbW Nitrid Film Deposition. *Coatings*, 12(8).
- 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, H., Li, F. and Jia, Q. 2009. Preparation of titanium nitride ultrafine powders by sol–gel and microwave carbothermal reduction nitridation methods. *Ceramics International*, 35(3), 1071–1075.
- Zhang, L., Ouyang, W., Wu, H., Qin, X., Zhang, S., Xie, W., Jiang, S., Zhang, W. and Sheng, L. 2024. Microstructure and high-temperature tribological properties of Ti–6Al–4V alloy treated by laser shock peening. *Journal of Materials Research and Technology*, 29(December 2023), 4129–4145.
- Zhang, N., Cao, L., Feng, L., Huang, J., Kajiyoshi, K., Li, C., Liu, Q., Yang, D. and He, J. 2019a. Co,N-Codoped porous vanadium nitride nanoplates as superior bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions. *Nanoscale*, 11(24), 11542–11549.
- Zhang, S., Wang, J., Wu, R., Pan, B., Liu, L. and Liu, C. 2023a. Structural, morphological, and electrochemical capacitive properties of sputtered ZrN thin films for supercapacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(22), 1–13.
- Zhang, T., Dong, L., Wu, J. and Li, D. 2021. Modulation effect of hardness on the friction coefficient and its mechanism analysis of ZrB₂ /Mo multilayers synthesized by magnetron sputtering. *Crystals*, 11(1), 1–13.
- Zhang, X., Guo, J., Zhang, X., Song, Y., Li, Z., Xing, X. and Kong, D. 2019b. Influence of remelting and annealing treatment on corrosion resistance of AlFeNiCoCuCr high entropy alloy in 3.5% NaCl solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 775, 565–570.
- Zhang, X., Pelenovich, V., Zeng, X., Wan, Q., Liu, J., Pogrebnjak, A., Guo, Y., Liu, Y., Lei, Y. and Yang, B. 2023b. Unravel hardening mechanism of AlCrNbSiTi high-entropy alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 965(April), 171222.
- Zhang, Y., Zhou, Y. J., Lin, J. P., Chen, G. L. and Liaw, P. K. 2008. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*, 10(6), 534–538.
- Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K. and Lu, Z. P. 2014. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61(October 2013), 1–93.
- Zhao, H., Yu, L., Mu, C. and Ye, F. 2016. Structure and properties of Si-implanted VN

coatings prepared by RF magnetron sputtering. *Materials Characterization*, 117, 65–75.

Zhao, M. J., Huang, J., Li, H. C., Chen, Q. Z., Huang, Q. H., Wu, W. Y., Wu, D. S., Lai, F. M., Lien, S. Y. and Zhu, W. Z. 2024. Crystal phase control of copper oxide thin films by process pressure during high power impulse magnetron sputtering. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 9(2), 100672.

Zhao, X., Xiao, Z. and Wang, Q. 2022. Relationship between Surface Hardness and Peak Interfacial Frictional Coefficient in a Laboratory Scale Setting. *Applied Sciences (Switzerland)*, 12(20).

Zhao, Z., Chen, J., Li, C., Fang, J. and Ouyang, C. 2019. Reducing the internal compressive stress of the microelectroformed layer by adjusting the current densities. *Micro & Nano Letters*, 14(11), 1178–1181.

Zhou, J., Zhang, S. and Wang, J. 2024. Magnetron sputtered transition-metal-nitrides thin films as electrode materials for supercapacitors: A review. *Journal of Energy Storage*, 104(PA), 114476.

Zhou, R., Chen, G., Liu, B., Wang, J., Han, L. and Liu, Y. 2018. Microstructures and wear behaviour of (FeCoCrNi)_{1-x}(WC)_x high entropy alloy composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 75, 56–62.