

152320

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ARK FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME / MAGNETRON
SIÇRATMA HİBRİD TEKNİĞİ İLE NANOKOMPOZİT Cr-N-Cu
KAPLAMALARIN ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Erhan ÖZER
(506001217)

152320

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Nisan 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Mayıs 2004

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI

Y.Doç. Dr. Levent TRABZON

MAYIS 2004

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca öneri ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN' e en içten dileklerimi bir borç bilirim.

Çok geniş imkanlara sahip, malzeme ve yüzey karakterizasyonu yapabilme imkanı sunan, bir çok karakterizasyon cihazının bir arada bulunduğu, modern bir laboratuvarın kurulmasında etkin olan “NATO-TU- Science for Stability” çerçevesinde yürütülen “İnce Film Kaplamalar” projesi yürütücüsü sayın hocam Prof. Dr. Ali Fuat Çakır' a bu imkanları bize sunduğu için teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI ve Yük. Müh. Ahmet ÖZTÜRK' e teşekkür ederim.

Ayrıca tüm tezim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen Yük. Müh. Cüneyt GÜRCAN, Yük. Müh. Vefa EZİRMİK, Yük. Müh. Murat TELLİ, Yük. Müh. Bahadır KEPENK, Petrol Müh. Sertaç ERASLAN, Fizik Müh. Evrim ÖNK ve Yük. Müh. Suzan MUTLU' ya teşekkür ederim.

Son olarak maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim sevgili aileme teşekkür ederim.

Nisan , 2004

Erhan ÖZER

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xiii
1.GİRİŞ	1
2. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMLERİ	3
2.1. Buharlaştırma Yöntemi	4
2.2. Sıçratma Yöntemi	5
2.3. Katodik Ark- FBB Yöntemi	7
3. SERT KAPLAMALAR	9
3.1. Nanokristalin Kaplamalar	9
3.1.1. Nanokristalin Alaşım Kaplamalar	11
3.2 Nanokompozit Kaplamalar	12
3.2.1 Nanokompozit Kaplamaların Sınıflandırılması	13
3.2.2. Nanokompozit Kaplamaların Mikroyapıları	19
4. Cr-N KAPLAMA SİSTEMİ	22
4.1. Cr-N Kaplama Sistemine Ait Fazlar	23
4.2. Katodik Ark FBB ile CrN Kaplama Üretiminde Proses Parametrelerinin Mekanik ve Tribolojik Özelliklere Etkileri	25
4.3. Cr-Cu Sistemi	26
4.3.1. Taban Malzeme Sıcaklığının Etkisi	27
4.3.2. Bias Voltajının Etkisi	28
4.4. Cu-N Sistemi	29
5. CrCu-N NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR	30
5.1. CrCu-N Filmlerinde Bias Voltajının (Us) Kompozisyon, Mikroyapı ve Mikrosertliğe Etkisi	30
5.2. CrCu-N Filmlerinde Taban Malzeme Sıcaklığının (Ts) Mikroyapı ve Mikrosertliğe Etkisi	33
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
6.1. Deneylerin Yapılışı	35
6.1.1. Numune Hazırlama	35
6.1.2. Kaplama Kalınlığı	36
6.1.3. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri	36

6.1.4. Sertlik Ölçümleri	36
6.1.5 Kaplamadaki Bakır İçeriğinin Tespiti	37
6.1.6 Cr-N Fazlarının Tayini ve Ortalama Tane boyutu Hesaplamaları	37
6.1.7. Kaplama Büyüme Morfolojisi Tayini	37
6.2. Deney Sonuçları ve İrdelemeler	38
6.2.1. Kaplamadaki Bakır İçeriğinin Tespiti	38
6.2.2. Cr-N Fazlarının Tespiti	39
6.2.3. Bakır İlavesinin Etkisi	40
6.2.4. Kaplamaların Tane Boyutunun Belirlenmesi	42
6.2.5. Kaplamaların Kalınlık Ölçümleri	43
6.2.6. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri	43
6.2.7. Kaplamaların Sertlik Ölçümleri	44
6.2.8. Kaplama Büyüme Morfolojisi Tayini	45
7. SONUÇLAR	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	52



KISALTMALAR

FBB	:Fiziksel Buhar Biriktirme
FWHM	:Full Width Half Maximum
JCPDS	:Joint Committee on Powder Diffraction Standarts
KA-FBB	:Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	:X-Işınları Difraksiyonları
YHÇ	:Yüksek Hız Çeliği
YMK	:Yüksek Merkezli Kübik
Bias	:Negatif Potansiyel
HMK	:Hacim Merkezli Kübik
R.F.	:Radyo Frekansı
EDS	:Enerji Dağılım Spektrumu

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri.....	3
Tablo 3.1. Sert kaplamalardaki önemli kaplama basamakları.....	10
Tablo 4.1. Cr, Cr ₂ N ve CrN fazlarının özellikleri.....	25
Tablo 6.1. Kaplamaların üretim parametreleri.....	36
Tablo 6.2. Cu hedefe uygulanan güce bağlı olarak kaplama yapısına giren atomik Cu oranları.....	40
Tablo 6.3. Kübik CrN' e ait Cu-k α ışınımıyla elde edilmiş standart JCPDS-ICDD QM x-ışını paterni verileri.....	42
Tablo 6.4. CrN-Cu nanokompozit ve CrN kaplamaların ortalama tane boyutları....	44
Tablo 6.5. CrN-Cu nanokompozit ve CrN kaplamaların kalınlık ölçümleri.....	45
Tablo 6.6. CrN-Cu ve CrN kaplamaların pürüzlülük ölçümleri.....	45
Tablo 6.7. CrN-Cu ve CrN kaplamaların sertlik ölçüm sonuçları.....	46

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Aktivite edilmiş reaktif buharlaştırma tekniği.....	5
Şekil 2.2. Düzlemsel ve Unbalanced magnetron sıçratma kaynakları.....	6
Şekil 2.3. İki buharlaştırıcı katodik ark FBB sisteminin şematik görünümü.....	7
Şekil 3.1. Nanomalzemeler ile diğer malzemelerin sertlik değerlerinin karşılaştırılması.....	11
Şekil 3.2. Amorf matris (a-Si ₃ N ₄) içine gömülmüş nanokristallerden (TiN) oluşan nanokompozitin şematik görünümü.....	13
Şekil 3.3. Farklı araştırma grupları tarafından hazırlanan nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ nanokompozitlerin sertlik değerlerinin karşılaştırılması.....	15
Şekil 3.4. (a) nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ filmlerinde TiN nanokristallerinin tercihli yönelmesi ve yüzeye dik tanelerin ortalama büyüklükleri (b) sertlik ve silisyum içeriği (%Si at.) arasındaki bağıntı.....	16
Şekil 3.5. Yukarıdaki şekilde tane büyüklüğü ve şeklinin Si içeriğine göre şematik görünümü verilmiş ve bir zone modeli tasarlanmıştır.....	17
Şekil 3.6. Yapısal zon modelleri.....	18
Şekil 3.7. Düşük ve yüksek oranda Cu içeren ZrCu-N kaplamaların kesitleri ile bu kaplamaların Barna ve Adamik'in yapısal zon modeline oturduğu bölgeler.....	20
Şekil 3.8. Çeşitli film kalınlıklarındaki yapı zon modelleri.....	21
Şekil 4.1. Cr-N sisteminin faz diyagramı.....	23
Şekil 4.2. CrN filmlerinde azot konsantrasyonunun, azot kısmi basıncının toplam basınca oranına göre değişimi.....	24
Şekil 4.3. Katodik ark-FBB prosesinde bias voltajına ve P _{N2} ' ye bağlı olarak CrN kaplamalardaki faz değişimlerini gösteren harita.....	25
Şekil 4.4. Cr-Cu ikili denge faz diyagramı.....	27
Şekil 4.5. Cam taban malzeme üzerine biriktirilmiş 4.5 µm kalınlığındaki CrCu filmlerinin farklı taban malzeme sıcaklıklarındaki XRD patternleri.....	28
Şekil 4.6. Cam taban malzeme üzerine biriktirilmiş CrCu filmlerinin 10 mN yük altında Vicker's batıcı ucu ile ölçülmüş sertlik değerlerinin taban malzeme sıcaklığı ile değişimi.....	28
Şekil 4.7. Isıtılmamış çelik taban malzeme üzerine biriktirilen CrCu-N filmlerinin XRD patternleri. Biriktirme parametreleri.....	29
Şekil 5.1. CrCu-N filmlerinde bias voltajına bağlı olarak elemental bileşimin değişimi.....	32
Şekil 5.2. Çelik taban malzeme üzerine biriktirilen CrCu-N filmlerinin XRD patternleri.....	33
Şekil 5.3. 10 mN ve 20 mN yük altında ölçüm alınmış CrCu-N filmlerinin sertliklerinin bias voltajı ile değişimi.....	34
Şekil 5.4. Cam taban malzeme üzerine biriktirilen CrCu-N filmlerinin tane büyüklüklerinin taban malzeme sıcaklığı ile değişimi.....	34

Şekil 5.5.	Cam taban malzeme üzerine biriktirilmiş 3.5 µm kalınlığındaki CrCu-N filmlerinin XRD patternleri.....	35
Şekil 5. 6.	Cam taban malzeme üzerine biriktirilmiş CrCu-N filmlerinin 10 mN yük altında Vicker's batıcı ucu ile ölçülmüş sertlik değerlerinin taban malzeme sıcaklığı ile değişimi.....	35
Şekil 6.1.	Kristal boyutu hesaplamalarında kullanılan bir x-ışınları pikine ait B (FWHM) değerinin şematik gösterilişi.....	39
Şekil 6.2.	CrN-Cu kaplamalarda bakır hedefe uygulanan güce göre film içerisindeki bakır oranları.....	40
Şekil 6.3.	% 0, % 3, % 25 ve %30 Cu (at.) içeren kaplamaların normalize edilmiş X-ışınları difraksiyon patternlerinin karşılaştırmalı olarak gösterimi.....	41
Şekil 6.4.	% 0, % 3, % 25 ve %30 Cu (at.) içeren kaplamaların X-ışınları difraksiyon patternlerini.....	43
Şekil 6.5.	Bakır içermeyen (a), %3 (at.) Cu içeren (b), %25 (at.) Cu içeren (c) ve %3 (at.) Cu içeren (d) kaplamalara ait kırık yüzey görüntüleri.....	47



SEMBOL LİSTESİ

γ	:Poisson oranı
λ	:X-ışını dalga boyu
θ	:X-ışını fraksiyon açısı
B	:X-ışını difraksiyon pikinin yarı yükseklikteki pik genişliği
d	:Kristal düzlemleri arası mesafe
h,k,l	:Kristal düzlem indisleri
P_{N_2}	:Azot Basıncı
R_a	:Aritmetik Ortalama pürüzlülük değeri
T_m	:Ergime Sıcaklığı
T_s	:Taban Malzeme Sıcaklığı
U_s	:Bias Voltajı



ARK FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME / MAGNETRON SICIRATMA HİBRİD TEKNİĞİ İLE NANOKOMPOZİT Cr-N-Cu KAPLAMALARIN ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Son yıllarda nanoyapılı çok sert kaplamalar üzerine olan araştırmalar epey artmıştır. İnce amorf matris içine gömülmüş olan nanokristallerden oluşan nanokompozit kaplamalar iki grupta incelenebilir. Birincisi, nc-MeN/ sert faz (α -Si₃N₄, α -TiB₂ gibi) nanokompozit kaplama diğeri ise nc-MeN/ yumuşak faz (Cu, Ni, Y, Ag gibi) nanokompozit kaplamasıdır. Burada nc- nanokristalin faz, α - amorf faz anlamına gelmekte Me ise Ti, W, Zr, Cr, Mo gibi sert nitrür oluşturabilen elementleri temsil etmektedir. Bu tip malzemelerdeki temel sertlik artışı mekanizmaları iki etkiye dayanır: i) tane boyutunun düşmesinden dolayı sertlik artışı (Hall-Petch etkisi); ii) tane sınırlarında oluşturulan yoğun ve güçlü ara yüzeylerden dolayı sertlik artışı. Böyle bir çift faz sistem oluşturmak için iki malzemenin de birbiri içinde çözünmemeleri (biriktirme sırasında segragasyon termodinamik olarak oluşturulmalı) ve tane sınırlarında oluşturulan ara yüzeylerdeki yapışma enerjisi yüksek olmalıdır. Plazma destekli FBB kaplama sistemlerinde üretilen nitrür kaplamalarda böylesi bir durum oluşturulabilmektedir. Krom nitrür kaplamalar bunlardan bir tanesidir. Cr-Cu-N sisteminde krom ve bakırın (düşük N konsantrasyonlarında) birbiri içinde çözünmemesi, Cu matris içine disperse olmuş küçük CrN tanelerinden oluşmuş çoğunlukla metalik nanokompozitin olasılığını gösterir.

Bu çalışmada katodik ark-FBB ve manyetik sıçratma tekniklerinin bir arada kullanıldığı hibrid tekniği ile sert ve yumuşak fazdan oluşan CrN-Cu ve CrN kaplamalar üretilmiş ve karakterizasyon sonuçları karşılaştırılmıştır. Bakır hedefe uygulanan güç değiştirilerek CrN-Cu kaplamalarının yapılarına farklı miktarlarda Cu girmesi sağlanmış ve bu olayın kaplama özelliklerine olan etkileri incelenmiştir.

Taban malzemesi olarak yüksek hız çeliği kullanılmıştır. Taban malzemeler parlatmanın ardından ultrasonik olarak yıkanıp, saf suyla durulanıp kurutulmuştur. Daha sonra kaplama işlemine geçilmiştir.

Kaplamalar ark FBB cihazında Tablo1’ de belirtilen koşullarda üretilmiştir. CrN-Cu kaplamalarda sadece bakır hedefe uygulanan güç değiştirilerek değişik oranlarda bakır içeren kaplamalar üretilmiştir.

Tablo 1. Kaplamaların üretim parametreleri

Numune Kodu	Kaplama	Cr Katod Akımı (A)	Cu Hedefe Uygulanan Güç (W)	Bias Voltajı (V)	Gaz Basıncı (Torr)	N ₂ Gaz Akış Hızı (sccm)	Kaplama Süresi (dak)
KTF 674	CrN-Cu	60	500	100	8,5 10 ⁻³	103	30
KTF 675	CrN-Cu	60	300	100	8,5 10 ⁻³	106	45
KTF 676	CrN-Cu	60	100	100	8,5 10 ⁻³	104	45
KTF 677	CrN	60	-	100	8,5 10 ⁻³	105	45

Kaplamalar elde edildikten sonra CrN-Cu nanokompozit kaplamalarda bulunan bakır içeriği taramalı elektron mikroskobuna bağlı bulunan EDS (Enerji Dağılım Spektrometresi) dedektörü kullanılarak tespit edilmiştir. Kaplamaların ön karakterizasyonunda; sertlik, kalınlık ve pürüzlülük ölçümleri yapılmış, ince film ataçmanlı XRD analizi ile kaplamaların faz yapıları tespit edilmiş ve elde edilen X-ışınları patternlerinden Scherrer fomülü kullanılarak kaplamaların tane boyutları hesaplanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kaplamaların kırık yüzey incelemeleri yapılmıştır.

Bakır İlavesinin Kaplama Sertliğine Etkisi

Sertlik ölçümleri Fischer HP100 Ultra Mikrosertlik cihazında yapılmıştır. Maksimum 15 mN yük 60 kademede 0,5 saniye aralıklarla uygulanmış ve aynı şekilde azaltılmıştır. Uzun batma derinlikleri kimi kaplama kalınlıkları için yüksektir. Her bir kaplama için 25 ölçüm yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır (Tablo 2). En yüksek sertlik değeri %3 (at.) bakır içeren CrN-Cu kaplamasında elde edilmiş ve 15 mN maksimum yükte 3303 kg/mm² olarak bulunmuştur. Kaplamadaki bakır oranının artması kaplama sertliğinin artmasına daha sonra ise bakırsız kaplamadan bile daha düşük değerlere gelmesine yol açmaktadır.

Tablo 2. CrN-Cu ve CrN kaplamaların sertlik ölçümleri.

Numune	Bakır Hedefe Uygulanan Güç (W)	%Cu (at.)	Sertlik (kg/mm ²)
CrN-Cu	500	30	2001 ± 69,7
CrN-Cu	300	25 ± 4	2401 ± 86,3
CrN-Cu	100	3 ± 1	3303 ± 80,9
CrN	-	-	2894 ± 81,4

Kaplamaların Yapıları ve Morfolojileri

Yapılan XRD incelemelerinin sonucunda, bakır içermeyen kaplamalarda oluşan yapının kübik CrN fazı olduğu belirlenmiştir. CrN-Cu nanokompozit kaplamalarda ise bakırın yüksek oranlarda yapıya girmesi ile CrN fazına ait olan şiddeti yüksek piklerin şiddetlerinde azalma ve genişleme görülmüştür. Film yapısındaki bakır miktarı arttıkça yapıda bulunan iç gerilmelerde artmış ve piklerde negatif yönde kaymalar gözlenmiştir. Yalnız (200) düzlemine ait pikte yapıya % 3 Cu (at.) girmesi ile belirgin bir kayma meydana gelmemiştir.

Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan kırık yüzey incelemelerinde, bakır içermeyen CrN kaplamanın ZONE T yapısına uyan kolonsal yapıda olduğu gözlenmiştir. CrN-Cu kaplamalarda bakırın yapıya girmesi ile oluşan yüzey morfolojisi değişmiş ve yapı daha yoğun hale gelerek kolonsal yapı yok olmuştur.

DEPOSITION and CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE Cr-N-Cu FILMS by CATHODIC ARC PVD / MAGNETRON SPUTTERING HYBRID SYSTEM

SUMMARY

In the recent years, the search effort for nanostructured superhard coatings has increased considerably. Nanocomposite coatings that are composed of nanocrystals embedded in a thin amorphous matrix can be classified into two groups. One is nc-Men/hard phase nanocomposite, such as α - Si_3N_4 , α - TiB_2 etc. and the other is nc-Men/soft phase such as Cu, Ni, Y and Ag etc. Here, nc- and α - denote the nanocrystalline and amorphous phase, respectively. Me is an element such as Ti, W, Zr, Cr, Mo etc. to form hard nitrides. The main hardening mechanism of such biphasic materials is based on two effects: i) increasing of hardness with decreasing grain size (Hall-Petch effect); ii) formation of dense and hard grain boundaries between the two phases. In order to form such a biphasic system, the two materials must be mutually immiscible (i.e. they must show thermodynamically driven segregation during the deposition) and the cohesive energy at the interface between both phases must be high. This situation can be formed in the nitride coatings which are deposited by plasma-PVD techniques. CrN is one of them. In CrN-Cu system, the immiscibility of Cr (with low N concentration) and Cu offers the potential of a predominantly metallic nanocomposite, composed of small CrN grains interdispersed in a Cu matrix.

In this study, using the hybrid system (using the cathodic arc evaporation and the magnetron sputtering method), we deposited CrN and CrN-Cu (composed of one hard and one soft phase) films and compare the characterization results. Different coatings are deposited by changing the power of copper target to obtain coatings having different copper ratios and we investigate the effects of this case on coating properties.

High speed steel is used as a substrate in all coatings. Substrate are subjected to a polishing procedure and after the polishing, substrates are cleaned ultrasonically and then rinsed with pure water. The coatings are produced by arc PVD technique with the conditions given in Table 1.

Table 1. Coating conditions

Cod of Samples	Coatings	Cr Cathode Current (A)	Applied Power of Cu Target (W)	Bias Voltage (V)	Gas pressure (Torr)	N ₂ Flow (sccm)	Coating Time (min)
KTF 674	CrN-Cu	60	500	100	8,5 10 ⁻³	103	30
KTF 675	CrN-Cu	60	300	100	8,5 10 ⁻³	106	45
KTF 676	CrN-Cu	60	100	100	8,5 10 ⁻³	104	45
KTF 677	CrN	60	-	100	8,5 10 ⁻³	105	45

The copper content in the nanocomposite CrN-Cu coatings was determined by the EDS attached to scanning electron microscopy (SEM). The hardness, thickness and roughness of the coatings were calculated from the XRD patterns by Scherrer formula. Cross sectional images of the samples were taken by using scanning electron microscopy.

Effects of Chromium Addition to the Hardness

Hardness measurements were made using Fischer HP100 Ultra Microhardness. The measurements were done at a 15 mN maximum load. Loading and unloading is done in 60 stages in 0.5 seconds. The indentation depth of the tip can be high in some coatings. 25 measurements were taken from each sample and the average was taken as a result (Table 2).

Table 2. Hardness values of CrN-Cu and CrN coatings.

Coatings	Applied Power of Cu Target (W)	%Cu (at.)	Hardness (kg/mm ²)
CrN-Cu	500	30	2001 ± 69,7
CrN-Cu	300	25 ± 4	2401 ± 86,3
CrN-Cu	100	3 ± 1	3303 ± 80,9
CrN	-	-	2894 ± 81,4

The highest hardness value is obtained in the CrN-Cu coating with 3 % (at) Cu. The hardness of this coating found to be 3303 kg/mm² at 15 mN. The hardness values are lower in coatings with the highest copper content, in comparison to the coatings without copper.

Structure and Morphology of the Coatings

The XRD investigations revealed that, the phase found in the CrN coatings was cubic-CrN. In CrN-Cu coatings, by the introduction of high ratio of copper, sharp and narrow XRD peaks in CrN coatings were broadened and their intensity decreased. The diffraction peaks have shifted due to the compressive stresses caused by the increase of copper in the film except %3 Cu (at.).

Typical ZONE T columnar structure was observed by examining the cross sections of CrN coatings. In the CrN-Cu coatings presence of copper has resulted in a dense featureless fracture cross section.



1. GİRİŞ

Geçiş elementlerinin nitrürleri (TiN, CrN, ZrN) malzemelerin yüzey özelliklerinin, özellikle tribolojik özelliklerinin geliştirilmesi amacı ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Teknolojinin daha sert kaplamalara ihtiyaç duyması günümüzde kullanılan seramik kaplamaların özelliklerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Günümüzdeki en son yaklaşım tane boyutlarının 10 nm ve daha aşağısına indirildiği nanokompozit kaplama teknolojisidir. Bu teknoloji ile malzemelerin mekanik, optik ve elektriksel özellikleri geliştirilmekte ve sertliği 40 GPa' ın üzerinde olan kaplamalar üretilmektedir. Nanokompozit üretiminde iki temel yaklaşım söz konusudur. Bunlar; birbiri içinde çözünürlüğü bulunmayan iki fazdan oluşan nanokompozit kaplamalar (nc-TiN/a-Si₃N₄) ve birbiri içinde çözünürlüğü bulunmayan sert ve yumuşak fazdan oluşan nanokompozit kaplamalar (ZrN-Cu, CrN-Cu, TiN-Cu) olarak sınıflandırılabilir.

CrN kaplamalar TiN kaplamalara kıyasla daha yüksek sertliğe, daha iyi korozyon ve oksidasyon direncine sahiptir. Bu özelliklerinin yanı sıra düşük sürtünme katsayısı ve yüksek tokluğa sahiptirler[1]. Özellikle bağıl nem oranının %10' un altında olduğu kuru ortamlarda CrN kaplamaların aşınma direnci TiN kaplamalara oranla daha yüksektir[2]. Bu özelliklerinden dolayı CrN kaplamaların endüstride kullanımları artmaktadır.

Nanokompozit kaplama sistemlerinde elde edilen maksimum sertlik değerleri nanokompoziti oluşturan sert fazın sertliğinden daha fazladır. CrN-Cu sisteminde; krom ve bakırın birbiri içinde çözünmeyen bir sistem olarak değerlendirilmesi Cu matris içine disperse olmuş küçük CrN tanelerinden oluşmuş çoğunlukla metalik nanokompozitin olasılığını gösterir. Musil[3], CrN-Cu sistemini çalışmış ve CrN-Cu filmlerinin sertliğinin film yapısına sıkı sıkıya bağlı olduğunu belirtmiştir. CrN tanelerinden yansıma alınıp Cu tanelerinden yansıma alınmamış CrN-Cu filmlerinde en büyük sertlik değerini elde etmiştir. Bu sertlikte CrN ortalama tane büyüklüğü 40-70 nm' dir.

Bu çalışmada katodik ark ve manyetik sıçratma tekniklerinin bir arada kullanıldığı hibrid tekniği ile üretilen Cr-N sistemi kaplamalara krom içinde çözünürlüğü bulunmayan bakır ilavesi ile nanokompozit CrN-Cu sistemi kaplamaların üretilmesi ve yeni kaplamaların mekanik ve yapısal olarak karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bakır hedefe uygulanan g değiştirilerek CrN-Cu kaplamalarının yapılarına farklı miktarlarda Cu girmesi sağlanmış ve bu olayın kaplama özelliklerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca kaplama sertliği, bakır içeriği ve tane büyüklüğünde meydana gelen değişimler ve mikroyapıdaki değişiklikler birbiri ile ilişkilendirilmiştir.

2. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME TEKNİKLERİ

Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemi vakum ortamında kaplama malzemesinin herhangi bir kimyasal reaksiyona girmeden fiziksel enerji ile buhar fazına geçirilerek kaplanacağı yüzey üzerinde yoğunlaştırılması esasına dayanır. Vakum ortamı, kaplama malzemesinden yayılan atom ve iyonların taban malzemeye kayıpsız iletilmelerini sağlar. Buhar fazından biriktirme işlemi üç ana kademedede gerçekleşir[4];

- Kaplanacak malzemenin sıvı veya katı fazdan buhar fazına geçirilmesi ve bileşiklerin kaplanmasında, buhar fazındaki kaplanacak malzemeye ilave olarak ortama verilen reaktif gaz ve ikisi arasındaki reaksiyonun gelişimi,
- Buhar fazının, kaynaktan kaplanacak parça yüzeyine taşınımı,
- Buhar fazının yüzeyde yoğunlaşması, film çekirdeklerinin oluşumu ve gelişimi.

Tablo 2.1. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri.

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMLERİ		
<u>BUHARLAŞTIRMA</u>	<u>SİÇRATMA</u>	<u>İYON KAPLAMA</u>
-Direk Buharlaştırma	-Planar Diode Sıçratma	-Oyuk Katod deşarjı
-Reaktif Buharlaştırma	-Triode Sıçratma	-Katodik Ark
-Aktivite Edilmiş Reaktif Buharlaştırma	-Magnetron Sıçratma	
-Bias Uygulanan, Aktivite Edilmiş Reaktif Buharlaştırma	-Radyo Frekansı (RF) Sıçratma	
-Geliştirilmiş Aktivite Edilmiş Reaktif Buharlaştırma	-İyon Işını Sıçratma	
	-Reaktif Sıçratma	

FBB yöntemlerinin diğer kaplama yöntemlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır[5]. Avantajlarını sıralayacak olursak;

- Elde edilecek kaplamanın kompozisyonu çok geniş bir aralığa sahip olabilir. Metallerden seramik malzemelere kadar birçok malzemeye kaplama yapmak mümkündür.
- Taban malzeme sıcaklığı, 0° C' nin altındaki sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara kadar çıkabilir.
- Altlık malzemesi geniş bir yelpazeden seçilebilir.
- Kaplanacak malzemenin safiyeti yüksektir.
- Kaplama işleminden sonra başka bir yüzey işlemi gerekmez.
- Kaplama ile altlık malzemesi arasında iyi bir yapışma sağlanır.
- Biriktirme hızı oldukça yüksektir.
- Zehirli atık oluşumu yoktur.

Dezavantajları;

- Kompleks şekilli parçaların üretiminde bazı zorluklar çıkabilir. Tüm yüzeylerin homojen kalınlıkta kaplanması oldukça güçtür.
- Sistem maliyeti bazı uygulamalar için yüksektir.

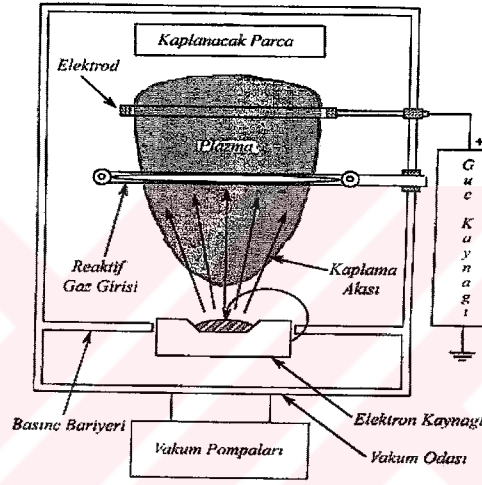
FBB teknikleri buharın oluşturulma şekline göre üç ana grup altında incelenebilir(Tablo 2.1.):

1. Buharlaştırma
2. Sıçratma
3. İyon kaplama

2.1. Buharlaştırma Yöntemi

Bu yöntemde sıvı veya katı fazdaki kaplanacak malzeme ısıma, Eddy akımları, elektron bombardımanı, lazer veya elektrik arkı yolu ile buharlaştırılır. Sistem vakum altında olduğundan buharlaşan atomlar kaplanacak parçaya doğru enerjilerini kaybetmeden ilerleyebilirler ve parça üzerinde önce çekirdek oluşumu daha sonra çekirdeğin gelişimi şeklinde birikirler. Buhar fazındaki kaplanacak malzeme atomları 0.2 ile 0.6 eV aralığında düşük enerjiye sahiptir. Bu nedenle daha az yapışma ve yoğunluk gösteren film elde edilir.

Buharlaştırma yoluyla yapılan kaplama teknikleri; Direkt Buharlaştırma, Aktivite Edilmiş Buharlaştırma, Reaktif Buharlaştırma ve Aktivite Edilmiş Reaktif Buharlaştırma olarak sınıflandırılabilir[4]. Direkt buharlaştırma tekniği en temel ve basit kaplama tekniğidir. Buharlaştırılacak malzeme güç yoğunluğu yüksek bir ısıtıcı ile buharlaştırılır. Buharlaşan malzeme atomları kaplanacak malzeme üzerine birikirler. Reaktif buharlaştırma tekniğinde ortamda reaktif gaz veya gazlar bulunması dışında direkt buharlaştırma tekniği ile aynıdır. Aktivite edilmiş reaktif buharlaştırma tekniğinde ise basınç reaktif buharlaştırma tekniğine göre daha yüksektir. Şekil 2.1' de aktivite edilmiş reaktif buharlaştırma tekniğinin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.1. Aktivite edilmiş reaktif buharlaştırma tekniği.

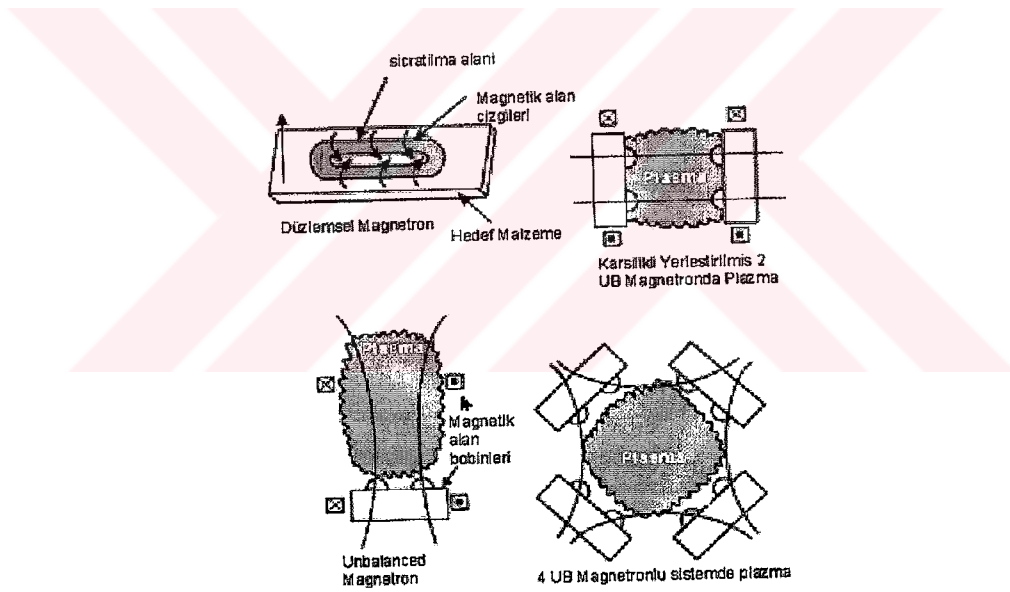
2.2. Sıçratma Yöntemi

Bu yöntem hedef malzeme olarak adlandırılan kaplama malzemesinin yüzeyinden atom ya da moleküllerin fiziksel olarak sıçratılarak buhar fazına geçtiği bir prosestir. Yöntem, inert gaz iyonlarının hedef malzeme yüzeyine çarparak momentum transferi sağlaması, bunun sonucunda yüzeyden atom ve moleküllerin koparak gaz fazına dönüşmesi esasına dayanır. Hedeften kopan atom, kaplanacak parça üzerinde birikerek kaplamayı oluşturur.

Düşük basınçlarda soygaz atmosferinde sıçratma yapılarak hedef malzemenin herhangi bir gazla etkileşime girmeden taban malzeme üzerine kaplanmasında kullanılabildiği gibi daha yüksek basınçlarda ortama reaktif gazlar verilerek değişik bileşimler biriktirmek de mümkündür. Sıçratılan atomlar hedef malzeme üzerinde oluşturulan plazma içinde iyonize olabilirler. Bu sayede kaplama kompozisyonunun yanında morfolojisini kontrol etmek mümkün olabilmektedir[6].

Endüstride en yaygın kullanılan sıçratma tekniği magnetron sıçratma yöntemidir[7]. Düzlemsel magnetron kaynaklarda kalıcı mıknatıslar ve elektrik enerjisi ile hedef malzeme önünde plazma oluşturulur. Plazma içinde yüklenen ve hızlandırılan iyonlar hedef malzeme yüzeyinden atom ve moleküllerin sıçratılmasına yol açar. Ayrıca yüzeyden sıçratılan bu partiküller de plazma içinde iyonize olabilmektedir. Kaplanacak taban malzemeye hızlandırma voltajı uygulanarak iyonize olan kaplama malzemesi atomları yönlendirilebilir.

Unbalanced magnetron denilen teknik de ise magnetik alanlar, mıknatıs ya da elektromıknatıslarla değiştirilerek, plazmanın hedef malzemenin daha da uzağında oluşturulmasını sağlar. Birden fazla unbalanced magnetron kaynağı kullanılarak vakum odasının hemen her noktasında üniform plazma sağlanabilmekte ve kaplama prosesi daha verimli hale getirilebilmektedir. Şekil 2.2’ de düzlemsel ve unbalanced magnetron kaynaklarının şematik görünümü verilmiştir. Ayrıca karşılıklı kullanılan UB magnetron konfigürasyonunda plazmanın durumu görülmektedir[6].



Şekil 2.2. Düzlemsel ve Unbalanced magnetron sıçratma kaynakları.

Sıçratma yöntemlerinde en sık yaşanan problemlerden biri metalik hedef malzeme üzerinde reaktif gazların etkisiyle oluşan seramik tabakaların oluşmasıdır. Katod zehirlenmesi olarak adlandırılan bu olay kaplama verimliliğini olumsuz yönde etkilemekte ve kaplama hızında düşüşe neden olmaktadır. Bu problem darbeli, asimetrik darbeli ya da radyo frekansı ile hızlandırma gerilimi uygulamasıyla giderilebilir. Radyo frekansı ya da darbeli akım kullanılarak hızlandırma yapıldığında iletken olmayan malzemelerin sıçratılması da mümkün olmaktadır.

sırasında katot malzemesinin iyi soğutulamaması veya ark izinin etrafının fazla ısınması neticesinde olur. Dropletler kaplanan malzeme üzerine yapışarak yüzey kalitesini bozarlar. Droplet oluşumunu önlemek amacı ile çeşitli magnetik filtre ve perde uygulamaları yapılmaktadır ancak bu yöntemler film biriktirme hızını önemli oranda düşürmektedir.

Katodik ark yönteminin en önemli avantajı ise, kaplama öncesi katot iyonlarıyla yapılan dağlama ve yüzey temizleme işlemidir. Diğer proseslerde yüzey temizleme işlemi için argon gibi ek iyon ihtiyacı duyulmaktadır. Katodik ark yönteminde ise yaklaşık 1000 V' luk bias voltajı ile hızlandırılan metal iyonları, ya yüzeyi temizleyerek geri saçılır ya da yüzeye gömülür. Bu işlem sayesinde, taban malzemesinde 200-300 A° seviyesinde karışık bir bölge oluşur. Bu bölge, kaplamanın taban malzemesine yapışmasını iyileştirir. Bu nedenle katodik ark yönteminde diğer yöntemlere kıyasla kaplamaların taban malzemesine daha iyi yapışma özelliği vardır[5]. Bu özelliğinden dolayı katodik ark yöntemi, aşınmaya dayanıklı ve yüksek sertlikteki nitrür, karbür vb. kaplamaların üretiminde kullanılır. Bu kaplamalar özellikle kesici ve şekillendirici takımlara, aşınma dayanımı istenen makine komponentlerine uygulanmaktadır.

Tüm bu fiziksel buhar biriktirme yöntemlerini karşılaştıracak olursak buharlaştırma yöntemi sistem basitliği ve yüksek biriktirme hızı ile öne çıkarken yetersiz yapışma, yetersiz yoğunluk ve alaşım ve refrakter malzemelerin biriktirilmesinin zorluğu nedeniyle uygulamada çok fazla kullanılmamaktadır. Sıçratma tekniklerinde ise yüksek kaliteli filmler biriktirilmesi, alaşım ve yüksek ergime noktasına sahip malzemelerin biriktirilebilmesi sistemin avantajları arasında yer alır. Sistemin dezavantajı ise düşük biriktirme hızı ve orta derecede yapışma ve yoğunlukta filmler elde edilmesidir. İyon kaplama tekniklerinde ise elde edilen kaplamalarda yüksek oranda yapışma ve daha yoğun film yapısı elde edilirken iş parçasının sıcaklığı ve droplet oluşumu sistemin dezavantajıdır.

3. SERT KAPLAMALAR

Sert seramik kaplamalar sürtünme ve aşınmanın söz konusu olduğu parçalarda, çalışma koşullarını geliştirmek ve parça ömrünü arttırmak amacı ile kullanılmaktadır. Gönümüze gelene kadar bu tür kaplamaların oksidasyon dirençleri, sertlikleri ve aşınma ömürleri kaplama teknikleri ile beraber gelişme göstermiştir. Kaplama sıcaklığı düşürülerek kaplanabilecek malzeme çeşitliliği artırılmış ve daha düşük sıcaklıklarda daha yoğun kaplamalar elde etmek mümkün olmuştur. Kaplamalar sertliklerine göre iki gruba ayrılabilir.[8]

- Sertlikleri 40 GPa' dan küçük olan sert kaplamalar
- Sertlikleri 40 GPa' dan büyük olan çok sert kaplamalar

Çok sert kaplamalara örnek olarak Kübik Bor Nitrür(c-BN), Elmas Benzeri Karbon kaplamalar (DLC), elmas kaplamalar ve nanokompozit kaplamalar verilebilir. Bu kaplamaların termodinamik olarak kararlı olmamaları uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır.

Çok sert kaplamaların üretiminde yeni yaklaşımlar da söz konusudur. Tablo 3.1' de sert kaplamalardaki önemli gelişmeler kısaca özetlenmektedir. Süperlatis ve nanokompozit kaplamalar son yıllarda en fazla araştırılan konulardır. Bu yaklaşımlarda çok ince katmanlı yapılarla veya birbiri içinde çözünürlüğü olmayan birden fazla fazın bulunduğu kaplamalar ile kaplamaların tane boyutları küçültülmekte ve çok farklı mekanik, optik ve elektriksel özellikler elde edilebilmektedir.

3.1. Nanokristalin Kaplamalar

Tane büyüklüğüne göre malzemeler iki gruba ayrılır[9].

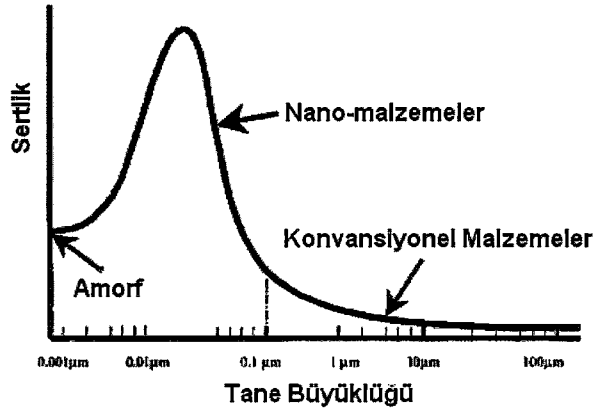
- $d \geq 100$ nm ; konvansiyonel malzemeler
- $d < 100$ nm ; nanokristalin malzemeler

Konvansiyonel malzemelerde tane içinde yer alan atom sayısı daima tane sınırlarında bulunanlardan fazladır. Bu malzemelerin davranışlarını taneler belirler. Dislokasyon hareketleri bu tür malzemelerin plastik deformasyonunda etkili deformasyon mekanizmasıdır. Bu tip malzemelerin özellikleri, kompozisyon ve yapısal optimizasyonlarla geliştirilebilir ama temel özelliklerinde ciddi değişimler söz konusu olmaz.

Tablo3.1. Sert kaplamalardaki önemli kaplama basamakları[8]

Kaplama	Malzeme	Sertlik(GPa)	Temel Özellikleri
Tek katman	TiN, TiC, Al ₂ O ₃	21, 28, 21	Sert metaller üzerine 1000°C sıcaklıkta KBB
Tek katman	TiN, TiC	21, 28	Çelik üzerine T≤ 550°C' de FBB
Çok katlı	TiC/TiB ₂		Yaklaşık 10 ³ katman
Tek katman	c-BN	50	Bor' un demirde çözünmesi
Tek katman	Elmas	90	Demir ve karbon' a yüksek kimyasal ilgi
Tek katman	TiAlN		800°C' ye kadar oksidasyon direnci
Tek katman	Elmas Benzeri Karbon	65	Amorf faz
Tek katman	CN _x	50-60	Substokiyometrik
Süperlatis	TiN/VN, TiN/NbN	~50	Süperlatis peryodu; 5-10 nm
Tek katman	nc-MeN/a-nitrür	~50	Nanokompozit
Tek katman	nc-MeN/metal	~50	Nanokompozit
Tek katman	Ti _{0.4} Al _{0.6} N	~32	Nanokompozit, 950°C'ye kadar oksidasyon direnci

Tane büyüklüğünün 10nm' den küçük olduğu koşullarda ise tane sınırındaki atom sayısı, tane içindeki atom sayısı ile eşit yada daha fazla hale gelir. Bu olay taneler arası etkileşimi değiştirir ve malzemenin davranışlarını konvansiyonel malzemelerde olduğu gibi sadece tane içinde bulunan atomlar değil, tane sınırlarında bulunan atomlar ve bu atomların karşılıklı etkileşimleri belirler. Bu tür malzemelerde tane sınırındaki artıştan dolayı dislokasyon üremesi ve çatlak artışı engellenir. Tane sınırı kayması ana deformasyon mekanizması olarak karşımıza çıkar. Böylece bu tür malzemeler tümüyle yeni özellikler gösterir. Şekil 3.1' de nano-malzemelerle diğer malzemelerin sertliklerinin karşılaştırılması görülmektedir[10].



Şekil 3.1. Nanomalzemeler ile diğer malzemelerin sertlik değerlerinin karşılaştırılması[10]

3.1.1. Nanokristalin Alaşım Kaplamalar

Alaşım filmlerin yapısı alaşım elementlerine ve miktarlarına göre değişmektedir.

A ve B alaşım elementleri;

- birbiri içinde çözünmediklerinde
- intermetalik oluşturdıklarında
- alaşım oluşum entalpisi (ΔH_f) negatif olduğunda

amorf ve nanokristalin yapının oluşması beklenir[11]. Fakat bu parametreler alaşım filmleri yapısı hakkında kesin bilgi vermemektedir.

XRD patternlerine göre alaşım filmleri iki gruba ayrılabilir[9]:

1. pik yarı yüksekliğindeki genişliği 1° den küçük veya eşit olan filmler ($FWHM \leq 1^\circ$)
2. pik yarı yüksekliğindeki genişliği 1° den büyük olan nanokristalin veya amorf yapıdaki filmler ($FWHM > 1^\circ$)

Bu sınıflandırmaya göre her kombinasyonda nanokristalin yapı elde edilemez. Fakat birinci grupta olan filmlere azot ilavesi ile yani filmlerin nitritleri üretildiğinde x-ışınları piklerinde genişleme görülür ve nanokristalin yapı oluşturulur.

Filme bir veya daha çok elementin ilavesi ile çeşitli avantajlar elde edilir[12];

- Filmde, tane büyüklüğü ve yönlenmesi değiştirilir,
- Nanokristalin ve amorf yapı elde edilir,
- Yüksek sıcaklık yapıları düşük sıcaklıklarda elde edilir ($T \leq 100^\circ\text{C}$).

Nanomalzemelerde tane büyümesini sağlayan enerji tanelerde veya ara yüzey sınırında depo edilen enerjilerden sağlanır. Tane sınırına çöken madde tanenin serbest enerjisini azaltır. Böylece tane büyümesi engellenmiş olunur.

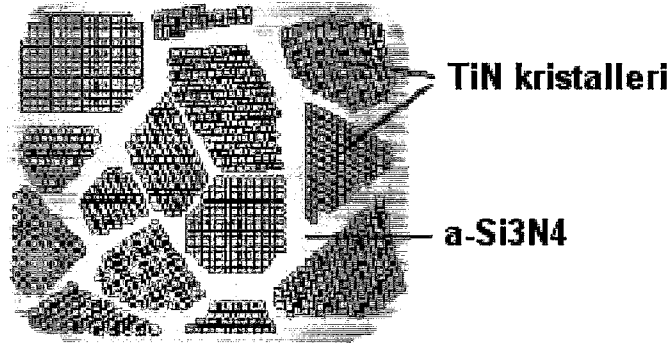
Film yapısını kontrol eden en önemli parametreler; ilave edilen elementin cinsi ve miktarıdır[11]. Alaşım filmlerinin yapısı alaşım elementlerinin ana fazda çözünabilirliği ile yakından ilgilidir. İlave edilen element veya elementler, katı eriyik oluşturabilirler veya intermetalik bileşik yapabilirler yada iki ayrı faz olarak kompozit bir şekilde olabilirler. Örneğin sıçratma metodu ile üretilmiş katı eriyik oluşturan NiCr filmlerde kaba taneli bir yapı elde edilmiştir. Fakat yine sıçratma metodu ile üretilmiş birbirleri içinde çözünürlükleri bulunmayan ZrCu filmlerinde ise birçok intermetalik bileşikler oluşmuş ve nanokristalin bir yapı elde edilmiştir[13].

Nanokristalin alaşım filmlerin özellikleri; bias voltajı, taban malzeme sıcaklığı ve reaktif gazın kısmi basıncı ile kontrol edilebilir. Dolayısıyla filmin özellikleri proses parametrelerinin kombinasyonlarına bağlıdır[9].

3.2 Nanokompozit Kaplamalar

Nanokompozit filmlerin üretiminde genel olarak izelenen yöntem, ilk olarak nanokristalin yapıyı oluşturmak ve ikinci olarak da fazları ayırmaktır[9]. Nanokristalin alaşım kaplamalarda sisteme azot ilavesi ile nanokompozit kaplamalar üretmek mümkündür.

Nanokompozit yapı ikinci fazın, birinci fazın tane sınırına segregasyonu ile oluşmaktadır. Bu segregasyon tanelerin büyümesini engellemekte ve nanokristalin yapı oluşmaktadır[9]. Bu durumda ikinci faz matrisi oluştururken, ilk faz ise matrise gömülmüştür (bulk bölge). Nanokompozit filmlerin en önemli özelliği tane sınırında bulunan atom sayısının (N_2), segregasyon yapmış atomlarca çevrelenen tanedeki atomların sayısına (N_1) eşit yada daha fazla olmasıdır ($N_2 \geq N_1$). Malzemenin özelliklerini tane sınırlarında bulunan atomlar belirler. Bu nedenle nanokompozit filmler daha iyi mekanik özellikler gösterir[12]. Şekil 3.2' de amorf matris içine gömülmüş nanokristallerden oluşan nanokompozitin şematik görünümü görülmektedir.



Şekil 3.2. Amorf matris ($a\text{-Si}_3\text{N}_4$) içine gömülmüş nanokristallerden (TiN) oluşan nanokompozitin şematik görünümü

Nanokompozit kaplamaların ana özelliklerini kısaca özetlersek;

- Sertlik ve toklukları yüksektir.
- Düşük sürtünme katsayısına ve yüksek aşınma dayanımına sahiptirler.
- Termal kararlılıkları yüksektir.
- Oksidasyon dirençleri yüksektir.

3.2.1 Nanokompozit Kaplamaların Sınıflandırılması

Nanokompozit kaplamalar sertliklerine göre üç gruba ayrılır[9]:

1. Sert nanokompozit kaplamalar, $H < 40 \text{ GPa}$
2. Süpersert nanokompozit kaplamalar, $40 \text{ GPa} < H < 80 \text{ GPa}$
3. Ultrasert nanokompozit kaplamalar, $H > 80 \text{ GPa}$

İki-fazlı sert ve süpersert nanokompozitler iki grupta incelenmektedir[9].

- nc-MeN/sert faz ($a\text{-Si}_3\text{N}_4$, $a\text{-TiB}_2$) (nc: nanokristalin, a: amorf)
- nc-MeN/yumuşak faz (Cu, Ni, Ag)

İki grupta da sertlik, 10 GPa gibi düşük değerlerden, 50-70 GPa gibi çok yüksek değerlere kadar geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Nanokompozit kaplamaların sertlikleri tamamen mikro yapısal özelliklerine bağlıdır. Sertlikleri 70 GPa' dan büyük olan kaplamalar ise üçlü ve dörtlü alaşımlardan oluşmaktadır[9].
Örn: TiSiN , TiAlVN

Yapısal olarak incelendiğinde sert ve süpersert nanokompozitler arasında ciddi farklar olduğu gözlenmektedir[14].

Sert nanokompozit kaplamalarda:

- Kompoziti oluşturan iki fazda kristalindir.
- İki fazda da kristallografik olarak tercihli bir yönelme yoktur.

Süpersert nanokompozitlerde ise:

- Kompoziti oluşturan iki fazdan biri kristalin diğeri ise amorf yapıdadır.
- Kristalin fazda kristallografik olarak güçlü bir yönelme söz konusudur.

Günümüzde nanokompozit kaplamaları üretmek için malzeme kombinasyonlarının seçimi ile ilgili kesin metotlar yoktur. Sadece göz önünde bulundurulması gereken bazı özelliklerden söz etmek mümkündür. Nanokompozit filmler:

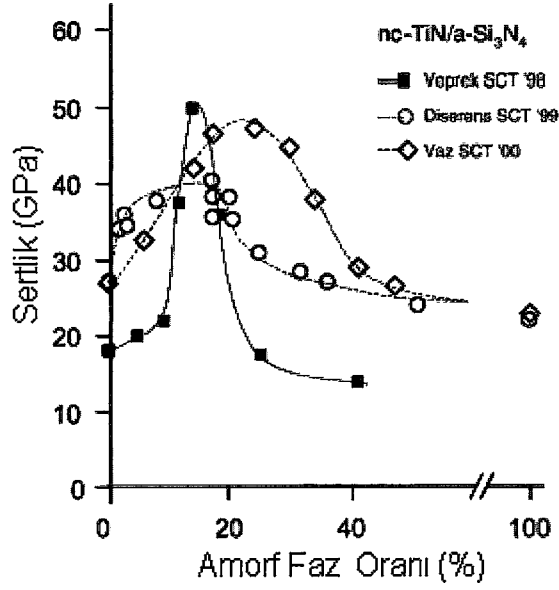
- Birbiri içinde çözünürlükleri olmayan sert nitrür oluşturabilecek alaşımların nitrürlerinden (Cu-Cr, Zr-Y) veya geçiş elementlerinin nitrür/borür veya nitrür/karbür kombinasyonlarından,
- İntermataliklerden (ZrCu-N)
- Katı eriyik yapan alaşımların nitrürlerinden ($Ti_{1-x}Al_xN$)

üretilebilirler.

Nanokompozit kaplamaların üretiminde iki yaklaşım söz konusudur.

1. Veprek'in yaklaşımı olan iki fazında sert olduğu nanokompozit kaplamalar[15,16] ($nc-TiN/a-Si_3N_4$),
2. Musil'in yaklaşımı olan sert ve yumuşak fazlardan oluşan nanokompozit kaplamalar[17,18] ($ZrN-Cu$, $CrN-Cu$, $TiN-Cu$).

Veprek'in yaklaşımında kompozit kaplamada çok yüksek sertlik değerleri elde etmek için tane sınırlarında güçlü bağın yanı sıra iki fazın da sert olması ve mutlaka bir fazın amorf karakterde olması gerektiği savunulmaktadır. Nanokristali çevreleyen faz, amorf olmasının yanı sıra nanokristalin fazın etrafında mümkün olan en ince kalınlıkta tek katman ile çevrildiğinde yüksek sertlikler elde edilebilmektedir. Katman kalınlığı arttıkça sertlik değeri düşmektedir. Sertlik değerini arttıran diğer bir faktör ise tane boyutlarının küçülmesidir. Bu yaklaşıma örnek olarak $nc-TiN/a-Si_3N_4$ nanokompozit kaplamaları verebiliriz. $nc-TiN/a-Si_3N_4$ nanokompozit kaplamalarda amorf fazın oranı kaplama sertliği üzerinde etkilidir. Farklı araştırma grupları tarafından farklı tekniklerle hazırlanan $nc-TiN/a-Si_3N_4$ nanokompozitlerin karşılaştırılmaları Şekil 3.3' de görülmektedir. Maksimum sertlik değerleri %15-25 amorf faz içeriğinde elde edilmiştir[19].



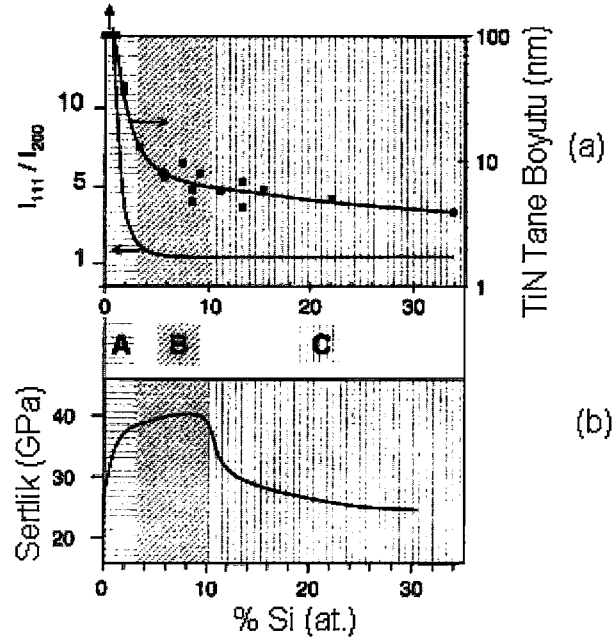
Şekil 3.3. Farklı araştırma grupları tarafından hazırlanan nc-TiN/a-Si₃N₄ nanokompozitlerin sertlik değerlerinin karşılaştırılması[19].

Şekil 3.4a' dan da görüleceği üzere amorf fazın nanokristalin faza oranının kaplamadaki nanokristallerin yönelmesi üzerinde büyük etkisi vardır[19]. Şekil 3.4' e göre:

- PVD-TiN kaplamalardan bilindiği gibi silisyum içermeyen TiN, (111) yönelmesinde büyür.
- %1-3 Si ilavesi ile (111) yönelmesi kaybolur ve random yönelmeyle film biriktirilir.
- %3 Si içeren filmler belli bir yönelme göstermezler.

Silisyum içeriği arttıkça ortalama TiN tane boyutu da benzer bir davranış gösterir. Silisyumsuz biriktirilen TiN tane boyutu (yüzeye dik) 100 nm' den fazladır. a-Si₃N₄' ünde beraber biriktirilmesi ile tane boyutu %5 Si içeriğinde 10 nm' nin altına düşer.

Şekil 3.4a' da TiN kristalleri yönelmeleri ([111] ve [200] piklerinin şiddetlerinin oranları) ile tane boyutunun, filmlerdeki silisyum içeriği ile (%Si at.) bağlantıları verilmiştir. Şekil 3.4b' deki sertlik değerleri ölçü alınarak grafikteki kompozisyon bölgesi üç bölgeye ayrılmıştır. ZONE A, ZONE B ve ZONE C [19].



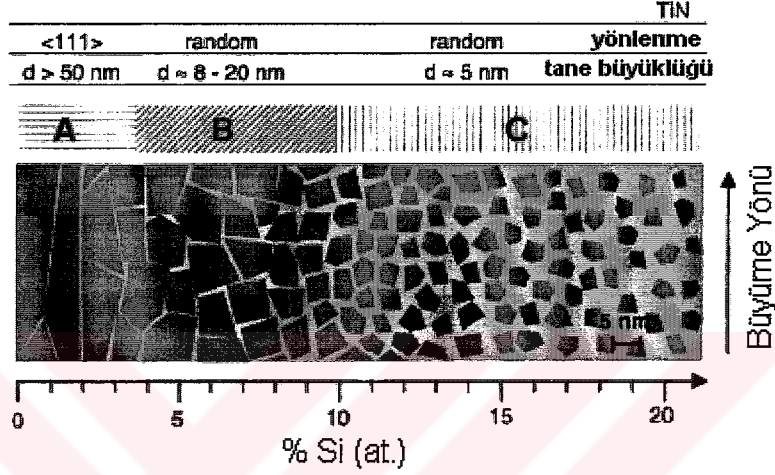
Şekil 3.4. (a) nc-TiN/a-Si₃N₄ filmlerinde TiN nanokristallerinin tercihli yönlenmesi ve yüzeye dik tanelerin ortalama büyüklükleri (b) sertlik ve silisyum içeriği (%Si at.) arasındaki bağıntı. Şekilde üç bölge görülmektedir[19].

ZONE A: %0-3 Si içerir ve (111) yönlenmesinde ani düşüş görülür. Bu bölgede sertlikte kayda değer bir artış ve tane büyüklüğünde ise düşüş (100 nm' den %3 Si içeriğinde 10 nm' ye) görülür. Silisyum içermeyen TiN' de tane büyümesi amorf Si tarafından engellenmez, dolayısıyla uzamış geniş kristaller oluşur. Az miktarda Si₃N₄ ilavesi ile Si₃N₄ büyüyen TiN kristallerini sarar ve böylece daha fazla büyümelerini engeller. Yönlenmedeki ani düşüş bu varsayımı destekler çünkü TiN' ün izotropik büyümesi sözkonusudur. %1 Si içeriğinde ise TiN kristalleri Si₃N₄ tarafından tam kaplanamaz ve Si₃N₄ yarı tabakası tarafından sarılır. Si₃N₄ kristal yüzeyine uniform olarak dağılsa bile tam sarınım olmaz ve TiN büyümesi devam eder. %3-4 Si içeriğinde ise Si₃N₄ tüm kristal yüzeyini sarar ve bütün kristal yüzeyleri Si₃N₄ tabakası ile kaplanır. Si₃N₄' ün sınırlı yüzey enerjisinden dolayı kristal yüzeylerini saran sürekli tabaka enerjik yönden elverişsizdir. Dolayısıyla kristal yüzeylerini sarma olayı tamamlanmamıştır ve TiN, tam olmayan Si₃N₄ sarması ile sınırlansa da büyümeye devam eder. Nanoyapıdaki bu değişiklik sertlik üzerinde de etkilidir. Sonuçta Zone A da sertlikte dik bir artış vardır. Sertlik artışı ile tercihli yönlenmenin düşüşü karşılaştırılırsa eşeksenli tanelerin oluşması sertlik artışında önemli bir faktördür. Fakat Zone B de görüleceği üzere tek faktör de değildir.

ZONE B: %3-10 Si bölgesi Zone B bölgesidir. %3-4 Si içeriği üzerinde, 5-10 nm büyüklüğündeki eşeksenli TiN taneleri, Si içeriği %10 Si içeriğine ulaştığında kristal sarmasını tamamlayan amorf Si₃N₄ ile birarada bulunur. Sertlik değeri, %10 Si

içeriğinde 40 GPa' a ulaşır ve maksimum yapar. % 10 Si içeriğindeki taneleri ayıran Si_3N_4 sertlik artışına neden olur. Taneler arası uzaklık yaklaşık 0.4 nm' dir.

ZONE C: Tane yönelmesinde değişiklik olmamasına ve tane büyüklüğünde önemsiz bir düşüş görülmesine rağmen, Si içeriği % 10 Si' un üzerine çıktığı zaman sertlikte önemli bir düşüş görülür. Bu düşüşün görüldüğü noktada Zone C başlar. Zone C bölgesinde taneler arası uzaklık kritik bir değeri (burada 0.5 nm) aştığında, Zone B bölgesinde görülen iki fazın birbirini etkilemesi kaybolur ve nanokompozitin sertliği amorf fazın özellikleri ile ölçülür. Yani sertlik Si_3N_4 ' ün sertliğine yaklaşır.



Şekil 3.5. Yukarıdaki şekilde tane büyüklüğü ve şeklinin Si içeriğine göre şematik görünümü verilmiş ve bir zone modeli tasarlanmıştır[19].

Şekil 3.5'de tane büyüklüğü ve şeklinin silisyum içeriğine göre şematik görünümü verilmiş ve bir zone modeli tasarlanmıştır[19]. Şekil 3.5' de;

- Düşük Si içeriklerinde geniş uzun taneler ve Zone A' da tercihli yönelmenin kaybolması,
- Zone B' de fazların tam olarak birbiri içine girmesi,
- Zone C' de izole edilmiş TiN nanokristalleri görülmektedir.

Musil'in yaklaşımında ise sert/yumuşak malzeme kombinasyonunun çok fazla olması konuyu ilgi çekici hale getirmektedir. Musil' e göre nanokompozit kaplamalarda çok yüksek sertlik değeri elde edilmesi; ikinci faz içerisinde sert nitrür tanelerinin gömülü olduğu durumda değil, sert nitrür fazlarına ait tanelerin segregasyona uğramış ikinci faz tarafından ayrıldığı veya çevrelendiği durumda mümkündür. Musil yaptığı çalışmalarda CrN-Cu, ZrN-Cu ve AlN-Cu sistemlerini incelemiştir[3,17,18,20]. Krom ve bakır birbiri içinde çözünmeyen bir sistem olarak değerlendirilebilir. Bu sistemde üretilen CrN-Cu nanokompozit kaplamalarda kaplamanın bakır oranı arttıkça ortalama tane boyutu küçülmektedir[3]. En yüksek sertlik değeri %1 Cu oranında ve 70-90 nm tane boyutunda elde edilmiştir. Zr-Cu

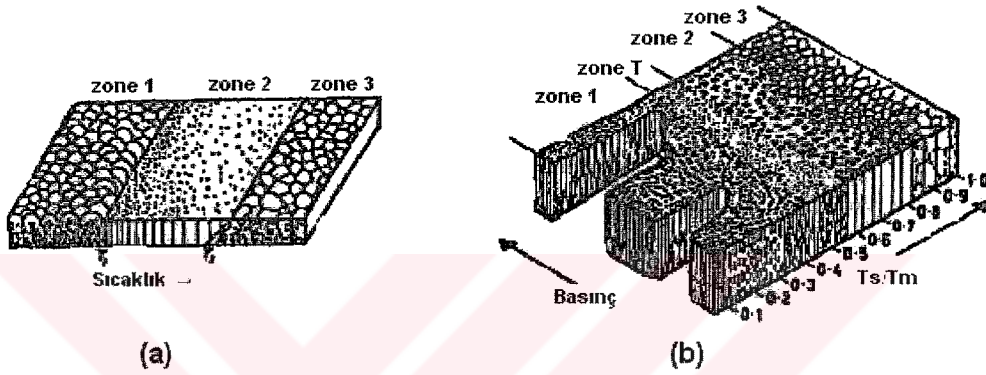
sisteminde ise birçok intermetalik bulunmaktadır[17,18]. Bu sistemde de kaplama içerisindeki bakır oranının artışı ZrN tane boyutlarını küçültmektedir. ZrN-Cu nanokompozit kaplamanın sertliği ise kritik bir Cu oranından sonra düşmeye başlamaktadır. En yüksek sertlik değeri % 1-2 Cu içeren filmlerde tane boyutu 19-38 nm iken 55 GPa olarak elde edilmiştir. En düşük ZrN ortalama tane boyutu ise % 23 Cu içeren filmlerde 10-15 nm olarak ölçülmüş ve kaplama sertliği 23 GPa olarak bulunmuştur. Bu filmlerin kesitlerinin taramalı elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerinde yüksek bakır içeren kaplamalarda kolonsal yapının olmadığı yoğun bir yapı gözlenmiştir. Araştırmacılar, bu kaplamalardaki yüksek miktardaki bakırın, tüm tanelerin büyümelerini daha tanelerin birleşme (coalescence) aşamasında engellediğini, tanelerin bakır ile çevrelendiğini ve yoğun bir yapı meydana getirdiğini düşünmektedirler. Düşük bakır içeren ZrN-Cu kaplamalarda ise yüzeyi düzgün, kolonsal yapının görüldüğü yoğun bir yapı gözlenmiştir. Bu aşamada ise, düşük miktardaki bakırın sadece bazı tane düzlemlerinde tanelerin büyümesini engellediği ve bu yüzden tercihli yönelmenin gözlemlendiğini düşünmektedirler. AlN-Cu nanokompozit kaplamalarda ise en yüksek sertlik değeri olan 47 GPa, 9.5 nm tane boyutunda ve % 8.1 Cu oranında elde edilmiştir[20]. Tüm bu sonuçlar bu yaklaşımda savunulan teoriler ile uyum içindedir.

Bu iki yaklaşım arasındaki farklara bakacak olursak;

Veprek' in elde ettiği deneysel sonuçlara göre iki sert faz içeren süpersert nanokompozit malzemelerde fazlardan birinin içeriği %17-23' ü geçmektedir. Musil' in elde ettiği sonuçlara göre ise sert ve yumuşak fazdan oluşan nanokompozit kaplamalarda metalik fazın içeriği limitlidir ve metalik fazın daha fazla ilavesi kaplamanın sertliğinde düşüşe neden olmaktadır. İki sert fazdan oluşan nanokompozit kaplamalar için limit sınırları nispeten geniş iken metalik faz içeren nanokompozit kaplamalar için bu sınır dardır. Bu iki grup süpersert nanokompozit malzemeler arasındaki diğer bir fark ise ikinci fazın rolüdür. İki fazın da sert olduğu nanokompozit kaplamalarda ikinci fazın etkisi tamamen mekanik özellikler üzerinedir. Taneler, ikinci faz amorf matris tarafından tane sınırı kaymasının önlenmesi amacı ile ayrılmışlardır. Ayrıca, amorf matris içinde gömülü olan birinci sert fazın taneleri çatlak gelişimini engellerler. Sert ve az miktarda metalik fazdan oluşan nanokompozitlerde ise metalik fazın mekanik özelliklere etkisi negatif yöndedir. Çünkü, metalik faz yumuşak olmasının yanı sıra, özellikle metal olmayan fazla zayıf bağ oluşturuyorsa, yük altında kayma (ya da sürünme) gösterebilir. Metalik fazın tek pozitif etkisi film büyümesi sırasında metal olmayan fazın tane büyümesini engellemesidir. Kaplamadaki metalik fazın oranı sert fazın tane büyüklüğüne (tane sınırlarının uzunluğuna) bağlıdır. Kaplamanın en üstün mekanik özellikleri ise metalik fazın içeriğine ve sert fazın tane büyüklüğüne bağlıdır[31].

3.2.2. Nanokompozit Kaplamaların Mikroyapıları

Morfoloji (kristal boyut ve şekilleri) ve tekstür (tercihli kristal yönelimleri) ince filmlerin mikro yapılarını tanımlamada kullanılan en önemli iki özelliktir. Morfoloji; kaplama sıcaklığı, kaplama hızı, yüzeye gelen atom ve iyonların enerjileri, geliş açıları gibi kaplama parametrelerine doğrudan bağlıdır. Movchan-Demchishin ve Thornton deneysel verileri kullanarak kaplama morfolojisinin sıcaklığa göre değişimini gösteren bir model geliştirmişlerdir (Şekil 3.6.). Fakat bu iki model daha çok kalın filmler ($>25 \mu\text{m}$) için geliştirilmiştir, ince filmlere tam olarak uygulanamazlar[4].



Şekil 3.6. Yapısal zon modelleri. a) Movchan-Demchishin. b) Thornton[4].

Movchan ve Demchishin buharlaştıralarak elde edilen kaplamalarda morfolojinin T_s/T_m oranına göre değişimini gösteren bir model geliştirmişlerdir. T_s (°K) kaplama sıcaklığını T_m (°K) ise kaplanan malzemenin ergime sıcaklığını göstermektedir. Thornton ise sıçratılarak elde edilen filmler için bu modeli geliştirmiş ve morfolojinin Ar^+ basıncına olan bağımlılığını da dahil ettiği yeni bir model geliştirmiştir.

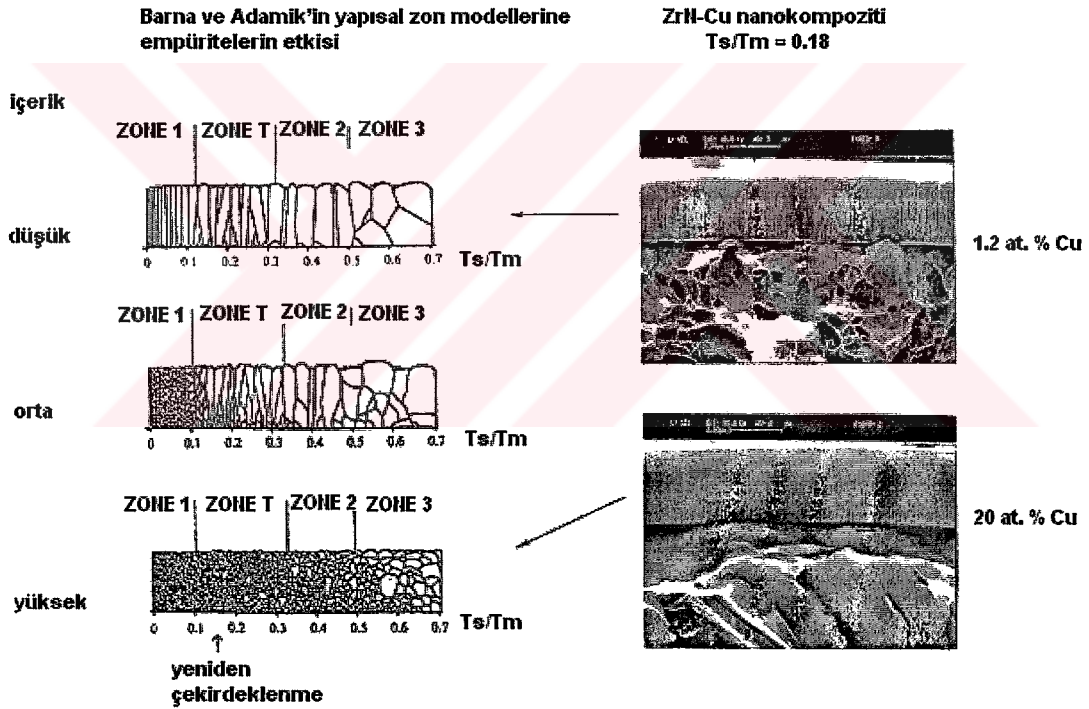
Büyüme morfolojileri çeşitli yapısal ZONE modelleriyle tanımlanmaktadır. Bu modeller Şekil 3.6' da verilmiş olan Zone 1, Zone T, Zone 2 ve Zone 3 olarak isimlendirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ($T/T_m < 0.3$) kaplama, alt malzeme üzerindeki sınırlı sayıdaki çekirdekler üzerinde konik kolonsal yapılarda büyür. Düşük sıcaklık nedeniyle atom hareketlerinin az olması, üst kısma doğru daralan konik şeklinde büyümeye neden olmaktadır. Zone 1 yapısı olarak adlandırılan bu yapı, konik yapılar arasında oluşan ve genişlikleri birkaç yüz angstrom olan boşlukları içermesi nedeniyle yoğun bir yapıya sahip değildir. Bu yapıda kolonlar hatalı kristallerden oluşur. Film kalınlaştıkça yüzey difüzyonu az olduğundan hatalar büyümekte ve kalıcı hale gelmektedir.

Zone T' de yapı, film kalınlığı boyunca homojen değildir. Altlık yüzeyinde iyi kristallenme vardır. V-şeklindeki taneler film kalınlığı arttıkça kolonsal yapıya

dönerler. Bu zone yapısı $0.2 < T_s/T_m < 0.4$ aralığında görülür ve bu sıcaklık aralığında yüzey difüzyonu söz konusudur[22]. Zone T' de Zone 1' de olduğu gibi hatalı kolon yapısı bulunmaktadır fakat Zone 1' de bulunan kolonlar arasındaki boşluklar yoktur. İyon kaplamalarda bu zona çok rastlanmaktadır.

Alt malzeme sıcaklığı artırıldığı zaman ($0.3 > T/T_m > 0.45$) atomlar, yüzey yayınımları ile taşınarak paralel kolonsal yapılar oluşur ve bu yapı Zon 2 yapısı olarak adlandırılır. Bu sıcaklık aralığında elde edilen kaplamaların topoğrafik özellikleri de üstündür. Kolonlar Zone 1 ve Zone T' ye göre daha az hatalı kristal yapısına sahiptir.

Sıcaklığın yüksek ($T/T_m > 0.45$) olduğu çalışma koşullarında, kütsel yayınının etkin olarak meydana gelmesi neticesinde Zone 3 yapısı olarak adlandırılan eş eksenli taneler oluşur. Yeniden kristalleşmeler söz konusudur. Kristaller büyüktür ve rasgele yönelmiştir. Film yüzeyi düz ve parlaktır.



Şekil 3.7. Düşük ve yüksek oranda Cu içeren ZrCu-N kaplamaların kesitleri ile bu kaplamaların Barna ve Adamik'in yapısal zon modeline oturduğu bölgeler[21]

Tek faz filmlerin yapılarının açıklandığı modeller filme dahil edilen empüriteler ve katkıları ile değişebilir. Empüriteler tane büyümesini durdurarak tanelerin yeniden çekirdeklenmesini teşvik eder. Böylece taneler küresel yapıda olur. T_s/T_m oranının ve empüritelerin filmdeki içeriklerinin artması ile bu küresel yapılar büyür. ZrCu-N filmlerinde düşük bakır içeriğinde (%1-2 Cu) Zone 1 sütunsal yapı, yüksek bakır içeriğinde ise (%7-20 Cu) yoğun küresel yapı elde edilir. Şekil 3.7' de düşük ve

4. Cr-N KAPLAMA SİSTEMİ

CrN kaplamalar, sahip oldukları yüksek sertlik, aşınma dayanımı, korozyon direnci ve yüksek sıcaklık oksidasyon direnci nedeniyle sert kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu tür kaplamalar sadece metal kesme ve şekillendirme takımlarında ve mekanik parçalarda aşınmaya dirençli kaplama olarak kullanılmamakta ayrıca korozif ortam uygulamalarında ve dekoratif amaçlı olarak da kullanılmaktadır. Mühendislikte yaygın olarak kullanılan sert ve aşınmaya dirençli TiN kaplamalara kıyasla CrN kaplamalar daha yüksek sertliğe, daha iyi korozyon ve oksidasyon direncine sahiptir. CrN filmler daha yüksek sıçratma verimine sahip oldukları için kısa işlem sürelerinde daha kalın olarak kaplanabilmektedir[23]. Bu özelliklerinin yanı sıra düşük sürtünme katsayısı ve yüksek tokluğa sahiptirler[1]. Özellikle bağıl nem oranının %10' un altında olduğu kuru ortamlarda CrN kaplamaların aşınma direnci TiN kaplamalara oranla daha yüksektir[2].

CrN kaplamalar sıçratma, katodik ark ve buharlaştırma yöntemleri gibi bilinen tüm fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile biriktirelebilmektedir. Bertrand'a göre, CrN kaplamaların sertlikleri kaplamaların azot içeriğine ve kristal yapısına bağlıdır[23]. Chiba ve Oden' e göre, 300 V negatif bias voltaj ve 5Pa azot basınç şartlarında katodik ark-FBB yöntemi ile biriktirilmiş CrN kaplamalar (220) tercihli yönlenmesi göstermektedir[24]. Katodik ark-FBB tekniği ile biriktirilmiş CrN kaplamalar için literatürde bildirilmiş sertlik değerleri 12 GPa ile 30 GPa arasında değişmektedir. Bu değişikliğin sebebi kaplama parametrelerinin farklı olmasıdır. Örneğin Hurkman ve arkadaşları, azot kısmi basıncını arttırmışlar ve sertliğin 10 GPa' dan 22 GPa' a çıktığını daha sonra ise 16 GPa' a düştüğünü, bununla beraber faz kombinasyonunun Cr' dan Cr₂N'e daha sonrada CrN'e dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Gautier ve Machet ise negatif bias voltajının 30V dan 200V' a çıkması ile sertliğin 16 GPa' dan 25 GPa'a çıktığını bildirmişlerdir[25].

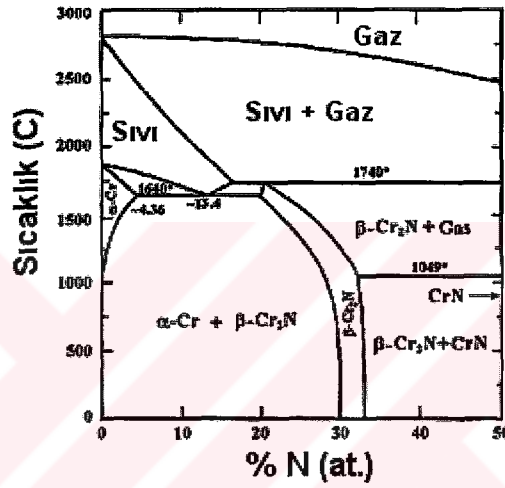
CrN kaplamalar mekanik, tribolojik ve sürtünme özelliklerinden ve düşük sıcaklıkta üretilibilmelerinden dolayı kullanım alanına sahiptirler. Özellikle katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile üretimi oldukça caziptir. Bu yüzden de bu yöntem özellikle sert krom kaplama, KBB, termal difüzyon ve iyon nitrüleme yöntemleri yerine yeni bir yaklaşım olarak görülmektedir[5].

CrN kaplamalar çoğunlukla metal şekillendirme yada cam endüstrisinde, kalıplarda, merdanelerde, kesicilerde, aşınma ve korozyondan korunma istenildiği yerlerde

kullanılmaktadır. Ayrıca Ti-,Cu-,Ni- ve Al-alaşımlarının işlenmesinde TiN kaplamaların yerini almaktadır. Sürtünme, aşınma ve yüksek sıcaklığa dayanımıyla CrN kaplamalar kesme takımları, taşıma millerinde ve birçok mekanik parçada kullanım yeri bulmuştur.

4.1. Cr-N Kaplama Sistemine Ait Fazlar

Cr-N sisteminde 3 katı faz bulunmaktadır: HMK Cr, hacizagonal Cr_2N ve YMK CrN. Bu faz bileşimleri gaz basıncı, biriktirme hızı, uygulanan bias voltajı ve altlık sıcaklığı gibi proses parametrelerinin değişimi ile değişmektedir[24].

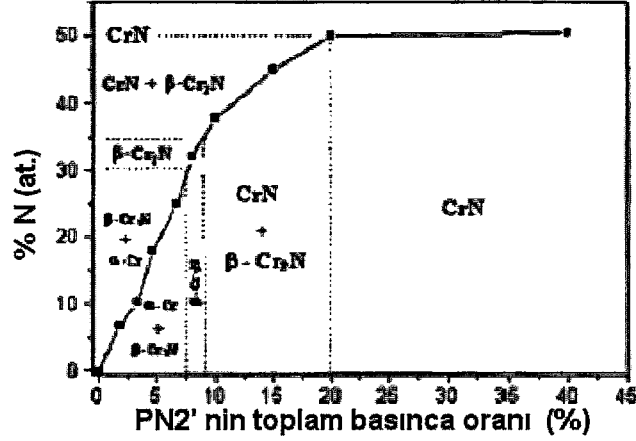


Şekil 4.1. Cr-N sisteminin faz diyagramı[26].

Değişik biriktirme tekniklerinden bağımsız olarak reaktif gazın kısmi basıncına (PN_2) göre Cr, Cr+N, Cr+N+Cr₂N, Cr₂N +CrN ve CrN fazları tanımlanmıştır. Şekil 4.1' de Cr-N ikili denge diyagramı görülmektedir. Diyagramda 1646° C de %13.4 N içeriğinde ötektik nokta görülmektedir. Şekil 4.1' e göre Cr₂N fazının kararlılık bölgesi sıcaklığa bağlıdır ve % 30.3-33.3N içeriği arasında değişmektedir. Homojen CrN bölgesi ise çok dardır ve %49.5-50 N bileşimleri arasındadır. Homojen Cr₂N bölgesinden sonra ise iki fazlı Cr₂N + CrN bölgesi gelmektedir. 4. ve 5. grup geçiş elementlerine göre kromunda içinde bulunduğu 6. grup geçiş elementleri azot ile daha zor reaksiyona girer. CrN tek fazını elde etmek için yüksek azot kısmi basıncına ihtiyaç vardır[23].

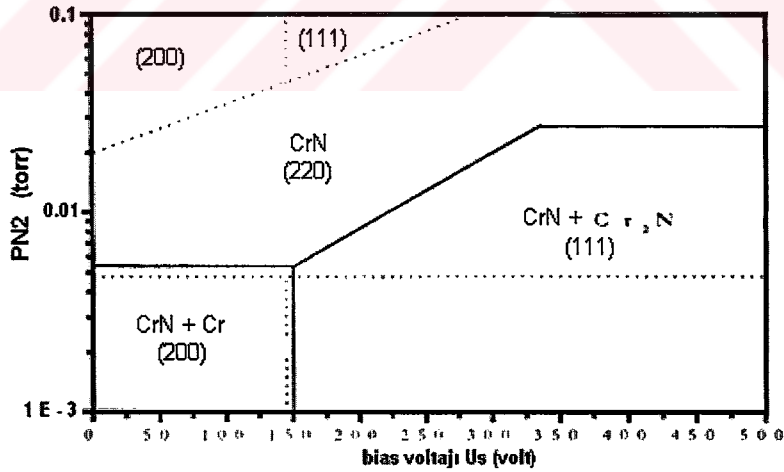
Şekil 4.2' de CrN_x filmlerinde ($0 \leq x \leq 1$) azot konsantrasyonunun, azot kısmi basıncının toplam basınca oranına bağlı olarak grafiği verilmiştir. Azot kısmi basıncı arttıkça CrN_x filmlerindeki azot konsantrasyonu artmaktadır. N₂ ilavesi ile α-Cr(N)+β-Cr₂N faz karışımı oluşmaktadır. Azot kısmi basıncı toplam basıncın

%8'ine yaklaştığı zaman CrN_x filmlerindeki azot konsantrasyonu yaklaşık olarak %31'e ulaşmaktadır. Bu konsantrasyonda stokiyometrik Cr_2N oluşmaktadır. Basınç oran değeri %20'ye çıktığı zaman azot konsantrasyonu %50' ye yaklaşmakta ve stokiyometrik CrN oluşmaktadır[26].



Şekil 4.2. CrN filmlerinde azot konsantrasyonunun, azot kısmi basıncının toplam basınca oranına göre değişimi[26].

Şekil 4.3' de katodik-ark FBB prosesinde bias voltajına ve azot kısmi basıncına bağlı olarak CrN kaplamalardaki faz değişimleri görülmektedir[27].



Şekil 4.3. Katodik ark-FBB prosesinde bias voltajına ve P_{N_2} 'ye bağlı olarak CrN kaplamalardaki faz değişimlerini gösteren harita[27].

Katodik ark-FBB yöntemi ile biriktirilmiş CrN filmlerinde N/Cr oranı azot kısmi basıncına ve uygulanan bias voltajına bağlıdır. Almer'e göre 300V negatif bias voltajında 45A katot akımında ve 8Pa azot basıncında biriktirilmiş CrN kaplamalarda N/Cr oranı 0.85' dir[24]. Tablo 4.1' de Cr, Cr_2N ve CrN fazlarının özellikleri görülmektedir[26,28].

Tablo 4.1. Cr, Cr₂N ve CrN fazlarının özellikleri [26,28].

	α -Cr	β -Cr ₂ N	CrN
Molar Kütle (g/mol)	52	118	66
Kristal Yapısı, Latis Parametresi a, c (Å)	HMK, $a= 2.88$	Hegzagonal $a= 4.96, c=4.47$	YMK, $a= 4.17$
Yoğunluk (g/cm ³)	7.14	6.54	6.18
Ayrışma Sıcaklığı (°C)	-	1500-1650	1083-1500

4.2. Katodik Ark FBB ile CrN Kaplama Üretiminde Proses Parametrelerinin Mekanik ve Tribolojik Özelliklere Etkileri

CrN kaplamaların büyüme mekanizmaları ile ilgili birçok araştırmacının farklı yöntemlerle elde ettikleri sonuçlar mevcuttur. Araştırmacılar sıçratma yöntemleri, elektron bombardımanı kullanılan yöntemler ve katodik ark-FBB yöntemi ile üretilen CrN kaplamalarının davranışları detaylı olarak incelenmiştir.

Katodik ark FBB yöntemindeki kaplama parametreleri olan azot kısmi basıncı (P_{N_2}), altlık malzemesi sıcaklığı (T_s) ve uygulanan bias voltajı (U_s) kaplamanın mikroyapısını etkilemekte ve malzemenin özelliklerinin değiştirmektedir. Tüm bu parametrelerin kaplamanın özelliklerini nasıl etkilediğini anlamak için, incelenen parametre değiştirilirken diğer parametreler sabit tutulmalıdır.

Gautier ve Machet[29], 400°C sabit altlık sıcaklığında ve -100V sabit bias voltajında ve farklı azot gazı kısmi basınçlarında (P_{N_2}) kaplamalar üretmiş ve P_{N_2} 'nin etkisini incelemişlerdir. P_{N_2} 'nin artması ile N/Cr oranı da azalarak artmış ve kaplama kompozisyonunda değişim gözlenmiştir. $P_{N_2}=2\text{Pa}$ ' dan sonra kaplama kompozisyonunda önemli bir değişiklik olmamıştır. P_{N_2} , film yapısı üzerinde de etkilidir. Cr₂N+CrN bulunan fazda $P_{N_2}= 1.35 \text{ Pa}$ ' dan sonra Cr₂N fazı kaybolmakta ve CrN hakim faz olmaktadır. P_{N_2} , mekanik özellikler üzerinde ise fazla etkili değildir. Film sertliği artan P_{N_2} ile pek fazla değişmezken, aşınma derinliği $P_{N_2}=1 \text{ Pa}$ ' a kadar hızlı bir şekilde düşmekte daha sonra ise değişmektedir.

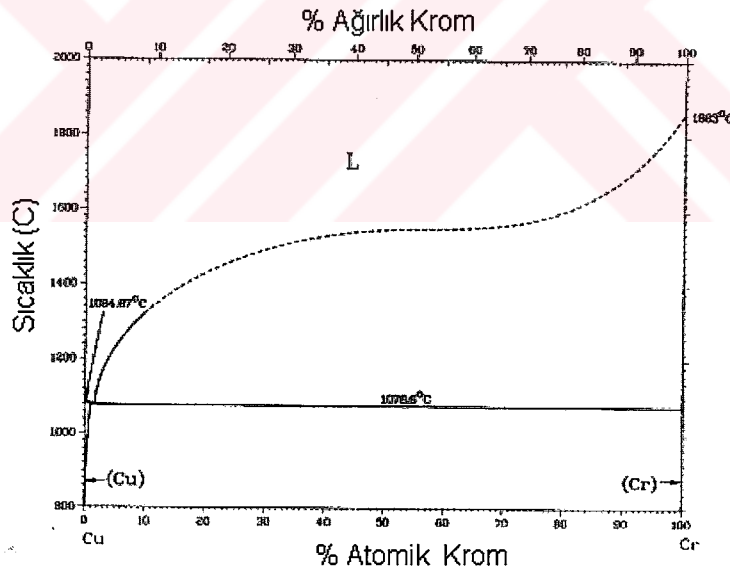
Aynı araştırmacılar, $P_{N_2}=1.6 \text{ Pa}$, $I=80 \text{ A}$ ve $U_s=-100\text{V}$ kaplama parametrelerinde altlık sıcaklığının etkisini araştırmışlardır[29]. Azot kısmi basıncı sabit olduğu için

kaplama kompozisyonunda bir değişiklik yoktur. Film yapısı tek faz CrN' den oluşmuştur. Altlık sıcaklığı film yapısını etkilemektedir. CrN kaplamalar katodik ark-FBB tekniği ile 450-500°C' de üretileceği gibi 200-250°C gibi düşük sıcaklıklarda da üretilebilirler.

$T_s=400^\circ\text{C}$, $I=80\text{A}$ ve $P_{N_2}=1.6\text{ Pa}$ kaplama parametrelerinde bias voltajının CrN kaplamalara olan etkisi incelenmiştir[29]. Yapılan çalışmalar sonucunda $|U_s|=0-100\text{V}$ bias voltajı arasında N/Cr oranının 0.98' den 0.85'e düştüğü gözlenmiştir. Dolayısıyla bias voltajı kaplama kompozisyonu üzerinde etkilidir. $|U_s|=100\text{V}-200\text{V}$ arasında kaplama kompozisyonunda bir değişiklik söz konusu değildir. Ayrıca bias voltajının artması ile sertlik değerlerinde artış gözlenir.

4.3. Cr-Cu Sistemi

Cu-Cr sisteminde, Cu YMK Cr ise HMK yapıdadır. İkili denge diyagramı kromun bakır içinde çok limitli çözünürlüğünü gösterir. Dolayısıyla krom ve bakır birbiri içinde çözünmeyen bir sistem olarak değerlendirilebilir. Bakırın krom içerisinde 1077°C' de ancak %1 at. çözünürlüğü bulunmaktadır.



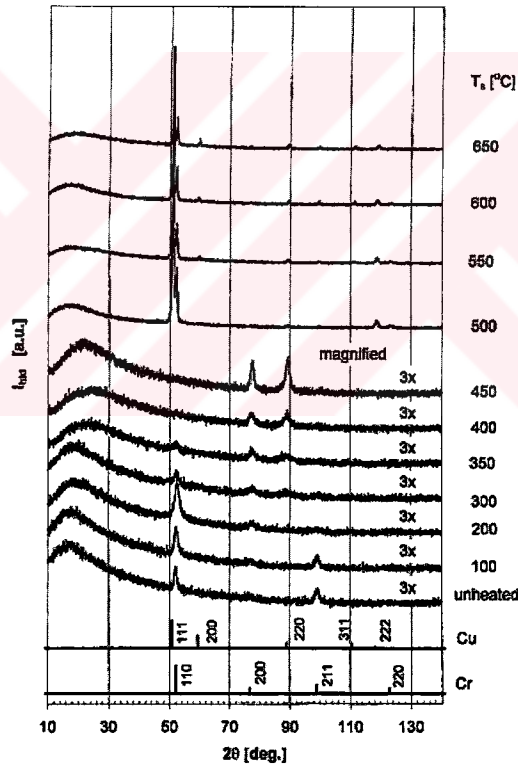
Şekil 4.4. Cr-Cu ikili denge faz diyagramı

Musil ve arkadaşları, manyetik sıçratma yöntemi ile ürettikleri CrCu filmlerinde altlık sıcaklığının ve uygulanan bias voltajının film mikroyapısına, kompozisyonuna ve sertliğine olan etkilerini incelemiştir[3].

4.3.1. Taban Malzeme Sıcaklığının Etkisi

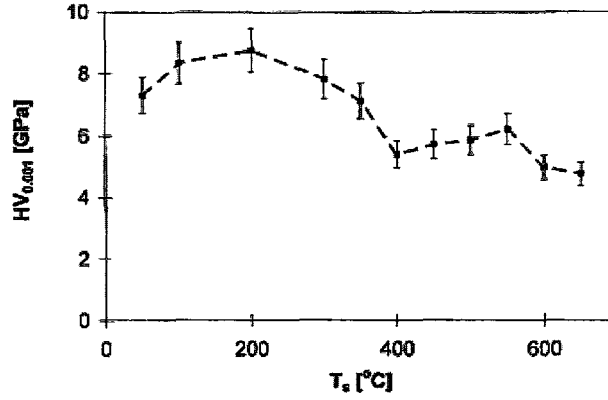
Altlık sıcaklığının CrCu filmlerinin mikroyapısı ve sertliğine olan etkisini incelemek için $U_s = U_{fl}$ ve oda sıcaklığı ile 650°C arasında değişen altlık sıcaklıklarında cam altlık üzerine CrCu filmleri unbalanced magnetron yöntemi ile biriktirilmiştir. Filmlerin XRD patternleri (Şekil 4.5.) çekilerek farklı sıcaklıklardaki mikroyapıları incelenmiştir. $U_s = U_{fl}$ yani zayıf iyon bombardımanında üretilen $Cu_{60}Cr_{40}$ filmleri;

- $T_s \leq 200^\circ C$ sıcaklıklarında biriktirilirse amorf Cu matrisine gömülmüş (~10 nm) büyüklüğündeki nanokristalin Cr tanelerinden oluşur.
- $200 < T_s < 350^\circ C$ sıcaklıklarında biriktirilirse X-ray amorf yapı mevcuttur.
- $350 < T_s < 500^\circ C$ sıcaklıklarında biriktirilirse (<10 nm) büyüklüğündeki Cr ve Cu tanelerinden oluşmuş nanokompozit yapıdadır.



Şekil 4.5. Cam taban malzeme üzerine biriktirilmiş 4.5 μm kalınlığındaki CrCu filmlerinin farklı taban malzeme sıcaklıklarındaki XRD patternleri. Biriktirme parametreleri: $U_s = U_{fl}$, $I_d = 1A[3]$.

Sertlik ise altlık sıcaklığı arttıkça düşmektedir (Şekil 4.6). $T_s = 200^\circ C$ sıcaklığında sertlik maksimum yaparak 8.8 GPa iken $T_s = 600^\circ C$ sıcaklığında sertlik 4.8 GPa' dır. Maksimum sertliği gösteren filmin yapısı amorf Cu matrisine gömülmüş küçük (~8nm) Cr tanelerinden oluşmuştur.



Şekil 4.6. Cam taban malzeme üzerine biriktirilmiş CrCu filmlerinin 10 mN yük altında Vicker's batıcı ucu ile ölçülmüş sertlik değerlerinin taban malzeme sıcaklığı ile değişimi[3].

4.3.2. Bias Voltajının Etkisi

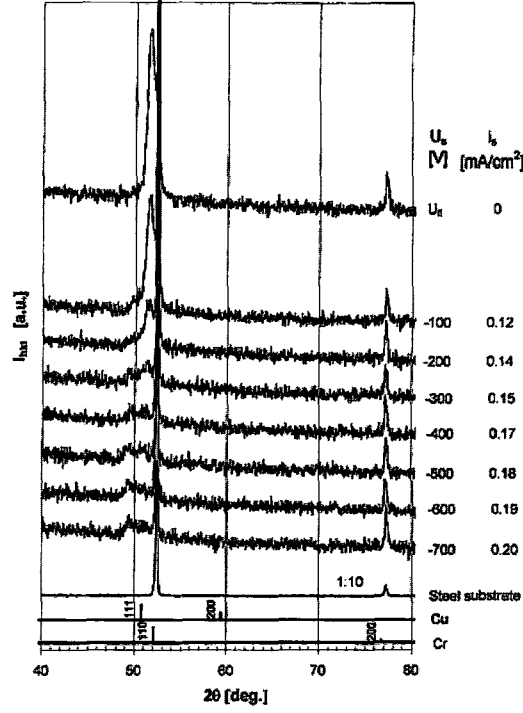
CrCu filmleri, ısıtılmamış çelik üzerine $P_{Ar} = 0.5$ Pa, $I_d = 1$ A ve U_{fl} ile -700 V arasında değişen farklı bias voltajlarında biriktirilmiştir. Klasik magnetron yöntemi kullanılmış ve zayıf iyon bombardımanında ($I_s \leq 0.2$ mA/cm²) biriktirme yapılmıştır. Zayıf iyon bombardımanında üretilen CrCu filmlerinin kimyasal kompozisyonu CrCu hedefinin kimyasal kompozisyonu ile hemen hemen aynıdır. Şekil 4.7. de CrCu filmlerinin XRD patternleri görülmektedir. Bu patternlere göre bias voltajı arttıkça pik yoğunluğu düşmektedir. Şekil 4.7' ye göre;

- $|U_s| \leq 200$ V bias voltajında $2\theta = 51.5^\circ$ de Cr (110) düzleminden geniş pikler elde edilmiştir. Film amorf Cu matris içine gömülmüş küçük (~ 10 nm) Cr tanelerinden oluşmuştur.
- $|U_s| > 200$ V bias voltajında $2\theta = 49.5^\circ$ ve $2\theta = 51.0^\circ$ de iki geniş pik görülmüştür. Piklerin şiddeti ses seviyesindedir. Buna göre film iki fazlı (Cu(111) ve Cr(110)) nanokompozit yapıdadır. Film yapısı amorf olacak kadar düzensizdir.

CrCu filmlerinin sertlikleri ise hemen hemen tüm bias voltajlarında 9.5 GPa civarındadır. Bias voltajının sertlik üzerinde ekili olmamasını zayıf iyon bombardımanına yani $I_s \leq 0.2$ mA/cm² parametresine bağlayabiliriz.

4.4. Cu-N Sistemi

Bakır içinde azotun çözünürlüğü yoktur. Ancak yüksek enerjili sistemlerde (plazma destekli vakum biriktirme yöntemleri) metastabil fazların söz konusu olması çok karşılaşılan bir olaydır. Cu-N sisteminde en yaygın bilinen ve üzerinde araştırmalar bulunan faz Cu₃N fazıdır. Cu₃N yaygın olarak radyo frekansı manyetik sıçratma FBB yöntemi ile kaplama olarak üretilmektedir. Üretilen kaplamaların mikroyapısı incelendiğinde yapının nanokristalin veya amorf olduğu gözlenmiştir. Cu₃N fazının



Şekil 4.7. Isıtılmamış çelik taban malzeme üzerine biriktirilen CrCu-N filmlerinin XRD patternleri. Biriktirme parametreleri: $P_{Ar}= 0.5$ Pa, $I_d=1$ A, $U_s=U_{fl} - (-700V)$. Taban malzeme iyon akı yoğunluğu (i_s) ek bilgi olarak verilmiştir[3].

optik ve elektrik özelliklerinin kaplama koşullarına (gaz kısmi basıncı, kaplama sıcaklığı, BIAS gücü) göre değişimi konusunda yeni yapılan araştırmalar bulunmaktadır. İlk olarak 1970 li yıllarda X-ışınları difraksiyonu ile Cu_3N kristal yapısı tanımlanmıştır. Cu_3N kübik anti ReO_3 tipi (latis sabiti 3.815 Å) kristal yapısına sahiptir. Kristal yapısında birçok boşluk bulunan Cu_3N , bu boşluklara yerleşen başka atomlar sebebiyle elektrik ve optik özelliklerinde büyük değişimler meydana gelebilmektedir. Oda sıcaklığında kararlı olan v-bu faz 300-350° C sıcaklıktan itibaren Cu ve N_2 ye bozunmaya başlar. Cu_3N fazı yarı iletkendir ve görünür ve infarred dalga boylarında optik reflektivitesi saf bakıra göre çok küçüktür. Bu özelliği sayesinde optik data kaydedicilerinde ve yüksek hızlı bütünleşik devrelerde büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir. Sadece bir defa yazılabilir disklerde, Cu_3N kaplanması üzerinde lazer ile lokal ısıtmalar yapılarak metalik bakır noktaları oluşturularak bu işlem gerçekleştirilir[9].

5. CrCu-N NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR

Literatürde CrN-Cu nanokompozitleri üzerine 1999 ve 2003 yıllarında J. Musil ve M.A. Baker tarafından yapılmış iki adet çalışmaya rastlanılmıştır . Bu çalışmalarda manyetik sıçratma yöntemi ile CrN-Cu nanokompozitleri üretilmiş ve kaplamaların mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

M.A. Baker[30], unbalanced manyetik sıçratma yöntemi ile $P_{Ar}=0.25$ Pa, $\Phi_{N_2}= 10$ sccm , $U_s= -100$ V, $I_s \sim 0.3$ mA/cm², $T_s= 200^\circ$ C kaplama parametrelerinde CrN-Cu kaplamalar üretmiştir. Fakat kullanılan biriktirme şartlarında istenilen nanokompozit yapı elde edilememiştir. Bunun nedeni olarak da düşük biriktirme sıcaklığı gösterilmiştir. En iyi mekanik özellikleri gösteren kaplama 20 GPa sertlik göstermiştir ki bu değer CrN kaplama sertliğinden düşüktür.

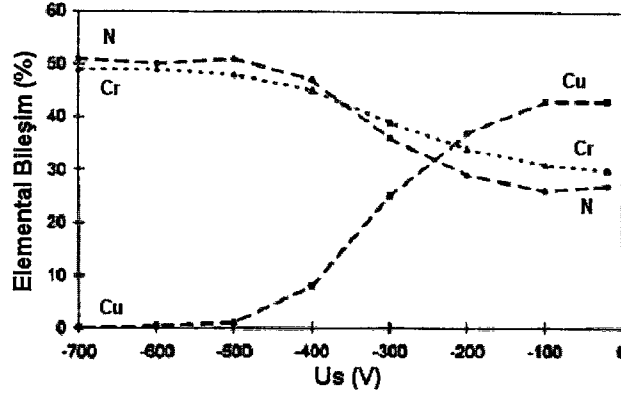
J. Musil ise yine manyetik sıçratma yöntemi ile CrN-Cu kaplamalar üretmiş ve bias voltajı ile taban malzeme sıcaklığının bu kaplamalara olan etkilerini incelemiştir[3].

5.1. CrCu-N Filmlerinde Bias Voltajının (U_s) Kompozisyon, Mikroyapı ve Mikrosertliğe Etkisi

Musil, CrCu-N filmleri unbalanced magnetron sputtering (UM) yöntemi ile Ar+N₂ (80/20) gaz karışımında çelik taban malzeme üzerine aşağıdaki parametrelerde biriktirmiş ve bias voltajının film kompozisyonu, mikroyapısı ve mikrosertliği üzerine etkilerini incelemiştir. Taban malzeme sıcaklığı 300° C de sabit iken bias voltajı U_{fl} ile -700V arasında değişmektedir. Biriktirme parametreleri: $P_{N_2}=0.1$ Pa, $U_s=U_{fl}$ ile -700V arası değişken, $I_s > 1$ mA/cm², $I_d= 1$ A, $T_s= 300^\circ$ C şeklindedir.

Çalışma sonucunda bias voltajının CrCu-N filmlerinin kompozisyonu üzerinde büyük etkiye sahip olduğu görülmüştür. Şekil 5.1' de elemental bileşim (%) ile bias voltajının arasındaki ilişki görülmektedir. Şekil 5.1' e göre:

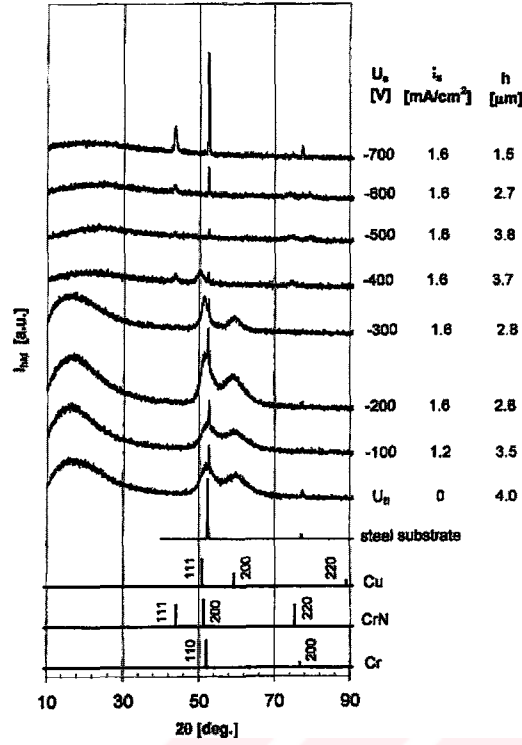
- Filmlerdeki bakır içeriği negatif bias voltajı U_{fl} den 700V' a arttıkça bakırın tercihli geri saçılmasından dolayı atomik olarak % 43 Cu' dan % 0.2Cu'a kadar düşmektedir.
- Filmlerdeki krom ve azot içeriği ise negatif bias voltajı arttıkça artar.
- Filmlerdeki Cu/Cr oranı ise negatif bias voltajının artması ile hızlıca düşer. Bu olay film yapısında değişikliklere neden olur.



Şekil 5.1. CrCu-N filmlerinde bias voltajına bağlı olarak elemental bileşimin değişimi. Biriktirme parametreleri: $I_d=1A$, $I_s > 1 \text{ mA/cm}^2$, $T_s = 300^\circ \text{C}$, $P_{N_2}=0.1\text{Pa}$, $P_T=0.5 \text{ Pa}$ [3].

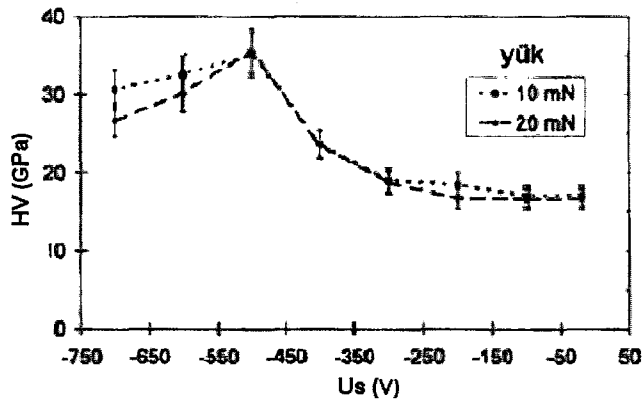
CrCu-N filmlerinde negatif bias voltajının artması ile film mikroyapısında meydana gelen değişimler Şekil 5.2' de verilen XRD patternlerinde görülmektedir. Bias voltajının -300V ila -400V değerleri arasında olduğu zaman filmlerdeki Cu oranının atomik olarak % 10 Cu değerinin altına düşmesi ile film yapısında keskin bir değişim olduğu gözlenmektedir. CrCu-N filmlerinin yapısı şu şekilde karakterize edilmektedir:

- $|U_s| \leq 300V$ iken biri $2\theta=52^\circ$ de (Cr (110) ve CrN (200) yansımaları üst üste binmiş) diğeri ise Cu (200) düzleminde elde edilen iki adet geniş pik görülmektedir. Film ($\sim 5\text{nm}$) büyüklüğündeki Cu ve CrN ve/veya Cr tanelerinden oluşmaktadır.
- $|U_s| \sim 400V$ bias voltajında CrN (111), Cu (111) ve CrN (220) düzlemlerinden yansımalar elde edilmiştir. Film ($\sim 60 \text{ nm}$) büyüklüğündeki CrN ve Cu tanelerinden oluşmaktadır.
- $|U_s| \geq 500V$ bias voltajında ise CrN (111) ($|U_s|$ arttıkça pik şiddeti artmakta) ve CrN (220) ($|U_s|$ arttıkça pik şiddeti azalmakta) düzlemlerinden yansıma elde edilmiştir. Cu tanelerinden yansıma görülmemiştir. Bunun nedeni filmlerdeki Cu içeriğinin atomik olarak %1 Cu içeriğinden az veya eşit olması olabilir. Filmlerdeki bakır içeriğinin çok küçük değerlerde olması Cu ve/veya Cu_xN tanelerinden veya amorf fazından ölçülebilir değerde yansıma alınmasını engelliyor olabilir. Cu fazının yapısı ise nanokristalin yada amorf olabilir, tam olarak bilinmemektedir. Yapılan deneyler sonucu film yapısının ($\sim 70\text{-}90 \text{ nm}$) büyüklüğündeki CrN tanelerinden oluştuğu bulunmuştur. Bu taneler Cu ve/veya Cu_xN fazlarından oluşan muhtemelen ince ve düzensiz bir tabaka ile çevrilidir.



Şekil 5.2. Çelik taban malzeme üzerine biriktirilen CrCu-N filmlerinin XRD patternleri. Biriktirme şartları: $T_s = 300^\circ \text{C}$, $P_{N_2}=0.1\text{Pa}$, $P_{Ar}=0.4\text{Pa}$, $U_s=U_{fl} - (-700\text{V})$, $I_s > 1 \text{ mA/cm}^2$. Film kalınlığı (h) ve taban malzeme iyon akı yoğunluğu (i_s) ek bilgi olarak verilmiştir[3].

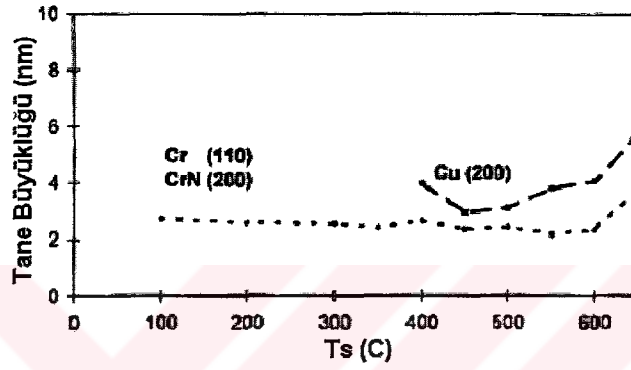
CrCu-N filmlerinin mikrosertliği (HV) ise negatif bias voltajı $500\text{V}'$ a kadar arttıkça artar ve $U_s = -500\text{V}$ bias voltajından sonra azalır. Sertlik artışının sebebi film içeriğindeki Cu miktarının düşmesi ile ilgilidir. Çünkü bakır yumuşak fazdır. $|U_s| > 500\text{V}$ bias voltajında sertliğin düşmesinin sebebi ise, büyüyen filmin iyonlarla bombardımanından sağlanan enerjinin sonucu meydana gelen rekristalizasyon olabilir. $U_s = -500\text{V}'$ da maksimum sertlik $HV_{\max} = 35 \text{ GPa}$ elde edilir.



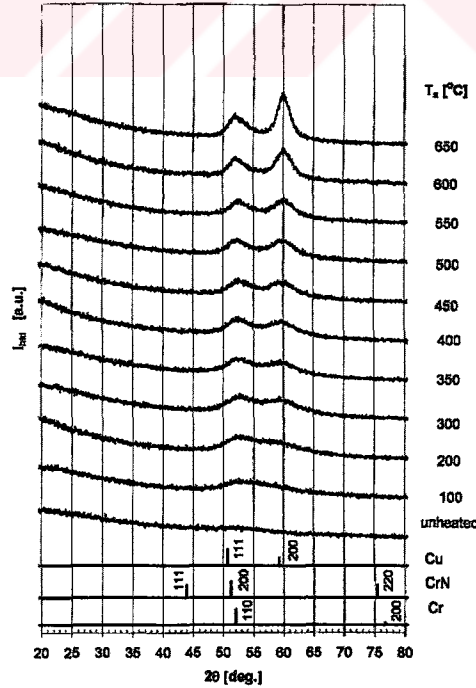
Şekil 5.3. 10 mN ve 20 mN yük altında ölçüm alınmış CrCu-N filmlerinin sertliklerinin bias voltajı ile değişimi[3].

5.2. CrCu-N Filmlerinde Taban Malzeme Sıcaklığının (Ts) Mikroyapı ve Mikrosertliğe Etkisi

Musil ve arkadaşları, CrCu-N filmlerinde taban malzeme sıcaklığının film yapısı ve mikrosertliğine olan etkilerini araştırmak için konvensiyonel magnetron yöntemini kullanarak cam altlık üzerine 3.5 μm kalınlığındaki filmleri $U_s = U_{fl}$ ve farklı altlık sıcaklıklarında biriktirmiştir. Film kompozisyonu ise atomik olarak %55 Cu, %26 Cr ve %19 N'dur. Biriktirme parametreleri şu şekildedir: $P_{N_2}=0.1\text{Pa}$, $P_T=0.5\text{ Pa}$, $U_s = U_{fl}$, $I_s \leq 0.2\text{ mA/cm}^2$, $I_d=1\text{A}$, biriktirme hızı= $0.175\text{ }\mu\text{m/dak}$.



Şekil 5.4. Cam taban malzeme üzerine biriktirilen CrCu-N filmlerinin tane büyüklüklerinin taban malzeme sıcaklığı ile değişimi. Biriktirme parametreleri: $U_s = U_{fl}$, $I_d=1\text{A}$, $P_{N_2}=0.1\text{Pa}$, $P_T=0.5\text{ Pa}$ [3].

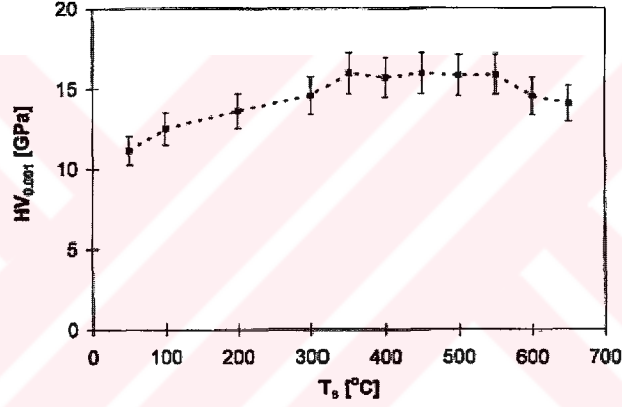


Şekil 5.5. Cam taban malzeme üzerine biriktirilmiş 3.5 μm kalınlığındaki CrCu-N filmlerinin XRD patternleri. Biriktirme parametreleri: $U_s = U_{fl}$, $I_d=1\text{A}$, $P_{N_2}=0.1\text{Pa}$, $P_T=0.5\text{ Pa}$. Taban malzeme sıcaklığı oda sıcaklığından 650° C ye kadar değişmektedir[3].

CrCu-N filmlerinde taban malzeme sıcaklığının değişmesi ile film yapısında meydana gelen değişimler Şekil 5.5’ de verilen XRD patternlerinde görülmektedir. Şekil 5.5’e göre:

- $T_s \leq 100^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında film amorf yapıya yakın, çok düzensiz bir yapı göstermektedir.
- $T_s \geq 200^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında ise iki geniş pik görülmektedir. Bu pikler $2\theta=52^\circ$ de (Cr (110) ve CrN (200) yansımaları üst üste binmiş) ve Cu (200) düzleminden elde edilmiştir. Bu filmler çok küçük ($\leq 5\text{nm}$) Cu ve CrN ve/veya Cr tanelerinden oluşmaktadır.(Bkz. Şekil 5.4)

CrCu-N filmlerinin mikrosertlikleri 550°C ye kadar artan altlık sıcaklığı ile beraber artmıştır. Bu sıcaklık değerinden sonra ise sıcaklığın artması ile birlikte mikrosertlik azalmıştır. Maksimum sertlik ise 10 mN yük altında 16 GPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.6. Cam taban malzeme üzerine biriktirilmiş CrCu-N filmlerinin 10 mN yük altında Vicker's batıcı ucu ile ölçülmüş sertlik değerlerinin taban malzeme sıcaklığı ile değişimi[3].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, “katodik ark-FBB ve manyetik sıçratma tekniklerinin bir arada kullanıldığı hibrid tekniği” ile üretilen sert ve yumuşak fazdan oluşan CrN-Cu nanokompozit sert kaplamaların ve CrN kaplamanın karakterizasyonu yapılmış ve karakterizasyon sonuçları karşılaştırılmıştır. Bakır hedefe uygulanan güç değiştirilerek CrN-Cu kaplamalarının yapılarına farklı miktarlarda Cu girmesi sağlanmış ve bu olayın kaplama özelliklerine olan etkileri incelenmiştir.

6.1. Deneylerin Yapılışı

Deneyler, “Katodik Ark-FBB / Manyetik Sıçratma Hibrid Tekniği” ile gerçekleştirilmiştir. CrN-Cu yapısına farklı miktarda bakır girmesi sağlanmış ve kaplamaların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir

6.1.1. Numune Hazırlama

Taban malzemesi olarak 60 mm çapında YHÇ disk kullanılmıştır. Numune yüzeyleri, zımparalanırken sırayla 9 µm ve 3 µm’ luk elmas pasta ile parlatıldıktan ve ultrasonik olarak yıkandıktan sonra hemen saf suyla durulanıp kurulanmıştır. Kaplamalar “Katodik Ark –Fiziksel Buhar Biriktirme”(KA-FBB) “Novatec-SIE. Model: NVT-12 KA-FBB” cihazında yapılmıştır. Kaplamaya geçmeden önce katodik ark FBB yöntemi ile sırasıyla -600V, -800V ve -1000V’ luk bias voltajı ile temizleme ve ısıtma işlemlerine tabi tutulmuştur. Kaplamaların üretiminde kullanılan parametreler Tablo 6.1’ de belirtilmiştir.

Tablo 6.1. Kaplamaların üretim parametreleri

Numune Kodu	Kaplama	Cr Katod Akımı (A)	Cu Hedefe Uygulanan Güç (W)	Bias Voltajı (V)	Gaz Basıncı (Torr)	N ₂ Gaz Akış Hızı (sccm)	Kaplama Süresi (dak)
KTF 674	CrN-Cu	60	500	100	8,5 10 ⁻³	103	30
KTF 675	CrN-Cu	60	300	100	8,5 10 ⁻³	106	45
KTF 676	CrN-Cu	60	100	100	8,5 10 ⁻³	104	45
KTF 677	CrN	60	-	100	8,5 10 ⁻³	105	45

6.1.2. Kaplama Kalınlığı

Kaplama kalınlıkları, numunelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda yapılan kırık yüzey incelemeleri sırasında belirlenmiştir.

6.1.3. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Yüzey pürüzlülüğünü ölçmek için Perthen Perthometer S&P Profilometre cihazı, Focodyn optik uç ile kullanılmıştır. Bu cihazda, mekanik bir uç numune yüzeyi boyunca temas ederek ilerlerken, girinti ve çıkıntılardan geçerek yüzeyin profilinin çıkarılmasını sağlar.

Ortalama pürüzlülük değerini veren R_a ; tüm pürüzlülük profil alanının aritmetik ortalaması olarak tanımlanmaktadır. R_a değeri yüzey profilinin şekli açısından herhangi bir bilgi vermemesine rağmen yüzey pürüzlülüğünün gerçek büyüklüğünü belirlemek için en çok kullanılan yüzey parametresidir. Ortalama maksimum pik yüksekliğini ifade eden R_z 'e tercih edilme nedeni, ölçüm alınan bölgedeki yüzey pürüzlülüğü ile ilişkisi olmayan profil piklerinden çok fazla etkilenmemesidir.

6.1.4. Sertlik Ölçümleri

Kaplamaların sertlikleri, 0.4-1000 mN aralığında minimum 0.2 mN luk adımlarla yük uygulayabilen ve 2 nm derinlik ölçüm hassasiyetindeki Fischer HP100 Ultra Mikrosertlik cihazında ölçülmüştür.

Ultra mikrosertlik cihazlarında uygulanan yük, istenilen adım ve sürelerde kademeli olarak artırılıp aynı adımlarla azaltılabilmektedir. Sertlik ucunun malzemeye batması ve ucun malzemeden geri çekilmesi sırasında “uç batma derinliği – yük” eğrileri arasındaki farktan hareketle $E/(1-\gamma^2)$ değeri (E =Elastisite modülü, γ =Poisson oranı), elastik-plastik deformasyon için harcanan enerji ($W_e(nj)$, $W_r(nj)$) (nj = nano joule) ve bu değerlerin yüzde oranları ($W_e\%$, $W_r \%$) bir bilgisayar programı yardımıyla hesaplanabilmektedir.

Homojen malzemelerde sertlik değerinin, ucun batma derinliğinden etkilenmeyerek sabit kalması gerekmektedir. Bununla beraber sertlik ucunun yüzeyden itibaren malzeme içerisine girdiği her kademede uç etrafında enerji birikimi olmakta ve küresel bir yapay uç ortaya çıkmaktadır. Kaplama sistemlerinde sertlik yüzeyden itibaren kaplama kalınlığının 1/10 ile 1/7' lik kısımdan daha derine batması halinde bu küresel yapay uç kaplama alt malzeme ara yüzeyine ulaşacak ve alttaki malzemeye alttaki malzemeye gerçek bir uç gibi baskı yapacaktır(14). Böylece sertlik ölçümlerine alt malzemenin de deformasyonları etki ederek kaplama sertliğinin yanlış ölçülmesine neden olacaktır. Genellikle daha yumuşak olan alt malzemeler, kaplama sertliğinin, olması gerektiği değerden daha yumuşak olarak

ölçülmesine neden olmaktadır. Bu nedenle ölçümlerde, sertlik ucunun kaplama kalınlığının 1/10 ile 1/7' lik kısımdan daha derine batmaması dikkate alınmıştır. Çok düşük yüklerde elde edilen sertlik değerleri yüke bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle kaplama kalınlıklarına bağlı olarak uygulanan yük 15 mN olarak seçilmiştir. Yükler 0.5 saniye süreli 60 adımda uygulanmış ve maksimum yüke ulaşıldıktan sonra yük aynı adımlarla azaltılmıştır. Her bir kaplama için en az 25 ölçüm yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır. Deney sonunda elde edilen veriler yardımıyla kaplamaların mikrosertliği ve elastisite modülü "Fischer H100V-HCU Version 1.6" bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır.

6.1.5 Kaplamadaki Bakır İçeriğinin Tespiti

Taramalı Elektron Mikroskobuna bağlı enerji dağılım spektrometresi ile 15 kV hızlandırma voltajında yapılan analizlerde kaplama içerisindeki krom ve bakır oranları tespit edilmiştir. Kullanılan hızlandırma voltajlarında ve dedektörün hafif elementlere karşı olan zayıflığı nedeniyle kaplamadaki azot analizi yapılamamıştır. Sadece krom ve bakır oranları tespit edilmiştir.

6.1.6 Cr-N Fazlarının Tayini ve Ortalama Tane boyutu Hesaplamaları

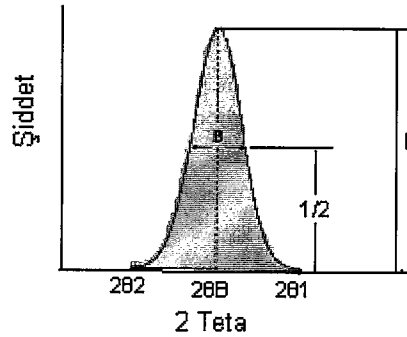
Kaplama parametrelerinin değişimi ile kaplama içerisinde hangi krom nitrür fazının oluştuğunu anlamak için ince film tekniği ile 1° sabit θ giriş açısında ve 40 kV/40 mA (voltaj/akım) değerlerinde Cu- α ışıması kullanılarak kaplamaların X-ışınları patternleri oluşturulmuştur. Elde edilen X-ışınları paterni JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) patternleriyle karşılaştırılarak kaplama içerisindeki fazlar tayin edilmiştir. Bu amaçla ince film ataçmanlı Philips PW 3710 x-ışınları cihazı kullanılmıştır. Kaplama parametresinin faz bileşeni üzerindeki etkisinin yanında oluşan fazların yönlenmesine ve tane boyutlarına olan etkileri de incelenmiştir.

Kaplamaların kristal boyutlarının hesaplanması için ise, önce FWHM (Full Width at Half Maximum: difraksiyon pikinin yarı yüksekliğindeki pik genişliği) yöntemiyle yönlenmenin olduğu kristal düzlemlerindeki pik genişlikleri bulunmuş ve bu pik genişlikleri kullanılarak kaplamaların kristal boyutları Eşitlik 6-1' de verilen Scherrer formülü ile hesaplanmıştır(14).

$$t = 0.9\lambda / B\cos\theta_B \quad (6-1)$$

Scherrer formülünde kullanılan t , tane boyutunu (nm); λ , kullanılan x-ışınlarının dalga boyunu (nm); θ , x-ışını difraksiyon açısını ve B ise radyan olarak x-ışınları pikinin şiddetinin yarısındaki genişliğini (FWHM) göstermektedir. Bu formülle yapılan hesaplamalarda kaplama içerisindeki homojen olmayan gerilimler ihmal

edildiğinden, tane boyutları çok hassas olarak hesaplanamamaktadır. Modelleme sonucunda ortaya çıkan pik ve bu pike ait “B” değeri Şekil 6.1’ de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Kristal boyutu hesaplamalarında kullanılan bir x-ışınları pikine ait B (FWHM) değerinin şematik gösterilişi.(14)

6.1.7. Kaplama Büyüme Morfolojisi Tayini

Kaplamaların büyüme morfolojilerini belirlemek amacıyla, kaplamaların kırık yüzeyleri “Jeol JSM-5410” taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Kırık yüzey incelemelerinde 1 mm kalınlığındaki yüksek hız çelik numuneleri kullanılmıştır.

6.2. Deney Sonuçları ve İrdelemeler

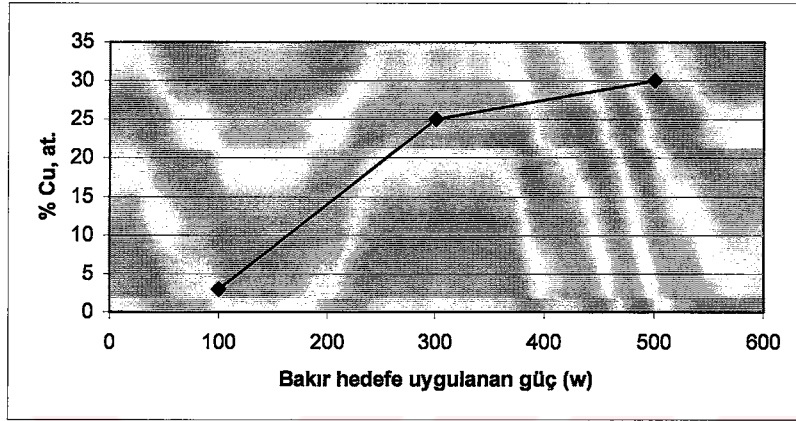
6.2.1. Kaplamadaki Bakır İçeriğinin Tespiti

Taramalı Elektron Mikroskobuna bağlı enerji dağılım spektrometresi ile 15 kV hızlandırma voltajında yapılan analizlerde kaplama içerisindeki krom ve bakır oranları tespit edilmiştir. Kullanılan hızlandırma voltajlarında ve dedektörün hafif elementlere karşı olan zayıflığı nedeniyle kaplamadaki azot analizi yapılamamıştır. Sadece krom ve bakır oranları tespit edilmiştir. Bakır hedefe uygulanan gücün değiştirilmesi ile CrN-Cu kaplamaların yapısına giren bakır oranları Tablo 6.2’ de verilmiştir.

Tablo 6.2. Cu hedefe uygulanan güce bağlı olarak kaplama yapısına giren atomik Cu oranları

Kaplama türü	Uygulanan Güç (W)	% Cu at.	% Cu wt.
CrN-Cu	500	30	70
CrN-Cu	300	25 ± 4	30 ± 4
CrN-Cu	100	3 ± 1	4 ± 1

Şekil 6.2' den görüleceği üzere bakır hedefe uygulanan güç azaldıkça kaplama yapısına giren atomik Cu seviyesi azalmıştır. Bakır hedefe 100 W güç uygulanması ile yapıya %3 atomik Cu seviyesinde bakır girmiştir. Kaplama yapısındaki bakır oranının atomik olarak düşük olması mekanik özellikleri olumlu yönde etkilemektedir.



Şekil 6.2. CrN-Cu kaplamalarda bakır hedefe uygulanan güce göre film içerisindeki bakır oranları (Hesaplamalara N₂ dahil değildir).

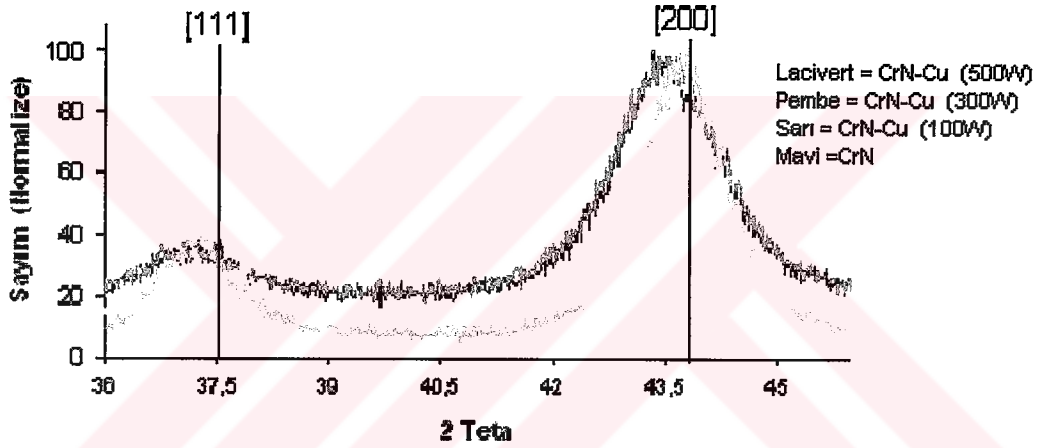
6.2.2. Cr-N Fazlarının Tespiti

Fazların tayininde PC-PDF veritabanından elde edilen standart difraksiyon kartları (Tablo 6.3) kullanılmıştır. Numunelerin x-ışını patternleri Şekil 6.4' de verilmiştir. Numunelerin x-ışını analizi ile sonucunda CrN kaplamadan elde edilen x-ışını patterninin detaylı incelenmesinde kübik yapıdaki CrN fazına ait 11-65 nolu JSPDS kartındaki piklerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Şiddeti en yüksek olan pik $2\theta=43,738^\circ$ açısında bulunan (200) düzleminden elde edilmiştir. CrN fazına ait diğer piklerinde şiddetli olarak gözlenmesi tercihli bir yönlenmenin bulunmadığını göstermektedir. Kaplamada CrN (111), (200), (220), (311), (222), (400) ve (420) düzlemlerine ait pikler bulunmaktadır. Yapıya yapılan bakır ilavesinin neticesinde bakır bileşiğine ait pike rastlanmamıştır. Bunun nedeni, ya bakır amorf yapıdadır ya da bakır taneleri o kadar küçüktür ki piklerin şiddetleri limit değeri geçememekte ve pik elde edilememektedir. Baker' ın çalışmasında CrN-Cu kaplamalarda yapıya %19.5 Cu girmesine rağmen kristallografik Cu fazına rastlanılmamıştır. Bakır nanokristalin yapı içine birleşmiştir(30).

6.2.3. Bakır İlavesinin Etkisi

Kaplama yapısına bakır girmesi ile bakır bileşiğine ait pike rastlanılmamıştır. Film yapısındaki bakır miktarı arttıkça pik şiddetleri değişmekte bazı pikler ise kaybolmaktadır.

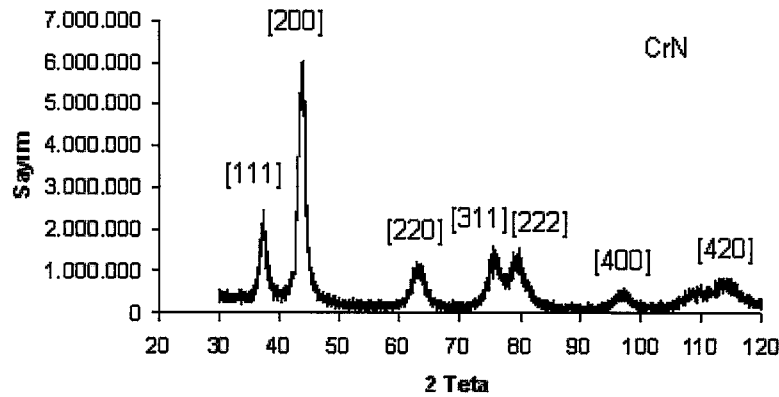
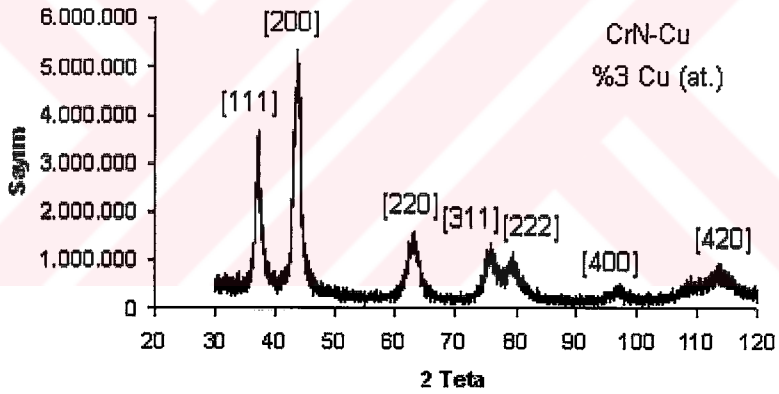
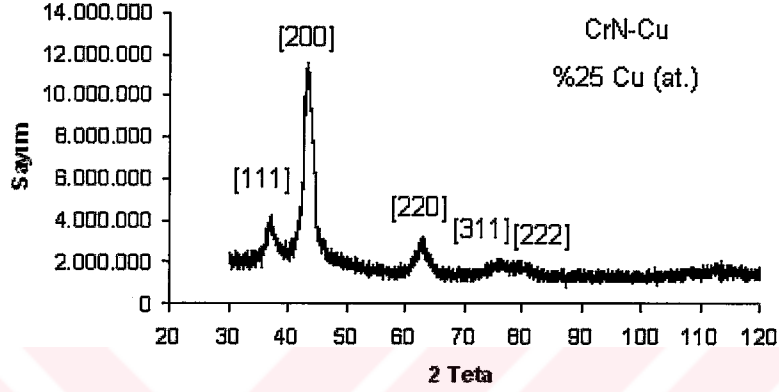
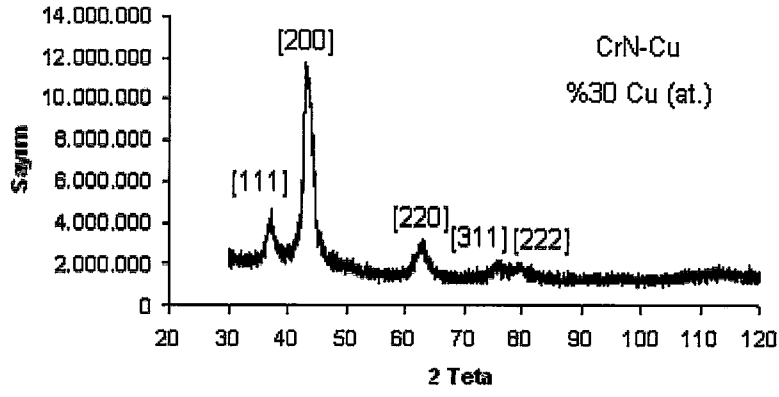
Kaplamalarda bakır oranının artması ile CrN fazına ait $2\theta=37.539^\circ$ açısında bulunan (111) düzlemine ait pik şiddetinde %3 Cu (at.) ilavesi ile artma, % 25 ve % 30 Cu (at.) ilavesinde ise azalma görülmektedir. Yine bu düzleme ait pik genişliğinde ise artış gözlenmiştir. $2\theta=43.738^\circ$ açısında bulunan (200) düzleminde ise bakırın $2\theta=43.298^\circ$ de yapıya girmesi ile pik şiddetinde düşüş, pik genişliğinde ise artış gözlenmiştir. Bu değişimler Şekil 6.3' de verilen normalize edilmiş X-ışınları patternlerinde görülebilir.



Şekil 6.3. % 0, % 3, % 25 ve %30 Cu (at.) içeren kaplamaların normalize edilmiş X-ışınları difraksiyon patternlerinin karşılaştırmalı olarak gösterimi.

Kaplamalarda bakır oranının % 25 Cu ve % 30 Cu (at.) oranına çıkması ile CrN (220), (311) ve (222) düzlemlerine ait pik şiddetlerinde azalma, pik genişliklerinde ise artış gözlenmiştir. CrN (400) ve (420) düzlemlerine ait pikler ise kaybolmaktadır.

Film yapısındaki bakır miktarı arttıkça yapıda bulunan basma iç gerilmeleri de artmış ve piklerde negatif yönde kaymalar gözlenmiştir. Yalnız (200) düzlemine ait pikte yapıya % 3 Cu (at.) girmesi ile belirgin bir kayma meydana gelmemiştir. Difraksiyon piklerinde meydana gelen bu kaymalar Şekil 6.3' de görülebilir.



Şekil 6.4. % 0, % 3, % 25 ve %30 Cu (at.) içeren kaplamaların X-ışınları difraksiyon patternlerini.

Tablo 6.3.. Kübik CrN' e ait Cu-k  ışınımla elde edilmiş standart JCPDS-ICDD QM x-ışını paterni verileri.

	2 θ	şiddet	h k l
Kart No: 11-65	37,539	80	1 1 1
CrN	43,738	100	2 0 0
	63,541	80	2 2 0
	76,156	60	3 1 1
Cu-k� ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)	80,110	30	2 2 2
	96,313	30	4 0 0
<u>Kübik</u>	108,423	50	3 3 1
a= 4,140	112,580	60	4 2 0
	131,155	60	4 2 2

6.2.4. Kaplamaların Tane Boyutunun Belirlenmesi

X-ışınıları patternlerinde iterasyonla elde edilen pik genişlikleri kullanılarak (FWHM), kaplamaların en şiddetli olduğu düzlemlerdeki tane boyutları, eşitlik 6-1' de verilmiş olan Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 6.4' de kaplamalara ait ortalama tane boyutları gösterilmiştir.

Tablo 6.4. CrN-Cu nanokompozit ve CrN kaplamaların ortalama tane boyutları.

Numune	Bakır Hedefe Uygulanan Güç (W)	%Cu (at.)	Tane Boyutları (nm)		
			CrN (111)	CrN (200)	CrN (220)
CrN-Cu	500	30	11,5	10,3	8,3
CrN-Cu	300	25 $\pm$ 4	11,9	10,0	8,6
CrN-Cu	100	3 $\pm$ 1	16,2	12,9	8,0
CrN	-	-	15,0	12,7	7,7

Elde edilen sonuçlara göre yapıya % 3 Cu (at.) girmesi ile CrN düzlemlerinin tane boyutları çok fazla etkilenmemiş, 1 nm kadar artmıştır. Literatürde ise Musil, manyetik sıçratma ile ürettiği CrN-Cu kaplamalarda en büyük sertlik değerini %1 Cu oranında ve 70-90 nm tane boyutunda elde etmiştir. CrN-Cu kaplamalarda, kaplamanın bakır oranı arttıkça ortalama tane boyutu küçülmektedir[14]. Bakır oranının daha fazla olduğu kaplamalarda (%25, %30 (at.) Cu) ise CrN düzlemlerinin tane boyutunda düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşün nedeni bakırın $2\theta=43.298^\circ$ de yapıya girmesi ile pik şiddetlerinde düşüş, pik genişliklerinde ise artış gözlenmesi olabilir.

6.2.5. Kaplamaların Kalınlık Ölçümleri

Kalınlık ölçümleri sonucunda elde edilen kaplama kalınlıkları Tablo 6.5' de verilmiştir.

Tablo 6.5. CrN-Cu nanokompozit ve CrN kaplamaların kalınlık ölçümleri.

Numune	Bakır Hedefe Uygulanan Güç (W)	Kalınlık (nm)
CrN-Cu	500	1,08
CrN-Cu	300	1,49
CrN-Cu	100	1,2
CrN	-	1,07

Kaplama kalınlıkları arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır. Kaplama kalınlıkları numunelerin Taramalı Elektron Mikroskopunda yapılan incelemeler sonucunda bulunmuştur.

6.2.6. Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

Kaplamaların Ra pürüzlülük değerleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Tablo 6' da verilmiştir. Tablo 6.6' ya göre kaplama pürüzlülükleri arasında belirgin bir fark yoktur.

Tablo 6.6. CrN-Cu ve CrN kaplamaların pürüzlülük ölçümleri.

Numune	Bakır Hedefe Uygulanan Güç (W)	Pürüzlülük (μm)
CrN-Cu	500	0,216
CrN-Cu	300	0,2
CrN-Cu	100	0,21
CrN	-	0,228

Kaplamalarda yüzey pürüzlülüğünü arttıran en önemli parametre kaplama içindeki ve yüzeyindeki bakır sıvı damlacıklarının neden olduğu pürüzlülüktür. Sonuçlara göre kaplama pürüzlülük değerleri arasında belirgin bir fark yoktur.

6.2.7. Kaplamaların Sertlik Ölçümleri

Yapılan ön karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 6.7’ de gösterilmiştir.

Tablo 6.7. CrN-Cu ve CrN kaplamaların sertlik ölçüm sonuçları. E= Elastisite modülü, ν = Poisson oranı, We= Elastik geri dönüşüm Wr= plastik deformasyon

Numune	Bakır Hedefe Uygulanan Güç (W)	%Cu (at.)	Sertlik (kg/mm^2)	$E/(1-\nu^2)$ (GPa)	We %	Wr %
CrN-Cu	500	30	$2001 \pm 69,7$	$195,5 \pm 4,1$	63,62	36,38
CrN-Cu	300	25 ± 4	$2401 \pm 86,3$	$222 \pm 4,6$	77,34	22,66
CrN-Cu	100	3 ± 1	$3303 \pm 80,9$	$262,4 \pm 4$	73,81	26,19
CrN	-	-	$2894 \pm 81,4$	$254,1 \pm 4,9$	69,88	30,12

Sertlik ölçümleri 15 mN maksimum yükte Vickers uç kullanılarak yapılmıştır. Maksimum yük 60 kademedeki 0.5 saniye aralıklarla uygulanmış ve aynı şekilde azaltılmıştır. Kaplama kalınlığının 1/7’ sinden daha fazla batma derinliğine sahip ölçümler değerlendirmeye alınmamıştır.

Literatür incelemesinde, bakır içeren nanokompozit kaplamaların en yüksek sertlik değerlerine %1-2 (at.) Cu oranında ulaştığı gözlenmiştir. Musil, yaptığı çalışmada CrN-Cu nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertlik değerini %1 Cu oranında ve 70-90 nm tane boyutunda elde etmiştir[14]. Bakır içeren küçük taneli nanokompozit kaplamalar sınıfına giren Al-Cu-N sisteminde ise en yüksek sertlik değeri yaklaşık %8 (at.) bakır oranında elde edilmiştir. Bu bakır içeriğinde ortalama tane boyutu 10 nm ve maksimum sertlik değeri 47 GPa' dır[15]. Bu çalışmada elde edilen ortalama kaplama tane boyutları yaklaşık 10 nm' dir. Araştırmacılar, en yüksek sertliğin elde edildiği düşük bakır oranlarında, bakırın sadece bazı tane düzlemlerinde tanelerin büyümesini engellediği, yüksek miktardaki bakırın ise, tüm tanelerin büyümelerini daha tanelerin birleşme aşamasında engellediğini, tanelerin bakır ile çevrelendiği yoğun bir yapının meydana geldiğini düşünmektedirler.

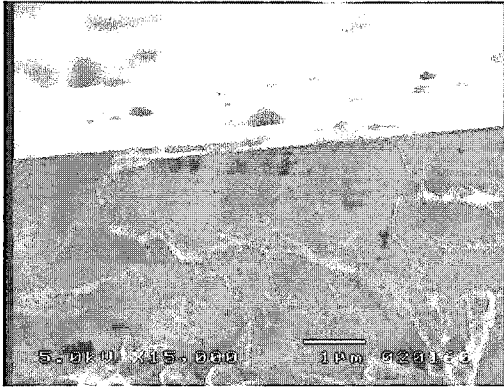
Bu çalışmada da CrN-Cu nanokompozit kaplamalarda film yapısındaki bakır oranı azaldıkça sertlikte artış gözlenmiş ve % 3 (at.) bakır oranında maksimum sertliğe ulaşılmıştır. %3 Cu (at.) içeren kaplamanın sertliği CrN kaplamanın sertliğinden daha yüksektir. Kaplama sertliğindeki artışın kaplamada bulunan basma iç gerilmelerinden olduğu düşünülmektedir. Fakat $2\theta=43,738^\circ$ açısında bulunan (200) düzlemine ait difraksiyon pikinde yapıya % 3 Cu (at.) girmesi ile belirgin bir kayma meydana gelmemiştir. Bu sonuç ilgi çekicidir ve daha sonra araştırılması gerekmektedir.

Kaplamadaki bakır oranının artması kaplama sertliğinin önce artmasına daha sonra ise bakırsız kaplamadan bile daha düşük değerlere gelmesine yol açmaktadır. Yüksek bakır içeriklerinde sertlik düşüşü ile kaplama morfolojisindeki değişiklikler arasında bağlantı mevcuttur. Kaplamalarda kolonsal yapının yok olması ile birlikte sertlikte de düşüş gözlenmiştir. Bu sonuç literatürle uyum içindedir.

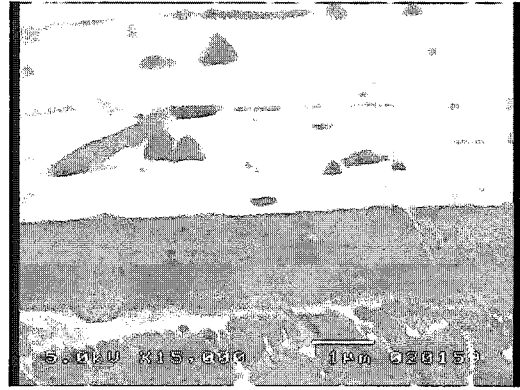
6.2.8. Kaplama Büyüme Morfolojisi Tayini

Taramalı Elektron Mikroskobu ile yapılan kırık yüzey incelemelerinde, bakır içermeyen CrN kaplamada Zone T yapısına uyan boşlukların bulunduğu tipik kolonsal yapı gözlenmiştir.

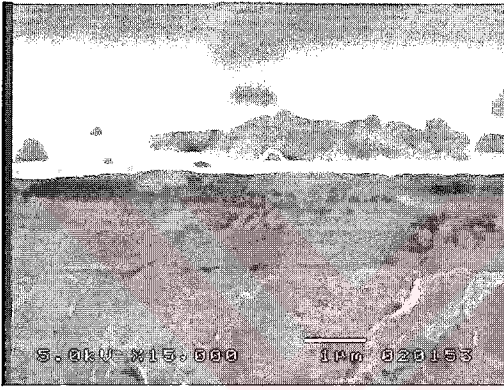
Kaplama yapısına empüritelerin veya ilave elementlerin girmesi ile zon modellerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Empürite ve ilave elementler genel olarak tane büyümesini durdurur ve yeniden çekirdeklenmeyi teşvik eder. Böylece eşeksanli taneler oluşur. Şekil 6.5' de görüldüğü üzere kaplamalardaki Cu oranı arttıkça kolonsal yapı tamamen yok olmuştur. Üretilen kaplamalardaki bakır oranı artışı tane boyutlarının küçülmesine ve tanelerin küresel biçimde büyümesine neden olmaktadır.



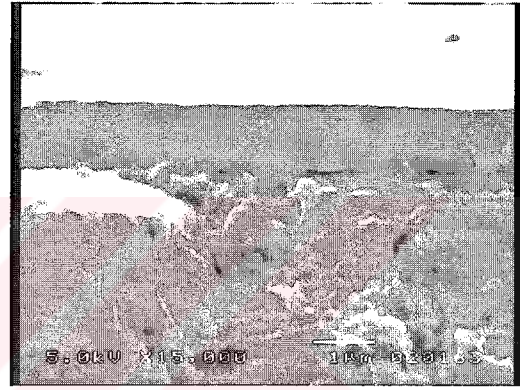
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.5. Bakır içermeyen (a), %3 (at.) Cu içeren (b), %25 (at.) Cu içeren (c) ve %30 (at.) Cu içeren (d) kaplamalara ait kırık yüzey görüntüleri.

7. SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar şu şekildedir.

1. CrN kaplamalara bakır ilavesi ile nanokompozit kaplamaların üretimi mümkündür. Literatürde daha önce manyetik sıçratma teknikleri ile CrN-Cu nanokompozit kaplamalar elde edilmiştir. Katodik ark-FBB ve manyetik sıçratma tekniklerinin bir arada kullanıldığı hibrid tekniği ile CrN-Cu nanokompozit kaplamalar elde edilmesine dair bir çalışmaya rastlanılmamıştır.
2. Katodik ark-FBB ve manyetik sıçratma tekniklerinin bir arada kullanıldığı hibrid tekniği ile sert ve yumuşak fazdan oluşan CrN-Cu nanokompozit sert kaplamalar başarı ile üretilmiştir. Bakır hedefe uygulanan güç değiştirilerek CrN-Cu kaplamalarının yapılarına farklı miktarlarda Cu girmesi sağlanmış ve kaplama yapısındaki farklı bakır içeriklerinin kaplama özelliklerine olan etkileri incelenmiştir.
3. Kaplama işlemi sırasında bakır hedefe sırasıyla 500W,300W ve 100W güç uygulanmış ve kaplama yapılarına %30, %25 ve %3 atomik bakır girmesi sağlanmıştır.
4. CrN-Cu nanokompozit kaplamalarda tercihli yönelme gözlenmemiştir. Film yapısına yüksek miktarda bakır girmesi ile (%25 Cu, %30 Cu (at.)) CrN fazına ait olan şiddeti yüksek piklerin şiddetlerinde azalma ve genişleme görülmüştür. Bu değişimler tane boyutlarının küçülmesi anlamına gelmektedir. Ayrıca kaplama yapısına yüksek miktarlarda bakır girmesine rağmen kristallografik bakır fazına rastlanılmamıştır.
5. CrN-Cu nanokompozit kaplamalarda, film yapısındaki bakır miktarı arttıkça piklerde negatif yönde kaymalar gözlenmiştir. Piklerdeki bu kaymalar basma iç gerilmelerine işarettir. Yalnız $2\theta=43,738^\circ$ açısında bulunan (200) düzlemine ait difraksiyon pikinde yapıya % 3 Cu (at.) girmesi ile belirgin bir kayma meydana gelmemiştir. Bu sonuç ilgi çekicidir.
6. Bakırın bulunmadığı CrN sisteminde (200) tanelerinin boyutları 12 nm' dir. Sisteme yüksek miktarda bakır girmesi ile (200) tane boyutları 10 nm' ye düşmektedir. Ancak, film yapısına % 3 Cu (at.) girmesi ile tane boyutlarında küçülme görülmemiştir. % 3 Cu (at.) seviyesinde (200) tanelerinin boyutları yaklaşık 13 nm' dir.

7. CrN-Cu nanokompozit kaplamalarda en büyük sertlik değeri % 3 Cu (at.) içeriğinde elde edilmiştir. CrN-Cu kaplamalarda maksimum sertlik 3303 kg/mm²’ dir. Elde edilen bu sertlik değeri bakır içermeyen CrN kaplamasına göre yüksektir. % 3 atomik bakır içeriğinde tane boyutları CrN (111) düzleminde 16 nm, (200) düzleminde 13 nm (220) düzleminde ise 8 nm dir. Kaplama yapısındaki bakır miktarı arttıkça sertlikte azalma meydana gelmiştir.
8. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan kırık yüzey incelemelerinde, bakır içermeyen CrN kaplamanın ZONE T yapısına uyan kolonsal yapıda olduğu gözlenmiştir. CrN-Cu kaplamalarda bakırın yapıya girmesi ile oluşan yüzey morfolojisi değişmiş ve yapı daha yoğun hale gelerek kolonsal yapı yok olmuştur.



KAYNAKLAR

- [1] Tricoteaux, A., Jouan, P.Y., Guerin, J.D., Martinez, J., 2003. Fretting Wear Properties of CrN and Cr₂N Coatings, *Surf. And Coat. Technol.*, **174-175**, 440-443.
- [2] Chen, H., Wu, P.Q., Stals L.M., 2002. Comparison of Fretting Wear of Cr-rich CrN and TiN coatings in Air of Different Relative Humidities, *Wear*, **253**, 527-532.
- [3] Musil, J., Leipner, I., Kolega, M., 1999. Nanocrystalline and Nanocomposite CrCu and CrCu-N Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Surf. And Coat. Technol.*, **115**, 32-37.
- [4] Öztürk, A., 2003. Manyetik Sıçratma Tekniği ile Üretilmiş Mo₂N ve Nanokompozit MoN-Cu Kaplamaların Kazımalı Aşınma Davranışlarının Karşılaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Yargan, A.M., 1999. CrN ve CrN+Cr₂N Tek Katlı ve Çok Katlı Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] Öncel, S., 2002. Katodik Ark FBB Yöntemi ile Dekoratif Amaçlı Cr-o-N Kaplamaların Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] Zhang, S., Sun, D., 2003. Recent Advences of Superhard Nanocomposite Coatings: a review, *Surf. And Coat. Technol.*, **167**, 113/119.
- [8] Musil, J., 2000. Hard and Superhard Nanocomposite Coatings, *Surf. and Coat. Technol.*, **125**, 322-330.
- [9] Musil, J., Vlcek, J., 2001. Magnetron Sputtering of Hard Nanocomposite Coatings and Their Properties, *Surf. And Coat. Technol.*, **142-144**, 557-566.
- [10] Zhang, S., Sun, D., Fu, Y., Du, H., 2002. Recent Advances of Superhard Nanocomposite Coatings: a review, *Surf. And Coat. Technol.*, **167**, 113-119.
- [11] Musil, J., Vlcek, J., 1999. Magnetron Sputtering of Alloy and Alloy-Based Films, *Thin Solid Films.*, **342-344**, 47-50.
- [12] Musil, J., Vlcek, J., 1998. Magnetron Sputtering of Films with Controlled Texture and Grain Size, *Materials Chemistry and Physics.*, **54**, 116-122.

- [13] Musil, J., Zeman, P., 1999. Structure and Microhardness of Magnetron Sputtered ZrCu and ZrCu-N Films, *Vacuum*, **52**, 269-275.
- [14] Eryilmaz, O.L., 2001. Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Nanokompozit MoN-Cu Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] Veprek, S., 2000. Ultra Hard Nanocomposite Coatings with Hardness of 80 to 105 GPa, *Int. Conf. On Trends and App. Of Thin Films, TAFT 2000*, Nancy France, Societe Francaise du Vide, Paris March, **2000**, 185-195
- [16] Veprek, S., Nederhofer A., Moto, K., Bolom, T., Mannling H.D., Nesladek, P., Dollinger, G., Bergmaier, A., 2000. Composition, Nanostructure and Origin of the Ultrahardness in nc-TiN/ a-Si₃N₄/ a- and nc-TiSi₂ Nanocomposites with Hv= 80 to $\geq$ 105 GPa, *Surf. And Coat. Technol.*, **133-134**, 152-159.
- [17] Zeman, P., Cerstvy, R., Mayrhofer, P.H., Mitterer, C., Musil, J., 2000. Structure and Properties of Hard and Superhard Zr-Cu-N Nanocomposite Coatings, *Materials Sci. And Eng.*, **A289**, 189-197.
- [18] Musil, J., Zeman, P., Hruby, H., Mayrhofer, P.H., 1999. ZrN/Cu Nanocomposite Film- A Novel Superhard Material, *Surf. And Coat. Technol.*, **120-121**, 179-183.
- [19] Patscheider, J., Zehnder, T., Diserens, M., 2001. Structure-Performance Relations in Nanocomposite Coatings, *Surf. And Coat. Technol.*, **146-147**, 201-208.
- [20] Musil, J., Hruby, H., Zeman, P., Zeman, H., Cerstvy, R., Mayrhofer, P.H., Mitterer, C., 2001. Hard and Superhard Nanocomposite Al-Cu-N Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Surf. And Coat. Technol.*, **115**, 32-37.
- [21] Musil, J., Vlcek J., 2001. Magnetron Sputtering of Hard Nanocomposite Coatings and Their Properties, *Surf. And Coat. Technol.*, **142-144**, 557-566.
- [22] Barna, P.B., Adamik, M., 1998. Fundamental Structure Forming Phenomena of Polycrystalline Films and the Structure Zone Models, *Thin Solid Films*, **317**, 27-33.
- [23] Han, Z., Tian, J., Lai, Q., Yu, X., Li, G., 2003. Effect of N₂ Partial Pressure on the Microstructure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered CrN_x Films, *Surf. And Coat. Technol.*, **162**, 189-193.
- [24] Ichimura, H., Ando, I., 2001. Mechanical Properties of Arc-Evaporated CrN Coatings: Part 1- Nanoindentation Hardness and Elastic Modulus, *Surf. And Coat. Technol.*, **145**, 88-93.
- [25] Oden, M., Almer, J., Hakansson, G., Olsson, M., 2000. Microstructure-Property Relationships in Arc-Evaporated CrN Coatings, *Thin Solid Films*, **377-378**, 407-412.
- [26] Wei, G., Rar, A., Barnard J.A., 2001. Composition, Structure and Nanomechanical Of DC-sputtered CrN_x (0 $\leq$ x $\leq$ 1) Thin Films, *Thin Solid Films*, **398-399**, 460-464.

- [27] **Subramanian, C., Strafford, T.P., Wilks, T.P., Ward, L.P.**, 1996. On the Design of Coating Systems: Metallurgical and Other Considerations, *Journal of Materials Processing Technology*, **56**, 385-397
- [28] **Rebholz, C., Ziegele, H., Leyland, A., Matthews, A.**, 1999. Structure, Mechanical and Tribological Properties of Nitrogen-Containing Chromium Coatings Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, *Surf. And Coat. Technol.*, **115**, 222-229.
- [29] **Gautier, C., Machet, J.**, 1997. Study of The Growth Mechanism of Chromium Nitride Films Deposited by Vacuum Arc Evaporation, *thin Solid Films*, **295**, 43-52.
- [30] **Baker, M.A., Kench P.J., Leyland, A.**, 2003. The Nanostructure and Mechanical Properties of PVD CrCu(N) Coatings, *Surf. And Coat. Technol.*, **162**, 222-227.
- [31] **Myung, S.H., Han, J.G., Lee, M.H.**, 2003. Microstructure and Mechanical Properties of Cu Doped TiN Superhard Nanocomposite Coatings, *Surf. And Coat. Technol.*, **163-164**, 591-596.



ÖZGEÇMİŞ

Erhan ÖZER, 01.05.1978 yılında Kayseri' de doğdu. İstanbul Bahçelievler Lisesinden mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliğine girdi. Lisans programını 2000 yılında tamamladıktan sonra aynı yıl, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalı, Malzeme Programında yüksek lisans yapmaya hak kazandı.

