

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ARK-FBB YÖNTENİYLE ÜRETİLEN ULTRA-SERT
NANOKOMPOZİT TiAISİN FİLMLERİN
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Fatih A. SOYDAN

Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

EYLÜL 2006

**ARK-FBB YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN ULTRA-SERT
NANOKOMPOZİT TiAISIN FİLMLERİM
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Fatih A. SOYDAN
(506031109)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Eylül 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Eylül 2006**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN
Diğer Jüri Üyeleri Y. Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI (İ.T.Ü)
Prof.Dr. Memet KOZ (M.Ü.)**

EYLÜL 2006

ÖNSÖZ

Lisans, yüksek lisans ve tez çalışmam süresince büyük bir sabırla bana yol gösteren, öneri ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca yardımını esirgemeyen ve bilgileriyle beni aydınlatan Yard. Doç. M. Kürşat KAZMANLI'ya teşekkür ederim.

Ayrıca tüm tezim boyunca bana tecrübelerini aktaran ve yardımcı olan Araş. Gör. K. Vefa EZİRMİK'e teşekkür ederim.

Tez süresince bana her türlü maddi ve manevi imkânları sağlayan, çalışmamda yardımcı olan başta R. Yüksel YENİGÜN olmak üzere tüm TİTANİT çalışanlarına ve desteğini benden esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak benim üzerimde sonsuz emekleri olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, gösterdikleri sabır ve özveriyle bugünlere gelmemi sağlayan aileme en içten sevgi ve saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

Eylül 2006

Met. Müh. Fatih A. SOYDAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (FBB) METODU	3
2.1. Termal Buharlaştırma	4
2.2. Sıçratma Yöntemi	4
2.3. Ark Buhar Biriktirme	5
2.3.1. Ark Çeşitleri	6
2.3.1.1. Vakum Arkları	6
2.3.1.2. Gaz Arkı	6
2.3.1.3. Anodik Ark	7
2.3.1.4. Katodik Ark	8
2.3.1.5. Erimiş Damlacıklar (Mikro Partiküller - Dropletler)	9
2.3.2. Ark Kaynağı Grupları	9
2.3.2.1. Katodik Ark Kaynakları	9
2.3.2.2. Anodik Ark Kaynakları	11
2.4. İyon Kaplama	12
3. ULTRA SERT NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR	13
3.1. Süperlatis Kaplamalar	14
3.2. Nanokompozit Kaplamalar	15
3.2.1. Nanokompozit Kaplamaların Yapısı	15
3.2.2. Hall-Petch Etkisi	16
3.2.3. Nanokompozit Kaplamaların Sınıflandırılması	17
3.2.4. Nanokompozit Kaplamaların Mekanik Özellikleri	18
3.3. Ultra-Sert Nanokompozit TiAlSiN Kaplamalar	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23

4.1. Numune Hazırlama	23
4.2. Kaplama Prosesi	23
4.3. Kaplama Karakterizasyonu	24
4.3.1. Yüzey Pürüzlülüğü	24
4.3.2. Kaplama Kalınlığı	25
4.3.3. Kaplama Sertliği	25
4.3.4. Kaplamaların Elastik Özellikleri	25
4.3.5. Kaplama Kompozisyonu	26
4.3.6. Faz Analizi	26
4.3.7. Kaplamaların Tane Boyutu Hesapları	26
4.3.8. Aşınma Deneyi	26
5. DENEY SONUÇLARI	28
5.1. Yüzey Pürüzlülüğü	28
5.2. Kaplama Kalınlığı	28
5.3. Kaplama Sertliği	28
5.4. Kaplamaların Elastik Özellikleri	28
5.5. Kaplama Kompozisyonu	29
5.6. Faz Analizi	29
5.7. Kaplamaların Tane Boyutları	31
5.8. Aşınma Deneyi	31
6. KARAKTERİZASYON SONUÇLARI VE İRDELEME	36
6.1. Kaplamaların Kimyasal Kompozisyon Analizleri	36
6.2. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülük ve Sertlik Analizleri	37
6.3. Kaplamaların Elastik Özelliklerinin Analizi	39
6.4. Kaplamaların Faz Analizleri	40
6.5. Kaplamaların Tane Boyutu Analizleri	42
6.6. Kaplamaların Aşınma Özellikleri	42
6.6.1. Alümina Top ve 2N Yük Altında Yapılan Aşınma Deneyleri Sonuçları	44
6.6.2. Alümina Top ve 5N Yük Altında Yapılan Aşınma Deneyleri Sonuçları	46
6.6.3. 440C Paslanmaz Çelik Top ve 2N Yük Altında Yapılan Aşınma Deneyleri Sonuçları	49
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	54
EKLER	57

KISALTMALAR

FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
YHÇ	: Yüksek Hız Çeliği
Bias	: Negatif Voltaj
DC	: Doğru Akım
nc-	: nano-kristalin
a-	: amorf
HRTEM	: High Resulation Transition Electron Microscope
FWHM	: Full Width at Half Maximum
IBAD	: Ion Beam Assisted Deposition
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Bazı sert nano kompozit kaplamaların mekanik özellikleri....	19
Tablo 4.1. TiAlSiN Kaplama Parametreleri.....	24
Tablo 4.2. Calotest Parametreleri.....	25
Tablo 4.3. Ultra-mikro Sertlik Parametreleri.....	25
Tablo 4.4. Aşınma deneyi parametreleri.....	27
Tablo 5.1 TiAlSiN kaplamaların yüzey pürüzlülükleri (Ra).....	28
Tablo 5.2. TiAlSiN kaplamaların kalınlıkları.....	28
Tablo 5.3. TiAlSiN kaplamaların sertlikleri.....	28
Tablo 5.4. TiAlSiN filmlerin elastik toparlanma oranları ($W_e\%$).....	29
Tablo 5.5. TiAlSiN Kaplamaların azot dahil ve hariç olmak üzere atomik ve ağırlıksal kompozisyonları. Ti/(Al+Si) oranları.....	29
Tablo 5.6. TiAlSiN filmlerdeki tane boyutları.....	31
Tablo 5.7. Aşınma deneyi sonucu elde edilen sürtünme katsayıları (F_s)..	32
Tablo 5.8. Alümina top, 2N yük altındaki aşınma deneyi sonucu hesaplanan numune ve toplardaki aşınma hacimleri.....	34
Tablo 5.9. Alümina top, 5N yük altındaki aşınma deneyi sonucu hesaplanan numune ve toplardaki aşınma hacimleri.....	34
Tablo 5.10. 440C top, 2N yük altındaki aşınma deneyi sonucu hesaplanan numune ve toplardaki aşınma hacimleri.....	35

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. FBB teknikleri.....	4
Şekil 2.2. Vakum Arkı.....	6
Şekil 2.3. Gümüş ve berilyumun anodik ark metoduyla biriktirilmesi.....	7
Şekil 2.4. Rasgele katodik ark kaynağı ve katot yüzeyinde arkın hareketi.....	10
Şekil 2.5. Kontrollü katodik ark kaynağı.....	10
Şekil 2.6. Plasma-duct (Plazma-Filtreleme) kullanarak arkın filtrelenmesi.....	11
Şekil 2.7. Anodik ark kaynakları.....	12
Şekil 3.1. Tane boyutunun malzemenin sertliğine etkisi (Hall-Petch ilişkisi).....	16
Şekil 3.2. Farklı nano kompozit kaplamalara ait $H/E/(1-\nu^2)$ grafiği.....	20
Şekil 3.3. Farklı nano kompozit kaplamaların Sertlik/Elastik toparlanma.....	20
Şekil 3.4. Malzemelerin plastik deformasyona karşı direncini belirten H^3/E^2 oranının sertliğe göre değişimi grafiği.....	20
Şekil 5.1. TiAlSiN kaplamalı numunelerin x-ışınları paternleri.....	31
Şekil 5.2. Alümina Top, 5N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki ve toplardaki aşınma görüntüleri.....	33
Şekil 6.1. a) TiAlSiN kaplamaların kompozisyonları, b) Ti/Al+Si oranları.....	36
Şekil 6.2. Buharlaştırıcı akımlarının ve bias voltajının sabit olduğu D3 ve D4 nolu kaplamalardaki basıncın kompozisyona etkisi.....	37
Şekil 6.3. Yüzey pürüzlülüğünün (Ra) Al+Si kompozisyonuyla değişimi.....	38
Şekil 6.4. Basıncın sabit olduğunda Al:Si katot akımının TiAlSiN kaplamanın yüzey pürüzlülüğüne etkisi.....	38
Şekil 6.5. Si oranının TiAlSiN kaplama sertliğine etkisi.....	39
Şekil 6.6. TiAlSiN kaplamalardaki elastik toparlanma oranının (We%) Al ve Si kompozisyonuyla değişimi.....	40
Şekil 6.7. TiAlSiN kaplamaların x-ışınları difraksiyon paternleri.....	41
Şekil 6.8. TiAlSiN kaplamalardaki tane boyutuna Si oranının etkisi...	42
Şekil 6.9. Aşınma deneyinde önce taramalı elektron mikroskopuyla alınan kaplamaların yüzey görüntüleri.....	43

Şekil 6.10.	TiAlSiN kaplamalardaki Al+Si oranının sürtünme katsayısına (F_s) etkisi.....	44
Şekil 6.11.	TiAlSiN kaplamalara alümina top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayılarının TiN ve TiAlN kaplamayla karşılaştırılması...	45
Şekil 6.12.	Alümina top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN kaplamadaki aşınma hacminin Al+Si oranıyla değişimi, b) alümina toptaki aşınma hacminin Al+Si oranıyla değişimi.....	45
Şekil 6.13.	Alümina top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki aşınma hacimleri, b) toplardaki aşınma hacmi.....	46
Şekil 6.14.	TiAlSiN kaplamaların sürtünme katsayılarının (F_s) Al+Si oranıyla değişimi.....	47
Şekil 6.15.	Top, 5N yük altında yapılan deneyler sonucu TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamaların sürtünme katsayıları.....	47
Şekil 6.16.	Alümina top, 5N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN kaplamalardaki aşınma hacimleri, b) toplardaki aşınma hacimleri.....	48
Şekil 6.17.	Alümina top, 5N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki aşınma hacimleri, b) toplardaki aşınma hacmi.....	49
Şekil 6.18.	440C paslanmaz top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN kaplamaların sürtünme katsayılarının (F_s) Al ve Si oranıyla etkileşimi.....	50
Şekil 6.19.	440C paslanmaz top, 2n yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamaların sürtünme katsayıları.....	50
Şekil 6.20.	440C paslanmaz çelik top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN kaplamalardaki aşınma hacimleri, b) toplardaki aşınma hacimleri.....	51
Şekil 6.21.	440C top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki aşınma hacimleri, b) toplardaki aşınma hacmi.....	52
Şekil A.1.	Alümina Top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki ve toplardaki aşınma görüntüleri.....	58
Şekil A.2.	Alümina Top, 5N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki ve toplardaki aşınma görüntüleri.....	59
Şekil A.3.	440C paslanmaz çelik top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki ve toplardaki aşınma görüntüleri.....	61

SEMBOL LİSTESİ

E	: Young Modülü
W_e	: Elastik Toparlanma
L	: Yük
H	: Sertlik
P_y	: Deformasyon için gerekli minimum yük
λ	: Süper latis oluşum periyodu
R_a	: Aritmetik ortalama pürüzlülük değeri
V_n	: Kaplamadaki aşınma hacmi
V_t	: Toplardaki aşınma hacmi
R	: Topun yarıçapı
r	: toptaki aşınma çapı
D	: Kaplamadaki aşınma izinin yarıçapı
W	: Kaplamadaki aşınma izinin genişliği

ARK-FBB YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN ULTRA-SERT NANOKOMPOZİT TİALSİN KALAMALARIN KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Aşınmaya dayanıklı sert kaplamalar 30 yıldan uzun zamandır malzemelerin yüzeylerindeki aşınma direncini arttırmak amacıyla uygulanmaktadır. Ancak endüstride kullanımı 1980'li yılların başında olmuştur. İlk uygulanan kaplamalar TiN, TiC, ZrN gibi geçiş elementlerinin nitrür ve karbürleriydi. Daha sonraları gelişen teknolojiyle daha iyi mekanik özelliklere sahip kaplamalara ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle dahi iyi özelliklere sahip TiAlN, TiCN gibi kaplamalar uygulanmaya başlamıştır.

Ancak üretim teknolojilerinin gelişmesi, maliyetlerin düşürülmesi, seri ve hızlı üretim ihtiyacının artması nedeniyle aşınmaya dayanımı daha yüksek, çok sert, oksidasyon sıcaklığı yüksek kaplamalara ihtiyaç duyulmuş ve öncelikle süper-latis ve kaplama içerisindeki kompozisyonu değişken TiN/VN, TiN/NbN, ZrN/CN_x gibi sert kaplamalar uygulamaya geçmiştir. Günümüzdeki en son yaklaşım kaplamayı oluşturan tanelerin çok düşük seviyelere indirildiği nanokompozit ultra sert kaplama teknolojisidir. Sert kaplamalar sertliği 40 GPa'ın altında; ultra sert kaplamalar ise sertliği 40 GPa'ın üzerindeki kaplamalardır. İki farklı şekilde nanokompozit kaplama yapma tekniği vardır. İlki nano boyutlardaki kristalin faz veya fazların amorf yapı içerisinde gömülü olduğu (nc-TiN/a-S₃N₄) kaplamalardır. Diğeri ise iki ya da daha fazla nano kristalin fazın bulunduğu (nc-TiN/nc-BN) kaplamalardır.

Nanokompozit TiAlSiN kaplama tribolojik uygulamalarda kullanılmaya başlayan yeni bir kaplama sistemidir. Kaplama nano boyuttaki kristalin (TiAl)N fazının amorf S₃N₄ yapısı içersine gömülmesiyle (nc-TiAlN/a-S₃N₄) oluşmaktadır.

Bu çalışmada ultra sert nanokompozit TiAlSiN kaplamanın farklı parametrelerde katodik ark fiziksel buhar biriktirme (Ark-FBB) tekniğiyle üretilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Katot malzemesi olarak %30 Si alaşımında Al:Si alaşımı katot ve saf Ti katot kullanılmıştır. Taban malzemesi olarak YHÇ kullanılmıştır. . Kaplama karakterizasyonu için kaplama sertliği, yüzey pürüzlülüğü, kalınlığı, elastik özellikleri, , kaplama kompozisyonu, içerdiği fazlar ve aşınma dayanımı gibi mekanik ve kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Aynı zamanda bu özelliklere kaplamadaki Al ve Si oranının etkileri incelenmiştir.

CHARACTERIZATION OF SUPER HARD NANOCOMPOSITE TiAlSiN COATINGS DEPOSITED BY ARC-PVD PROCESS

SUMMARY

Wear resistance and hard coatings have been applying over 30 years in order to modify surface of materials. However, the use of hard coatings has begun in early 1980's. The first coatings were transition metal nitrides and carbides, such as TiN, TiC and ZrN. As a result of the development in the production technologies coatings which have better mechanical properties were needed. Thus coatings, such as TiAlN and TiCN, which have enhanced properties was begun using in industry.

Nevertheless with the development of production technology, decrease in the costs, increase in the fast mass production, coatings whose wear resistance is much more better, more hard and high oxidation temperature were needed. Firstly super-lattice and gradient coatings (TiN/VN, TiN/NbN, ZrN/CN_x) were used. At the present time the latest technology in the coating industry is the nano composite coatings where the grains of the coating are in the nano scale. If the hardness of the coatings is less than 40 GPa these coatings are called hard coatings; if the hardness of the coatings is more than 40 GPa these coatings are called super hard coatings. There are two ways in order to deposit nano composite. First one is the formation of one or more nano crystalline phase embedded in an amorphous structure (nc-TiN/a-Si₃N₄) and the other one is the formation of two or more nano crystalline phases together (nc-TiN/nc-BN).

Nano composite super hard TiAlSiN coatings is the latest technology being applied in the industry. This coating is formed by nano crystalline (TiAl)N phase embedded in an amorphous Si₃N₄ structure (nc-TiAlN/a-Si₃N₄).

The aim of this study is the production and characterization of super hard, nano composite TiAlSiN coatings in different parameters by cathodic arc physical vapor deposition (Arc-PVD) technique. As cathode materials one Al:Si alloy with 30% Si and one Ti cathode were used. The coatings were deposited onto HSS substrates. Coatings' hardness, thickness, surface roughness, elastic properties, composition analysis, phase analysis and wear strength analysis were measured in order to determine the coatings' properties.

1. GİRİŞ

Aşınmaya dayanıklı, sert kaplamalar uzun yıllardır araştırma konusudur olmuştur. Yaygın olarak kullanılan ilk proses Kimyasal Buhar Biriktirme (KMB) yöntemidir. KMB yönteminin en büyük dezavantajları proses sıcaklığının 1200⁰C olması ve atıklarının zehirli olmasıdır. Dolayısıyla ısıtım işlem görmüş çelik malzemelerin kaplanması problemler yaşanmaktadır. Daha sonra yaygın olarak nispeten daha düşük sıcaklıklarda çalışılabilen (~400-450⁰C) Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemi kullanılmıştır. Endüstriye kaplamaların sunulması 1980'li yılların başlarında olmuştur ve ilk kaplamalar TiN, TiC, ZrN gibi geçiş metallerinin nitrür ve karbürleridir [1].

Teknolojini ilerlemesi, özellikle CNC tezgâhların yaygın olarak kullanılması yüksek devirlerde çalışabilecek, aşınma dayanımı yüksek kaplamalara ihtiyaç duyulmuştur. İlk geliştirilen kaplamalar ise TiAlN ve TiCN'dir. Ancak üretim teknolojilerinin hızla ilerlemesi, maliyetlerin azalması ve seri üretimin hızlanması nedeniyle mekanik özellikleri çok daha iyi kaplamalara ihtiyaç duyulmuştur. Bu yönde geliştirilen ilk kaplamalar süper latis ve kompozisyonuna kalınlıkla değişen kaplamalardır. Bu kaplamaların en önemli özelliklerinden birisi ultra sert olmasıdır. Sertliği 40 Gpa'dan düşük olan kaplamalara sert kaplamalar; sertliği 40 Gpa'dan büyük olan kaplamalara ise ultra sert kaplamalar denir [2].

Son yıllarda kaplamanın tanelerini nano boyutlarda oluşturarak yapılan ultra sert nano kompozit kaplamalara yönelme vardır. Nano kompozit kaplama iki yolla yapılabilir. Bunlardan ilki nano-kristalin faz ya da fazların amorf faz içinde gömülmesiyle oluşan (nc-TiN/a-S₃N₄ gibi) kaplamalar [3]; diğeri ise iki ya da daha fazla nano kristalden oluşan (nc-TiN/nc-BN gibi) kaplamalardır [4].

Nano kompozit kaplamalar çok farklı yöntemlerle oluşturulabilir. Bunlardan bazıları manyetik sıçrama, katodik ark FBB, kimyasal buhar biriktirme, iyon demeti destekli kaplamadır [5].

Günümüzde kullanılan kaplamalardan aşınma dayanımı daha yüksek, çok daha sert kaplamalara ihtiyaç duyulmuştur. Literatür çalışmaları sonrası istenilen bu özellikleri karşılayan kaplamalar konusunda ultra-sert nanokompozit kaplamalar doğrultusunda çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Ultra-sert nanokompozit TiAlSiN kaplamalar üzerinde çalışmalar yoğunlaşmaya başlamıştır. Bu kaplamanın en önemli özelliği yüksek sertliği (≈ 6000 HV) ve aşınma dayanımıdır. Literatür çalışmalarında TiAlSiN kaplamaların mikro yapısal özellikleri, sertlikleri, elastisite özellikleri ve ultra-sertliğin sağlanması yönünde optimum kaplama kompozisyonu hakkında çalışmalar vardır. Ancak tüm bu konular ayrı ayrı çalışılmış ve TiAlSiN kaplamaların aşınma dayanımları ve aşınma dayanımı alüminyum ve silisyum içeriği hakkında çalışmalara rastlanamamıştır. Bu çalışmada ultra-sert nanokompozit TiAlSiN kaplamaların katodik ark fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemiyle üretilmesi ve aşınma dayanımı başta olarak genel karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Katot malzemesi olarak %30 Si alaşımında Al:Si alaşımı ve saf Ti katot kullanılmıştır. Kaplamalar YHÇ taban malzeme üzerine uygulanmıştır. Kaplamanın karakterize etmek amacıyla çeşitli deneyleri yapılmıştır. Bunlar kaplama sertliği, yüzey pürüzlülüğü, kalınlığı, kaplama kompozisyonu, faz analizleri, elastik özellikleri, morfolojisi ve aşınma dayanımı gibi mekanik ve kimyasal özellikleri gibi kapsamlı karakterizasyon çalışmalarıdır.

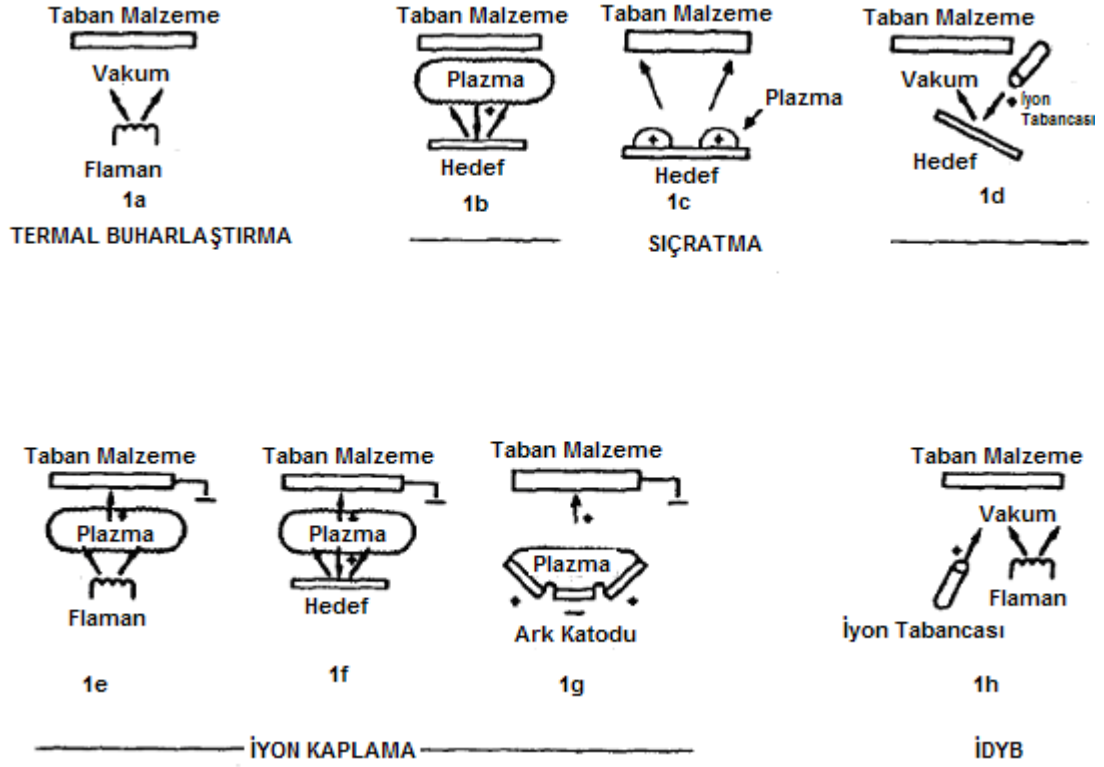
2. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (FBB) METODU

Kısaca fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemi vakum altında katı ya da sıvı haldeki malzemelerin buharlaştırılarak plazma atomlar ya da moleküller halinde taban malzeme üzerine yoğunlaştırılması olarak tanımlanabilir. FBB yöntemiyle yapılan filmlerin kalınlığı birkaç nanometre ile birkaç mikron arası olabilmekle beraber çok katlı ya da tabaka içinde değişen kompozisyonlarda da olabilir. Kaplanan taban malzemesi olarak çeşitli boyularda farklı malzemeler kullanılabilir. Genelde FBB prosesinde biriktirme hızı 1-10 nm/saniye'dir [6].

FBB yöntemiyle elementler ya da alaşımlar hatta reaktif biriktirme prosesiyle bileşikler dahi kaplanabilir. Reaktif biriktirme prosesinde buharlaştırılan malzeme gaz atmosferinde çeşitli gazlarla reaksiyona girerek (örnek olarak TiN) taban malzeme üzerine oluşan bileşik biriktirilir.

Dört farklı FBB metodundan söz edebiliriz (Şekil 2.1) [6] :

- 1- Termal buharlaştırma
- 2- Sıçratma
- 3- İyon kaplama
- 4- Ark Buhar Biriktirme



Şekil 2.1 FBB teknikleri : (1a) termal buharlaştırma, (1b, 1c) plazma ortamında sıçratma, (1d) vakum altında sıçratma, (1e) vakum ortamında termal buharlaştırma kaynağıyla iyon kaplama, (1f) sıçratma kaynağıyla iyon kaplama, (1g) ark buharlaştırıcı kaynağıyla iyon kaplama, (1h) İyon tabancası ve termal buharlaştırma kaynağıyla İyon Demeti Destekli Biriktirme (İDDB) [6].

2.1. Termal Buharlaştırma

Bu yöntemde vakum altında termal bir kaynaktan buharlaştırılan malzeme taban malzeme üzerine biriktirilir. Buharlaştıran metal termal buharlaştırma kaynağının önündeki malzemelere kaplanır (line-of-sight). Genelde kaplama işlemi 10^{-5} ile 10^{-9} Torr basınç arasında yapılır. Diğer metotlarla karşılaştırıldığında buharlaşma hızı daha yüksektir. Malzemelerin buharlaştırılması genellikle tungsten teller ya da yüksek enerji elektron demeti ısıtma kaynağıyla yapılır [6].

Termal buharlaştırma yöntemiyle dekoratif kaplamalar, ayna kaplama, korozyon direnci sağlayan kaplamalar, aşınma direnci sağlayan kaplamalar yapılabilir.

2.2. Sıçratma Yöntemi

Sıçratma yöntemi hedef malzemeye fiziksel sıçratma uygulanarak buharlaştırılmasıdır. Fiziksel sıçratma atomik boyutta yüksek enerjiye sahip bombardıman partiküllerinin (genelde plazma tarafından hızlandırılan inert gaz

iyonları) hedef malzeme üzerine çarparak momentum transferiyle malzemeyi yüzeyden fırlatan termal olmayan buharlaştırmadır. Hedeften kopan atom kaplanacak parça yüzeyine doğru yönlenir ve birikmeye başlar [1]. Taban malzeme ve hedef malzeme arası mesafe termal buharlaştırma yöntemiyle karşılaştırıldığında daha kısadır. Hedef malzemeyi sıçratmak için iyon tabancası da kullanılabilir. Hedef malzeme saf element, alaşım, bileşik ya da karışım olabilir. Yöntemle saf elementler ya da bileşikler kaplanabildiği gibi plazma içersinde reaktif gazlarla bileşik oluşturarak moleküller de taban malzeme üzerine biriktirilebilir (TiN, ZrN).

Genellikle hedefi bombardıman etmek için Ar gazı kullanılır. Proseste uygulanan manyetik ve elektrik alanlar hedef malzemeden çıkan elektronların karmaşık bir yolda ilerlemesini sağlar böylece argon gazının iyonizasyon hızı artmış olur.

Sıçratma yöntemi ile manyetik filmler, yansıtıcı filmler, yarı-iletken filmler, dekoratif kaplamalar, aşınma ve korozyon dayanımı sağlayan kaplamalar yapılabilir [6].

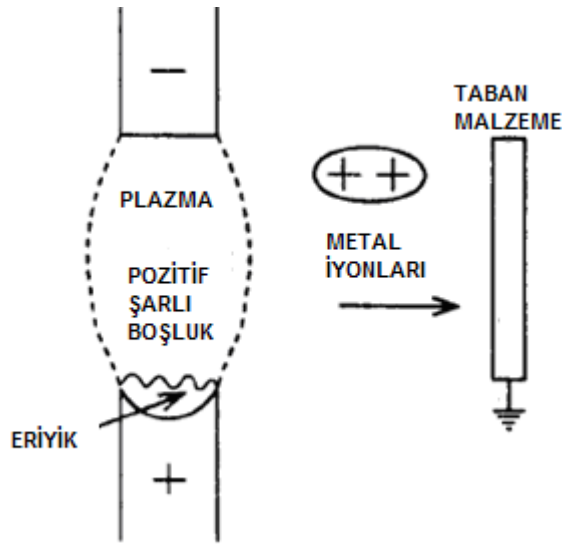
2.3. Ark Buhar Biriktirme

Ark buhar biriktirme yönteminde katodik elektrota (katodik ark) ya da anodik elektrota (anodik ark) yüksek akım, düşük voltaj ark uygulanarak buharlaştırılmasıdır. Uygulanan ark voltajının buharın iyonizasyon potansiyeline yakın olması yeterlidir. Katottaki iyon bombardımanı ya da anottaki elektron bombardımanı elektrotları ısıtır. Katot yüzeyindeki malzemelerin büyük bir kısmı buharlaşır ancak küçük bir orandaki malzeme ise erimiş damlacıklar olarak yüzeyden çıkar. Buharlaşan malzemenin iyonizasyon derecesi yüksektir ve genelde taban malzeme bias uygulanarak iyonların taban malzeme yüzeyine hızlandırılması sağlanır. Ark yüksek vakum altında birbirine çok yakın konumlandırılmış elektrotlardan birinin buharlaşmasıyla (vakum ark) ya da düşük veya yüksek basınç altında gaz atmosferinde elektrotların arasında oluşturulabilir (gaz ark). Yüksek basınç arkları FBB yönteminde kullanılmamaktadır ancak plazma sprey kaplama, ark kaynağı gibi yöntemlerde kullanılmaktadır [6].

2.3.1. Ark Çeşitleri

2.3.1.1. Vakum Arkları

Düşük basınçtaki ark buharlaştırmasında vakum ortamında elektrotlar arasından yüksek akım yoğunluğu, düşük voltaj elektrik akımı geçirilerek elektrotlardan biri buharlaştırılır. Buharlaştıran malzemeler iki elektrot arasında plazma oluşturur (Şekil 2.2). Arkı başlatmak için genelde elektrotlar birbirini değdirilir ve bırakılır. Katot üzerinde akım yoğunluğu 10^4 - 10^6 A/cm² olan ark spotu oluşur. Bu akım yoğunluğuyla oluşan ark katot yüzeyindeki malzemeyi eriterek buharlaştırır ve yüzeyden atar [6].



Şekil 2.2 Vakum Arkı [6]

2.3.1.2. Gaz Arkı

Gaz arkı oluşması için basıncın birkaç mTorr ile atmosferik basınç arasında olması gerekebilir. Film biriktirmek için gaz arkı kullanılırken gaz basıncının buharlaştıran malzemenin gaz fazının çekirdeklenmesini önlemesi ve iyonların plazmadan hızlandırılmasına izin vermesi için düşük olmalıdır. Gaz arkında gaz atomları ve hatta elektrottan çıkan atomlar iyonize olarak deşarjı destekler.

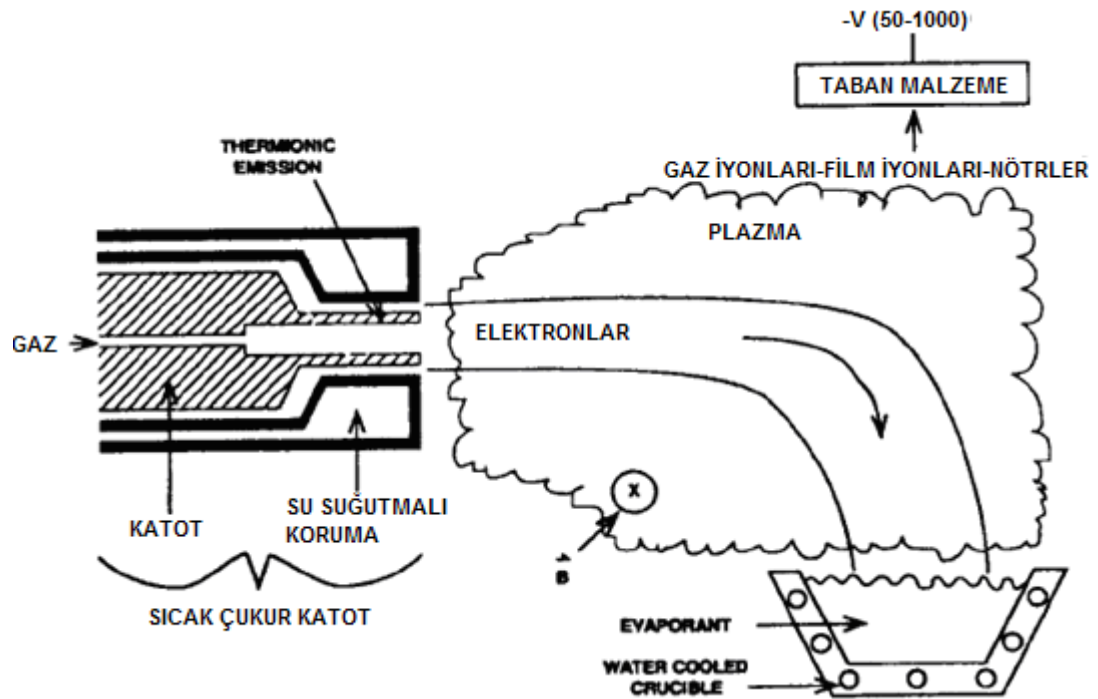
Gaz ark biriktirmede kullanılan gaz elementel malzemenin kaplanmasında inert olabilir (Ar) ya da eğer bileşik kompozisyonunda kaplama yapılacaksa reaktif veya reaktif/inert gaz karışımı olabilir [6].

2.3.1.3. Anodik Ark

Bir ark deşarjında eğer anot erirse malzeme erimiş anot yüzeyinden arkın içine ve kaynağına doğru buharlaşmasına anodik ark kaynağı denir. Anottaki akım yoğunluğu katot spotundan çok fazla düşük olduğunda ($\sim 10 \text{ A/cm}^2$ 'e karşı 10^4 - 10^6 A/cm^2) bu tip arklar dağıtılmış ark olarak da adlandırılır. Anodik ark kaplamanın avantajı erimiş damlacıkların oluşmamasıdır. Ancak alaşım elektrot kullanılıyorsa anot eridiğinde seçici buharlaşma (alaşım elementlerinden bir tanesi buharlaşır) gerçekleştiğinde bu yöntemle alaşımlı malzemelerin ve çok bileşen meydana gelen bileşiklerin kaplanması zordur. İyonizasyon derecesi katodik arkta daha düşüktür ve iyonlar tek şarjlıdır.

Anodik ark elektron kaynağına göre sınıflandırılabilir. Elektronlar ısıtılmış termo-elektron emen yüzeyden, sıcak ya da soğuk çukur katottan ya da bir ark katodundan oluşabilir [6].

Anodik arkla kaplamaya örnek sıcak çukur katot elektron kaynağıyla berilyumun üzerine yapışık gümüş filmi kaplama şeması Şekil 2.3'de görülmektedir. Berilyum taban malzeme üzerine DC bias voltajı uygulanarak önce yüzeyi gümüş ve gaz iyonlarınınca temizlenmiş ve sonra bias indirilerek gümüş filmi oluşturulmuştur.



Şekil 2.3 Gümüş ve berilyumun anodik ark metoduyla birleştirilmesi [6]

2.3.1.4. Katodik Ark

Eğer buharlaşma katot yüzeyinde ark erozyonuyla oluşursa bu sisteme *sürekli katodik ark kaynağı* denir. Katot ergimiş ya da suyla soğutulan katı bir katot (soğuk katot) olabilir. Soğuk katot kaynağı en yaygın kullanılan cinstir. Stabil bir arkın meydana gelebilmesi için arkta geçen akımın minimum akım değeri olması gerekmektedir. Minimum ark akımları düşük ergime sıcaklığı olan malzemeler için (bakır, titanyum) 10–50 A arası; tungsten gibi refrakter karakterli malzemeler için ise 300-400 A arası olabilir. Ark voltajı elektronun katottan anoda doğru hareketinin kolaylığına göre (örnek olarak katot dizaynı) 15 V ile 100 V arası olabilir. Arktaki enerji dağılımı yaklaşık olarak şöyledir:

Sıcaklık	%34
Elektron yayını	%21
Buharlaşma	%3
İyonizasyon	%7
İyonlara giden enerji	%23
Elektronlara giden enerji	%10

Katodik ark prosesinde yaşanan en büyük problemler ark spotunun katı yüzeyde hareketi ve stabilizasyonu ve erimiş damlacıkların (mikro partiküller) oluşumudur. Katot erimezse mikro partiküller de oluşmaz. Eğer ark yüzeyde rasgele hareket ediyorsa buna rasgele ark denir. Eğer arkın hareketi belirli yollar üzerinde ve zamanlarda kontrol ediliyorsa buna kontrollü ark (steered arc) denir. Genellikle kontrollü ark kaynağında oluşan mikro partiküller rasgele arktakinden daha azdır [6].

Katı ark katodu üzerindeki yüksek yoğunluklu elektron akımı yüzeyde hareket eden bir ark spotu oluşturur. Spottaki elektron akımı 30-300 A arası ve spottaki akım yoğunluğu 10^4 A/ cm²'den büyük olabilir. Eğer akım yoğunluğu çok yüksek olursa, ark iki ya da daha fazla kola ayrılır. Rasgele ark hareketinde ark spotu katodun üzerindeki kabarık bölgelerde veya oksit inklüzyonları gibi yüksek elektron çıkışı olan bölgelerde bölge buharlaşana kadar yoğunlaşır.

Yüzeydeki ark hareketi gazın kompozisyonuna, basınca, katot malzemesine, empüritelere ve manyetik alanlara bağlıdır. Manyetik alan yoksa ark tamamen rasgele hareket eder. Eğer katot disk şeklindeyse ark merkezde hareket eder ve diskin

ortası erozyona uğrar. Eğer katot yüzeyine dik zayıf bir manyetik alan varsa, ark yine rasgele ancak spiral bir yolda hareket eder. Eğer güçlü bir manyetik alan varsa, ark hareketi manyetik alanın yüzeyle yaptığı açıya bağlıdır [6].

2.3.1.5. Erimiş Damlacıklar (Mikro Partiküller - Dropletler)

Mikro partiküller katot yüzeyinin fazla ısınmasıyla oluşan ergimiş parçalardan oluşur. Partiküllerin sayıları ve boyutları katot malzemesinin ergime sıcaklığına ve buhar basıncına ve ark spotunun hareketine bağlıdır. Büyük mikro partiküller (çapı birkaç on mikron) ergime sıcaklığı düşük malzemelerde ve yavaş ark hareketiyle oluşur. Küçük mikro partiküller (çapı 1 mikrondan küçük) ergime sıcaklığı yüksek ve hızlı ark hareketiyle oluşur.

Mikro partiküller “plasma duct” denen (plazma-filtreleyici) çok farklı yollarla filtrelenebilir. Mikro partikülleri azaltmanın diğer bir yolu ise buhar ve partiküllerin çok yoğun bir plazmadan geçmesini sağlayarak partiküllerin buharlaşmasını sağlamaktır. Plazma yoğunluğu yüksek olduğunda iyonlar ve elektronlar partiküllerin üzerinde birleşerek sıcaklığını arttırırlar.

Mikro partikül sayısını ve boyutunu azaltmak için ark akımını düşürmek, katot-taban malzeme mesafesini arttırmak, gaz basıncını arttırmak, katodu iyi soğutmak ve plazma yoğunluğunu arttırmak için çok eksenli manyetik alan uygulanmalıdır. Reaktif kaplamada mikro partiküller reaktif gazın kısmi basıncı sayesinde azalmaktadır. Bunun nedeninin reaktif gazların katot yüzeyinde reaksiyona uğrayarak refrakterik yapı oluşturmasıdır.

2.3.2. Ark Kaynağı Grupları

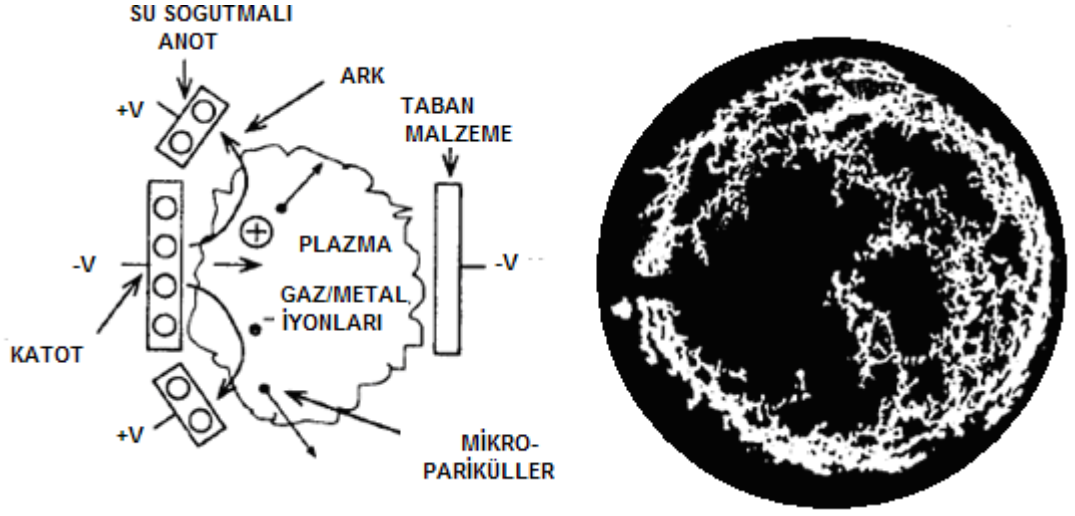
2.3.2.1. Katodik Ark Kaynakları

Katodik ark kaynağı olarak çok farklı dizaynlar bulunmaktadır. Her kaynağın tetikleme mekanizması da farklıdır.

Arkın tetiklenmesi yüksek voltajlı tetik elektrotun katodun yüzeyine dokunup bırakılmasıyla meydana gelir. Tetiğe yüksek potansiyel uygulanır. Ark söndüğünde tetik elektrotu yüzeye tekrar dokunarak ark tetiklenir [6].

Manyetik olmayan katodik rasgele ark konusunda ilk patent Sablev’e aittir. Rasgele ark kaynakları genelde yuvarlaktır veya kabinden bir zırh tarafından ayrılmıştır ya da

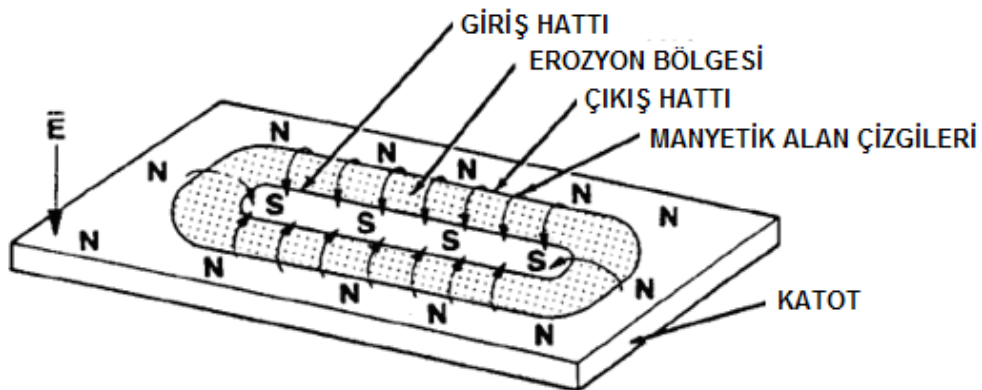
kabinle arası yalıtkan malzemeye kontağı kesilmiştir (Şekil 2.4). Ark, kabinle katodun yanına girdiğinde veya yalıtkan malzemenin üzerine geldiğinde söner. Anot ya kabinin kendisidir ya da vakum sistemindeki ayrı bir yüzeydir.



Şekil 2.4 Rasgele katodik ark kaynağı ve katot yüzeyinde arkın hareketi [6]

Arkı yüzeyde tutmak için zayıf manyetik alan kullanılabilir. Manyetik alan yüzeye diktir ve eksensel olarak homojen değildir. Böylece ark eksenin etrafında dairesel yol çizerek hareket eder [6].

Kontrollü ark kaynaklarında ark yüzeyde manyetik alan sayesinde belirli bir yol izler ve hızı rasgele artan çok daha yüksektir. Manyetik alan bazı durumlarda kemerli bir yapıya sahiptir yani manyetik alan kapalı bir halka oluşturur (Şekil 2.5). Manyetik alan elektro-mıknatıslar ya da sabit mıknatıslar kullanılarak oluşturulur. Sabit mıknatıslar arkı kontrol edebilmek için hareket ettirilebilir [6].



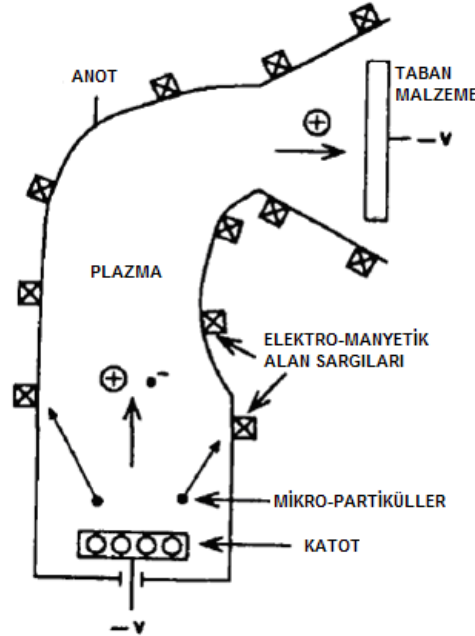
Şekil 2.5 Kontrollü katodik ark kaynağı [6]

Kemerli yapıdaki kontrollü arklar düzlemsel manyetik sıçratma konfigürasyonuna çok benzerdir ve manyetik alanda oynamalarla ark modu sıçratma moduna

çevrilebilir. Bu sayede iyi bir yapışma ve kalınlık sağlamak için önce ark biriktirme ve daha sonra mikro partikülleri önlemek için manyetik sıçratma arka arkaya yapılabilir. Buna “Öncelikli Arkla Yapıştırılmış Sıçratma” (Arc-Bonding-Sputtering ABS) prosesi denir.

Darbeli ark, arka uygulanan akımın sürekli kesilmesiyle oluşturulur. Darbeli arklar vakum altında kullanılır ve katotları soğutmaya gerek olmayabilir. Bu tip kaynaklar bazı metal iyon kaynaklarında kullanılır [6].

Mikro partiküller bazı yöntemlerle ark plazmasında filtrelenebilir. En yaygın kullanılan yöntem *plasma-duct* ya da Şekil 2.6’da görüldüğü gibi katotla taban malzeme arasına “L” şeklinde bir tünel koymaktır. Plazma duct yönteminde manyetik alanla plazma katodundan önünden başka bir yöne doğru taşınır. Mikro partiküller kabinin duvarlarına çarpar ve sadece metal iyonları taban malzeme üzerine birikir. Bu yöntemle biriktirme hızı normalinin yarısına kadar iner. Taşınan plazma demeti taban malzeme üzerine yayılarak geniş yüzeylerin kaplanabilmesini sağlar [6].

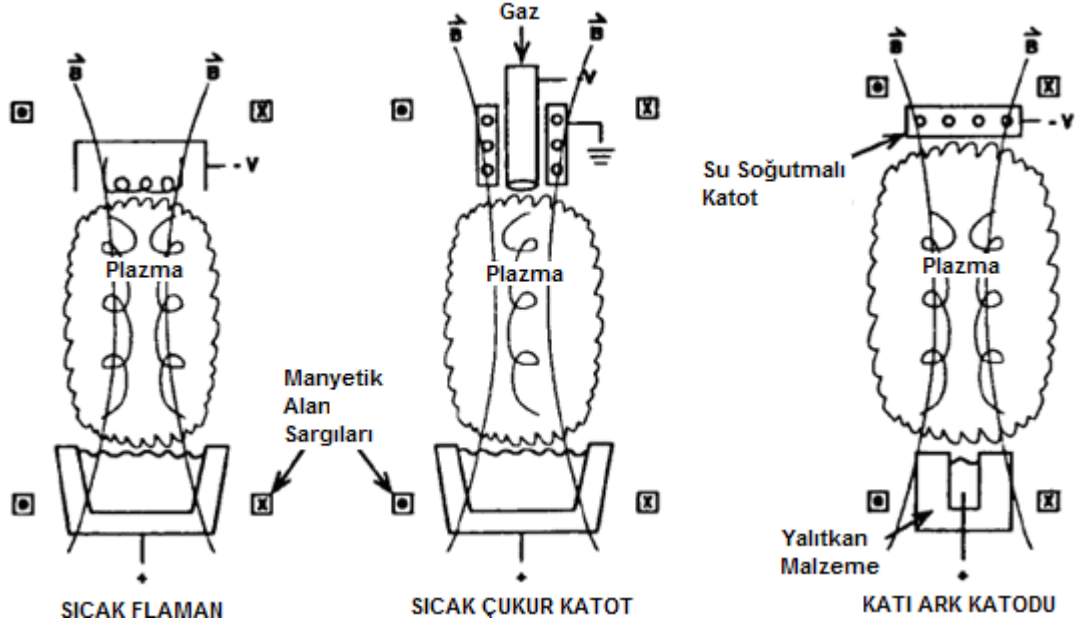


Şekil 2.6 Plazma-duct (Plazma-Filtreleme) kullanarak arkın filtrelenmesi [6]

2.3.2.2. Anodik Ark Kaynakları

Anodik ark kaynakları basitçe düşük voltaj, yüksek akım odaklanmamış elektron demeti ile ısıtılarak buharlaştırılan kaynaklardır. Elektron demeti manyetik alan

içersinde spiral şeklinde hareket ettirilerek buharlaşmış metalin iyonizasyon olasılığı yükseltilebilir. Şekil 2.7’de bazı anodik ark kaynak çeşitleri görülmektedir.



Şekil 2.7 Anodik ark kaynakları [6]

2.4. İyon Kaplama

İyon Yardımlı Biriktirme (İYB) ya da İyon Buhar Biriktirme (İBB) olarak da adlandırılan iyon kaplama yönteminde atomik boyuttaki enerjili partiküllerin kaplaman özelliklerini geliştirmek ve kontrol etmek amacıyla biriken filmin üzerine eşzamanlı ya da periyodik olarak bombardıman edilir. Yöntemdeki önemli parametreler partiküllerin enerjileri, akışı ve kütleleri ile bombardıman yapan partiküller ile kaplama partikülleri arasındaki orandır. Kaplama malzemesi buharlaşma, sıçratma, ark erozyonu metotlarıyla buharlaştırılır ya da kimyasal gazın ayrışmasıyla oluşur. Bombardıman partikülleri ise bazen inert ya da reaktif gazlar bazen ise kaplama yapılan filmin iyonları olabilir. İyon kaplamada plazmanın iyonları çektiği plazma ortamında ya da vakum ortamında iyonları üreten “iyon tabancasıyla” yapılabilir. Bu ikinci yönteme İyon Demeti Destekli Biriktirme (İDDB) denilmektedir. Plazma da reaktif gaz kullanılarak bileşik filmler kaplanabilir. İyon kaplama yöntemiyle yoğunluğu yüksek sert kaplamalar, yapışkan metal kaplamalar, optik kaplamalar yapılabilir [6].

3. ULTRA SERT NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR

Aşınmaya dayanıklı sert kaplamalar 30 yıldan uzun bir süredir malzemelerin yüzeyindeki aşınmaya azaltmak için uygulanmaktadır. Ancak endüstride uygulanabilir hale gelmesi 1980'lerin başında olmuştur. Genelde abrasif aşınma dayanımı sağlamak için uygulanan ilk kaplamalar tek fazdan oluşan TiN, TiC ve CrN idi. Bir sonraki kuşakta bunlara göre sertliği daha yüksek (30 GPa'a yaklaşan), yüzey özellikleri daha iyi, oksidasyon dayanımının yüksek (havada 800⁰C'ye kadar) olması gibi daha geliştirilmiş özelliklere sahip kaplamalar almıştır. Bu sonuçlara daha çok iki fazdan oluşan kaplamalarla (TiAlN) ulaşılmıştır. 2 sert fazdan oluşan çok süper latis kaplamaların da (örnek olarak TiN/VN ya da TiN/NbN) sertliklerinde iki kattan daha fazla bir artış görülmüştür. Burada ara katmanların kalınlıkları birkaç nanometreden fazla değildir [7].

Son yıllarda ise araştırmalar iki ya da daha fazla kristalin fazdan oluşan veya bir kristalin fazın amorf faz içine gömülmesiyle oluşturulmuş ultra sert nanokompozit kaplamalar üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu tip kaplamaları sertliğine göre iki gruba ayırmak mümkündür [2]:

1. Sert kaplamalar: sertliği 40 GPa'dan düşük olan kaplamalar
2. Ultra Sert Kaplamalar: sertliği 40 GPa'dan yüksek olan kaplamalar

Birçok sert kaplamayla karşılaştırıldığında çok az sayıda ultra sert kaplama olduğu görülmektedir. Bunlara örnek olarak kübik bor nitrür (c-BN), amorf elmas benzeri kaplama (a-DLC), amorf karbo nitrür (a-CN_x) ve poli-kristalin elmas verilebilir. Ayrıca ultra sert kaplamalar termodinamik olarak kararsızdır. Dolayısıyla çoğu uygulama alanında kullanılması güçtür. Örnek olarak karbonun demire karşı yüksek kimyasal afinitesi olduğundan dolayı elmas kaplanmış takımlar sadece alüminyum, alüminyum alaşımları ve tahta işlemede kullanılabilir. Aynı olay kübik bor nitrür içinde geçerlidir [2].

3.1. Sert Süperlatis Kaplamalar

Süperlatis kaplamalar iki farklı katmanın nanometreler düzeyinde tabakalar oluşturularak (5-10 nm) kaplanmasıyla oluşur. Bu katmanlar metallere, nitritlerden, karbürlerden, oksitlerden, karbo-nitritlerden ya da bunların karışımından oluşabilir. İkili katmanların kompozisyonuna göre süperlatis kaplamalar 5 sınıfa ayrılır [2]:

- 1- Metal süperlatisleri
- 2- Nitrit süperlatisleri
- 3- Karbür süperlatisleri
- 4- Oksit süperlatisleri
- 5- Nitrit, karbür ya da oksit/metal süperlatisleri

Araştırmalar metal süperlatislerin sertliklerinin çok düşük olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan tek kristal-nitritli süperlatis kaplamaların sertlikleri 40 ila 55 GPa arasında değişmektedir. Örnek olarak TiN/VN 56 GPa; TiN/(V_{0,6}Nb_{0,4})N 41 GPa; TiN/NbN 51 GPa; TiN/NbN 52 GPa; TiN/CN_x 45–55 GPa; ZrN/CN_x 40–45 GPa [8]; TiN_x/C-N 20–50 GPa [9, 10]. Süper latis kaplamaların genel sertlikleri tabakaları oluşturan fazların sertliğinden daha yüksektir ($H_{\text{TiN/NbN}} \approx 51 \text{ GPa}$; $H_{\text{TiN}} \approx 21 \text{ GPa}$; $H_{\text{NbN}} \approx 14 \text{ GPa}$). Shinn ve arkadaşları süperlatis kaplamanın sertliğinin yüksek olmasının nedenini (i) iki katmanın elastik modülleri farklı olduğundan süperlatis kaplama daha serttir ve (ii) iki tabaka arasındaki uyumlu gerilimin yok denecek kadar önemsiz olmasına bağlamaktadır. Chu ve Barnett'e göre ise bunun nedeni dislokasyon hareketinin tabakaların içinde ve arasında kısıtlanmasıdır.

Sonuç olarak süperlatis kaplamalardaki oluşan ultra sertlik mekanizması ultra sert kaplamaların üretilmesinde ve ultra sertliğin temelini anlaşılmasında önemli bir adımdır. Ancak süper latis kaplamalardaki maksimum sertlik değeri süper latis oluşum periyoduna (λ) çok bağlıdır. Sertliğin süper latis oluşum periyoduna bağlı olması özellikle endüstriyel uygulamalarda karmaşık şekilli parçalarda çok fazla değişim göstermektedir. Sertlikteki benzer değişikliklere element ya da atomların komşu tabakalara difüzyonu da sebep olabilmektedir. Bu tür problemler süper latis kaplamaların tek katlı nano kompozit kaplamalarla değiştirilmesiyle çözülebilir [2].

3.2. Nanokompozit Kaplamalar

Son yıllarda yeni çok sert (<40 GPa) süper tok ve plastisitesi çok yüksek (nanoindentation sırasında %40 deformasyon) nc-TiC/a-C ve yeni ultra sert (>40 GPa) ve yüksek elastik toparlanmaya sahip (%80'e kadar) nc-MeN/a-Si₃N₄ kaplamalar nanokompozit formunda oluşturuldu. Her iki kaplamada da amorf fazın içersinde gömülü nano kristaller bulunmaktadır.

Musil ve arkadaşlarının yaptığı ZrCu-N ve TiAl-N kaplamaları araştırmalarının sonucunda nano kompozit kaplamalar iki sert faz ya da bir sert ve amorf faz dışında bir fazın sert diğerinin de yumuşak olmasıyla da üretilebildiği görülmüştür [11]. Bunun sonucu olarak da ultra sert nanokompozit kaplamaları iki grupta toplayabiliriz:

- 1- nc-MeN/nitrür
- 2- nc-MeN/metal

Bu iki gruptan oluşan kaplamaların sertlikleri 10 GPa ile 50–70 GPa arası değişebilmektedir. Ayrıca nano kompozit kaplamaların sertlikleri mikro yapıya da bağlıdır [2].

3.2.1. Nanokompozit Kaplamaların Mikro Yapısı

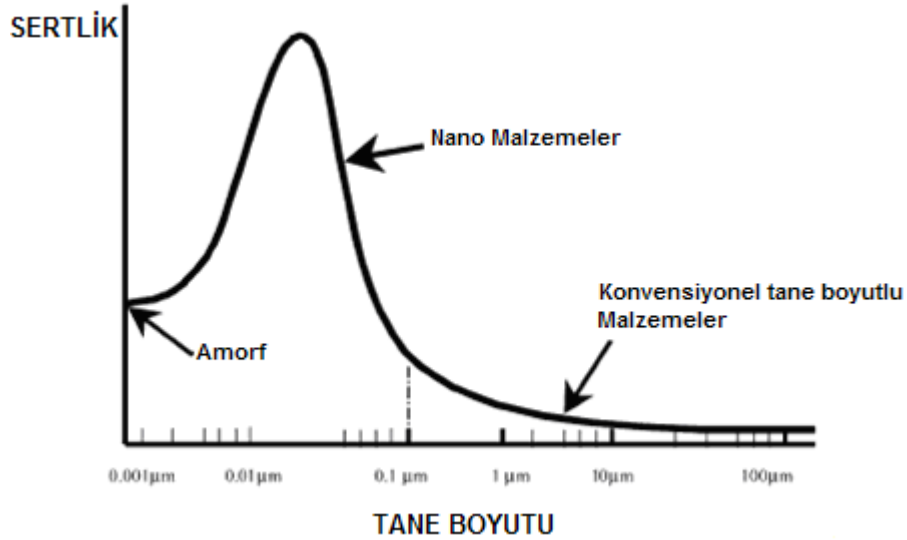
Nano kompozit kaplamaların sertliğinin 40 GPa'ın üzerinde olması için yapısının amorf yapıya yakın olması gerekmektedir. Bu yapı kristalin fazdan amorf faza geçişi belirtir. Sert (<40 GPa) ve ultra sert (>40 GPa) nano kompozit kaplamaların yapıları çok farklıdır. ZrCu-N ve TiAl-N nanokompozit kaplamalarla yapılan testler sonucu (a) sert filmler her iki fazın çoklu oryante olmuş tanelerinin yansımalarıyla karakterize edilmiş; (b) ultra sert kaplamalar iki fazlı nano-kompozittir ve bir faz nano kristalin diğeri ise amorfudur; (c) maksimum sertlik bütün tanelerin aynı yönde olduğunda ve tane boyutlarının optimum seviyelerde (birkaç on nanometre) olduğunda elde edilmiştir [2].

Nanokompozit kaplamaların nasıl çok yüksek sertlik değerlerine ve mukavemete sahip olduğunu Hall-Petch ilişkisiyle açıklanabilir.

3.2.2. Hall-Petch Etkisi

Tane sınırı sertleşmesi bulk malzemelerde sertliği arttırmanın bir yoludur. Aynı durum ince film ve kaplamalar içinde geçerlidir. Tanelerin küçülmesiyle dislokasyon yoğunluğu artar ve dislokasyon mobilitesi azalır. Böylece malzemenin sertliği “Hall-Petch” ilişkisine göre artar (şekil 3.1).

$$H(d) = H_0 + Kd^{-1/2} \quad (3.1)$$



Şekil 3.1 Tane boyutunun malzemenin sertliğine etkisi (Hall-Petch ilişkisi) [12]

Bu etki tane boyutunun nanometre seviyesine inmesine kadar aynıdır. Ancak tane boyutu yaklaşık 20 nm ve altında olduğunda bulk malzemelerin mukavemetini ve sertliğini etkileyen dislokasyon hareketinin çok az bir önemi vardır. Bu tane boyutunda tane sınırı kaymasından dolayı mukavemet düşer. Bunun nedeni tane sınırlarındaki çok sayıdaki hataların atomları ve boşlukları hızla difüzyona tetiklemesidir. Dolayısıyla sertliği ve mukavemeti arttırmak için tane sınırlarının mukavemetini arttırarak ve yapısını karmaşık hale getirerek kaymasını engellemek gerekmektedir [12].

Nanokompozit kaplamalarda tane sınırı kaymasını engelleyerek mukavemet artışını sağlamanın iki yolu vardır. Bunlardan ilki iki ya da daha çok sayıda nano-kristalin fazın kombinasyonu ile karmaşık tane sınırları oluşturmasıyla mukavemeti arttırmasıdır. Fazların katı halde yüksek çözünürlükleri olması ve kaplama sırasında segregasyona uğraması ve tane sınırlarının mukavemetinin artması için birbirlerine karşı kimyasal affinitelerinin olması gerekmektedir. Ayrıca nano-kristalin fazların

başka bir fazın tane sınırında segregasyona uğramasıyla tane sınırını mukavemetlendirmesi ve tane büyümesini engellemesi de kaplamanın sertliğini arttırmaktadır.

Diğer yol ise nano-kristalin fazları amorf fazın içersinde gömülmesidir. Amorf faz olarak DLC, amorf karbo-nitrürler, Si_3N_4 ya da diğer amorf malzemeler; nano-kristalin faz olarak ise refrakter karakterli nitrürler (TiN , TiAlN , TiC , vb.) düşünülebilir. Bu dizaynda nano-kristaller arasındaki mesafe birkaç nanometrelerde olması gerekmektedir. Eğer aralık çok fazla olursa çatlak oluşumu ve ilerlemesini zemin hazırlanmış olur. Amorf fazın ise hata ve boşluk oluşumunu engelleyici uyumlu gerilime sahip olması için yüksek yapısal esnekliği olması gerekmektedir. Amorf fazın tane sınırlarında oluşmasıyla nano çatlakların oluşumunu engeller ya da ilerlemenin önünü kapatır. Böylece kaplamanın tokluğu da artar [12].

3.2.3. Nanokompozit Kaplamaların Sınıflandırılması

Günümüze kadar yapılan farklı nanokompozit kaplamaların çeşitleri şöyledir:

1. nc-MeN/a-nitrür; örnek olarak nc-TiN/a- S_3N_4 [4].
2. nc-MeN/nc-nitrür, örnek olarak nc-TiN/nc-BN [4].
3. nc-MeC/a-C, örnek olarak nc-TiC/DLC [13].
4. nc-MeN/metal, örnek olarak nc-ZrN/Cu [11].
5. nc-MeN ya da MeC/a-bor, örnek olarak TiC/a-B [14]
6. nc-WC+nc- WS_2 /DLC
7. nc-MeC/a-C+a-nitrür, örnek olarak nc Mo_2C /a-C+a- Mo_2N [15].

Bütün çalışmalardan görüldüğü gibi nanokompozit kaplamalar en az bir tane nano-kristalin faz içermektedir. İkinci faz ise görüldüğü gibi çeşitlilik göstermektedir; ya amorf bir fazdır (a- S_3N_4) ya da kristalin bir fazdır (nc-BN). Bazı durumlarda nano kompozit kaplamalardaki ikinci fazın kompozisyonu 1–2 wt% olabilmektedir (nc-ZrN/Cu) [11]. Bu tip durumlarda, HRTEM’de araştırmadan ikinci fazın kristalin ya da amorf olduğunun anlaşılması zordur çünkü az miktardaki tanelerden x-ışınları yansımaları algılama limitinin altındadır. Diğer bir deyişle x-ışınları difraktometrisiyle ikinci fazın yanlışlıkla amorf olduğu sanılabilir. Bu açıdan bakıldığında nanokompozit kaplamaları iki temel gruba ayırabiliriz:

1. Kristalin/amorf nanokompozit kaplamalar
2. Kristalin/kristalin nanokompozit kaplamalar

Günümüzde hangi elementlerin nano-kristalin ve/veya amorf yapı oluşturacağını tayin eden bir metot yoktur. Bu tip filmler ya birbiri içersindeki çözünürlük dağılımları çok yüksek olan alaşımlardan (bir faz nitürleri oluşturacak, örnek olarak Cu-Cr) ya da geçiş elementleri/borür veya nitür/karbür sistemlerin yapılabilir. Aynı zamanda nanokompozit kaplamalar birbirleri içersinde katı hal çökmesi olan nitür alaşımlardan da oluşturulabilir ($Ti_{1-x}Al_xN$) [2].

3.2.4. Nanokompozit Kaplamaların Mekanik Özellikleri

Literatürde rastlanan bazı sert nanokompozitlerin ve kaplamaların mekanik özellikleri Tablo 3.1’de görülmektedir.

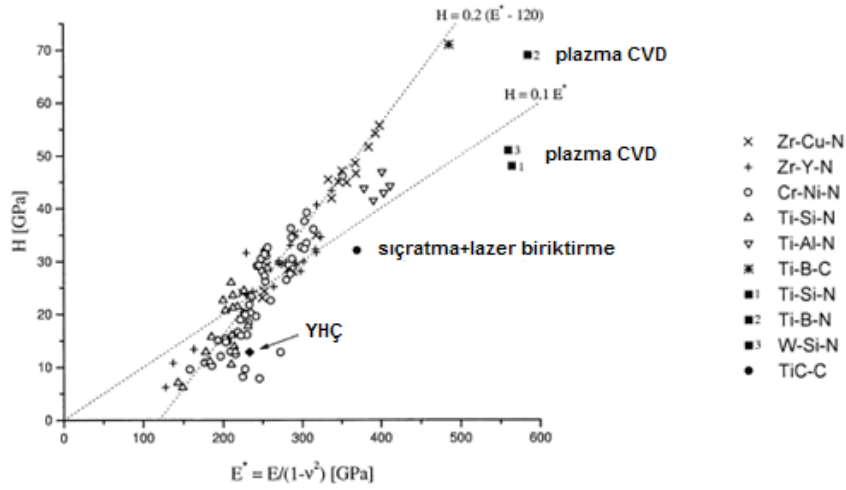
Sert nanokompozit kaplamalar sadece sertliklerine göre değil aynı zamanda Young Modüllerine (E) ve elastik toparlanma (W_e) değerlerine göre de karakterize edilir. Bu değerler ölçüm sırasında uygulanan yüke (L) bağımlı olduğundan analiz edilmeleri güçtür. Bu probleme rağmen Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’de farklı nanokompozit kaplamaların aynı parametrelerden ölçülen sertlik (H) – $E^* = E/(1-\nu^2)$ ve sertlik (H) elastik toparlanma (W_e) grafikleri görülmektedir. Kaplamanın yüksek sertliği sadece kazımalı aşınma ve abrasif aşınma mukavemeti hakkında bilgi verir. Yüzey kaplanan filmlerin aynı zamanda yüksek plastik deformasyon direncine sahip olması gerekmektedir. Johnson analizine göre plastik deformasyon dayanımı için Young modülünün (E) düşük olması gerekmektedir. Yarıçapı r olan bir kürenin kaplama üzerindeki plastik deformasyonu oluşturması için gereken yük (P_y), H^3/E^2 oranı ile doğru orantılıdır. H^3/E^2 oranı malzemenin plastik deformasyon direncini kontrol eden parametredir. Plastik deformasyon olasılığı malzemenin sertliğinin yükselmesi ve Young modülünün düşmesiyle azalır. Nanokompozit filmlerindeki H^3/E^2 oranı 0.15-1.52 gibi geniş bir aralıkta değişmektedir. Şekil 3.4’de filmlerin elastik toparlanma değerleri (W_e) görülmektedir. Sonuç olarak malzemelerin plastik deformasyon mukavemeti filmlerin sertliği ve elastik modülüyle kontrol edilebilir [2].

Şekil 3.2’de grafik üzerinde düz çizgiler görülmektedir. Bu çizgiler farklı varyasyonlardaki yapıları göstermektedir. Bu farklılığı neden olan etkenler ise (1) kaplama sistemleri, (2) kaplamanın kimyasal kompozisyonudur. Bu nedenle

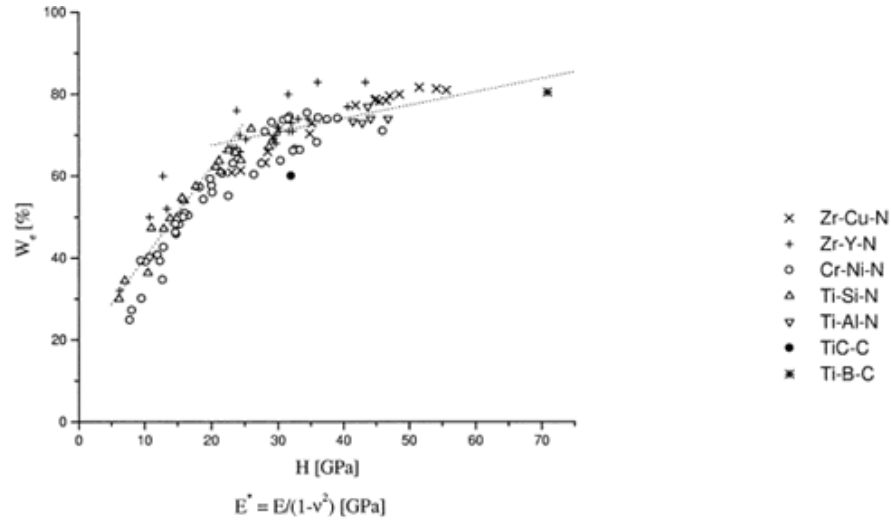
nanokompozit kaplamaların sertlik ve elastik modül değerleri hangi yöntemle kaplandığına göre farklılık göstermektedir.

Tablo 3.1 Bazı sert nano kompozit kaplamaların mekanik özellikleri [6]

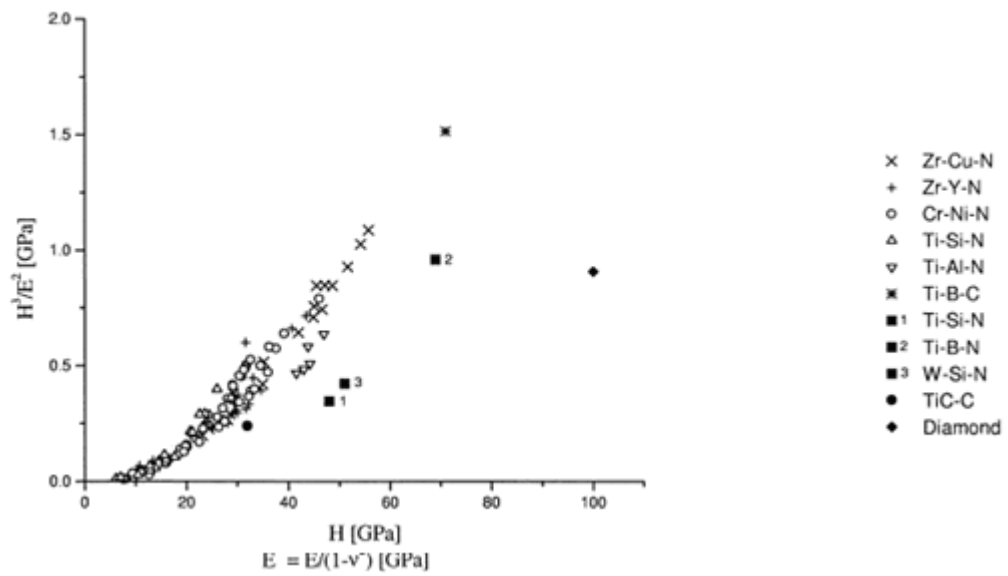
Malzeme	H (GPa)	$E^*=E/(1/\nu^2)$ (GPa)	We (%)	H^3/E^{-2}	d (nm)
Bulk					
Elmas	100	1050		0,91	
Bor	35	470		0,19	
Safir	30	441		0,14	
Amorf filimler					
DLC	65	550	80-90	0,91	
a-C (katodik ark)	>59	>395		~1,3	
Nanokompozit tek katlı filmler					
nc-TiN/Si3N4	48	~565		~0,34	4,5
nc-TiN/BN	69	585		0,96	9
nc-W2N/a-Si3N4	51	560		0,42	3,5
Ti-B-C	71	486	80,5	1,52	~1
Ti-B-N	54	~500		0,63	~1
Zr98Cu2N	54	394	81	1,03	35
W86,7Ni8,3N5	55	510		0,64	
W68Si14N18	45				
nc-Mo2C/a-(C+Mo2N)	49	440	67	0,61	27
Ti45Al55N	47	409	74	0,62	30
Ti60Al40N	40	650		0,15	
ZrY-N	41	319	77	0,66	
CrNi-N	32	253	74	0,55	
Ti75Si25N	29	256	67	0,36	
Ti0,32C0,68(TiC/a-C)	32	370	60	0,239	10--50



Şekil 3.2 Farklı nano kompozit kaplamalara ait $H/E/(1-v^2)$ grafiği [6]



Şekil 3.3 Farklı nano kompozit kaplamaların Sertlik/Elastik toparlanma grafiği [6]



Şekil 3.4 Malzemelerin plastik deformasyona karşı direncini belirten H^3/E^2 oranının sertliğe göre değişimi grafiği [6]

3.3. Ultra-Sert Nanokompozit TiAlSiN Kaplamalar

TiAlSiN kaplamanın baz kaplamaları olan TiN ve TiAlN kaplamalar uzun yıllardır aşınmaya dayanıklı sert kaplamalar olarak kullanılmaktadır. TiN 1980'li yılların başından beri endüstrinin kullandığı halen çok yoğun olarak kullanılan bir kaplamadır. TiN kaplamaya Al eklenerek oluşturulan kaplamanın en önemli özelliği ise oksidasyon sıcaklığının 800°C olmasıdır (TiN: 450°C). Bu sebepten dolayı TiAlN kaplama yüksek devirlerde çalışan takımlar için idealdir. Gelişen üretim teknolojileri nedeniyle aşınma mukavemeti daha yüksek ve çok daha sert kaplamalara ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda TiAlN kaplama sistemine Si ilave edilerek oluşturulan ultra-sert nanokompozit TiAlSiN kaplamalar üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Literatüre bakıldığında yapılan çalışmalar genellikle TiAlSiN kaplamanın spesifik özelliklerini odaklanılmıştır. Genelde kaplamanın mikro yapısı, optimum Si oranı, sertliği yönünde çalışmalar olup TiAlSiN kaplamanın aşınma dayanımı konusunda çalışmalara rastlanmamıştır.

TiAlSiN kaplama iki fazdan oluşmaktadır. Bunlardan ilki nano-kristalin yapıdaki TiN/TiAlN (nc-TiN ve nc-TiAlN), diğeri ise amorf fazdaki SiN_x (a-SiN_x) [16]. Nano boyutlardaki malzemelerde mukavemeti etkileyen mekanizma tane sınırı kaymasıdır. TiAlSiN kaplama sisteminde nc-TiN/nc-TiAlN tane sınırı kaymasını engellemek için tane aralarında a-SiN_x bulunmaktadır. Böylece kaplamadan ultra sertlik elde edilebilir [12].

Carvalho çalışmasında kaplamadaki Si oranı arttıkça yönelmenin (111) düzleminden, (200) düzlemine geçtiğini bildirmektedir [16]. Carvalho diğeri bir çalışmasında Si oranının artmasıyla tane boyutunun küçüldüğünü bildirmektedir. Tane küçüldüğünde (111) oryantasyonunda artan serbest yüzey enerjisini azaltmak için serbest yüzey enerjisinin daha düşük olduğu (200) düzleminde yönelme olmaktadır [17].

Parliska-Wojtan Ark-FBB yöntemiyle yapılan TiAlSiN kaplamalardan Al+Si/Ti oranı 0,75 olduğunda maksimum sertlik olan 4200 HV'ye ulaşıldığını bildirmiştir [18]. Bu orana kadar kaplamadaki Al ymk-TiN kafesinde Ti ile yer değiştirerek TiAlN oluşturmakta; Al+Si/Ti oranı 0,75 üzerine çıktığında alüminyumun segregasyona uğrayarak yumuşak olan ymk-AlN fazına geçmekte, dolayısıyla kaplamanın sertliğinin düşmektedir.

Riberio çalışmasında TiAlSiN kaplamadaki Si oranının %5,5 seviyesinde olduğunda 4900 HV olduğunu ve kaplamanın nc-TiN/nc-TiAlN/a-Si₃N₄/a-AlN fazlarından oluştuğunu bildirmektedir [19].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ultra-sert nanokompozit TiAlSiN kaplamanın Ark-FBB (ark-fiziksel buhar biriktirme) tekniğiyle üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Taban malzeme olarak yüksek hız çeliği (YHÇ) kullanılmıştır. Kaplamaları karakterize etmek için kaplamaların aşağıdaki özellikleri analiz edilmiştir.

- Yüzey Pürüzlülüğü
- Kalınlığı
- Sertliği
- Elastik Özellikleri
- Kaplama Kompozisyonu
- Faz Analizi
- Tane Boyutları
- Aşınma Özellikleri

4.1. Numune Hazırlama

Ø30mm*8mm boyutlarındaki, ısıtıl işlem görmüş yüksek hız çeliği (YHÇ) numuneler endüstriyel polisaj sisteminden sırasıyla 5µ, 3µ ve 1µ boyutlarındaki elmas pastalarla parlatılmıştır. Numuneler polisaj olduktan sonraki ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri (Ra) 0,02-0,05 mikron arası değişmektedir.

4.2. Kaplama Prosesi

Kaplamalar İ.T.Ü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Yüzey Kaplama Laboratuvarında, NVT-12 Novatech-SIE sisteminde, ark fiziksel buhar biriktirme tekniğiyle yapılmıştır. Katot olarak saf titanyum (Ti) ve 70:30 oranında alüminyum-silisyum (Al:Si) alaşımı katot kullanılmıştır.

Kaplama öncesi numuneler ultrasonik temizleme sisteminde öncelikle deterjan, sonra aseton ve en son olarak isopropil alkolle (IPA) temizlenerek üzerlerindeki pislik, nem ve yağ alınmıştır.

Tüm kaplama prosesinde numuneler Ti iyon bombardımanı ile temizlenmiş ve ısıtılmıştır. Kaplama prosesi 400-450°C sıcaklıkta yapılmıştır. TiAlSiN kaplamaların yapışmasının iyi olması için öncelikle 2 dakika 6 mTorr basınç, 70 A, 150-250 bias voltajında saf Titanyum (Ti) ve aynı parametrelerle 3 dakika Titanyum Nitrür (TiN) kaplama yapılmıştır.

Farklı parametrelerde 6 adet kaplama yapılmıştır. Her kaplamaya 2 adet numune koyulmuştur. İlk yapılan kaplamada Ti katodun pozisyonuyla alakalı ark kesmeleri olduğundan kısa sürede yapılmıştır ve karakterizasyon bölümünde dikkate alınmamıştır. Yapılan kaplamalara D1,...,D6 kodları verilmiş ve numuneler ise DX-A ve DX-B olarak ayrılmıştır. Aşağıdaki Tablo 4.1’de kaplama parametreleri görülmektedir.

Tablo 4.1. TiAlSiN Kaplama Parametreleri

Kaplama No	İyon Bombardımanı			Kaplama				
	Ti Akımı (A)	BIAS (V)	Süre (dk)	Ti Akımı (A)	Al:Si Akımı (A)	BIAS (V)	Basınç (mTorr)	Süre (dk)
D1	90	1000	2	60	60	150	8	15
D2	90	1000	2	60	60	150	8	75
D3	90	1000	2	60	60	250	5,4	60
D4	90	1000	2	60	60	250	12	60
D5	90	1000	2	80	50	250	12	60
D6	90	1000	2	100	40	250	12	60

4.3. Kaplama Karakterizasyonu

4.3.1. Yüzey Pürüzlülüğü

Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri Mahr Perthern S8P Perthometer profilometre cihazında yapılmıştır. Kaplamada çok fazla droplet olmasından dolayı numunelerin yüzeyleri kaplama sonrası yüzeydeki dropletleri temizlemek için 1000 numaralı zımparayla zımparalandıktan sonra ölçümler yapılmıştır. Ölçüm T9 Focodyn optik uçla yapılmış olup ölçme uzunluğu ise 5,60 mm olarak yapılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü değeri olarak belirtilen uzunluktaki ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) alınmıştır.

4.3.2. Kaplama Kalınlığı

Kalınlık ölçümü Calotest metoduyla, Eifeler Nord Coating Caloprep kalınlık ölçüm cihazında yapılmıştır. Deneyin prensibi, çapı bilinen bir bilyenin, üzerine 1 μ boyutundaki elmas süspansiyonu damlatılarak numune üzerinde belirli süre ve devirde döndürülerek kaplamanın aşınması ve oluşan izin içi ve dış çaplarını ölçerek aşağıdaki formülle kaplama kalınlığının bulunmasıdır. Calotest parametreleri Tablo 4.2.'de verilmektedir.

Tablo 4.2. Calotest Parametreleri

Bilya Yarıçapı (mm)	10
Devir (devir/sn)	20
Süre (sn)	20

4.3.3. Kaplama Sertliği

Kaplama sertlikleri Fischer HP 100 X-Y Prog Ultra-Milro Sertlik cihazında ölçülmüştür. Ultra-mikro sertlik sisteminin özelliği kalınlığı ölçen ucun kaplama kalınlığının 1/10 ile 1/7'sine girerek taban malzeme sertliğinin etkisinin minimuma indirilmesidir. Uygulanan yük 100mN yükle deneme yapıp, kaplama kalınlığının 1/10'una denk gelen değerdir. Ultra-mikro sertlik parametreleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Ultra-mikro Sertlik Parametreleri

Yük (mN)	20
Kademe	100
Bekleme Süresi (sn)	0,5
Kullanılan Uç	Vickers

4.3.4 Kaplamaların Elastik Özellikleri

TiAlSiN filmlerin elastik toparlanma oranları ($W_e\%$) mikro sertlik ölçümü sırasında ortaya çıkan doğruların genişlikleriyle orantılıdır. Eğer doğrular dar ise elastik toparlanma oranı yüksek; doğrular geniş ise elastik toparlanma oranı düşüktür.

4.3.5 Kaplama Kompozisyonu

Kaplamanın elementel analizleri için Jeol 5410 model Taramalı Elektron Mikroskobuna bağlı Noran EDS analiz sistemi kullanılmıştır. EDS analizi 20kV voltajda ve 500x büyütmede alınmıştır.

4.4.6 Faz Analizi

Kaplamaların X-ışınları ile faz analizi Philips PW3710 model İnce Film X-ışınları Difraktometresi ile yapılmıştır. Analizlerde 40 kV ile 40 mA’de üretilen Cu-K α radyasyonu kullanılmıştır. Faz analizlerinde tarama hızı 0,04 derece/sn (0,02⁰ ilerleyerek ve 0,5 sn bekleyerek) olacak şekilde belirlenmiştir. θ giriş açısı 2⁰ olarak seçilmiş ve taramalar 20-140⁰ arasında yapılmıştır.

4.4.7 Kaplamaların Tane Boyutu Hesapları

TiAlSiN kaplamaların tane boyutları Scherrer formülü doğrultusunda hesaplanmıştır.

$$D = k\lambda / B \cos\theta \quad (4.1)$$

D: ortalama tane boyutu (nm)

k: kristalin şekil faktörü (şekil faktörü 0.9 olarak alınmıştır)

λ : Cu-K α dalga boyu (1.54056 Å)

B: pik genişliği (FWHM – Full Width at Half Maximum)

θ : x-ışınları difraksiyon açısı

4.4.8 Aşınma Deneyi

Aşınma deneyleri “ball-on-disk” metoduyla, CSM Instruments Tribometer cihazında yapılmıştır. Deney sonrası aşındırıcı top ve numune yüzeyindeki aşınma izleri VEECO WYKO NT1100 Optical Profiling cihazında yüzey görüntüleri alınmış ve aşınma hacimleri hesaplanmıştır. Deneyler 5 adet kaplamada bulunan sadece birer numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. TiAlSiN kaplamanın aşınma özelliklerini baz kaplamaları olan Titanyum Nitrür (TiN) ve Titanyum-Alüminyum Nitrür (TiAlN) karşılaştırmak için TiN ve TiAlN kaplamalı YHÇ numunelere de aşınma deneyleri yapılmıştır. Aşınma deneyinde alümina ve 440C paslanmaz çelik toplar kullanılmış ve deneyler kuru ortamda gerçekleştirilmiştir. Alümina top deneyi 2N ve 5N; 440C

deneyi ise 2N yük altında yapılmıştır. Aşınma deneyi parametreleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Aşınma deneyi parametreleri

Aşındırıcı	Çap (mm)	Yük (N)	Mesafe (m)	Hız (cm/sn)	Sıcaklık (T)	Nem (%)
Alumina-1	10	2	500	20	24	50-55
Alumina-II	10	5	500	20	24	50-55
440C	10	2	500	20	24	50-55

5. DENEY SONUÇLARI

5.1. Yüzey Pürüzlülüğü

Yüzey Pürüzlülüğü ölçümleri Mahr Perthern S8P Perthometer profilometre cihazında yapılmıştır. TiAlSiN kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerleri (Ra) Tablo 5.1’de görülmektedir.

Tablo 5.1 TiAlSiN kaplamaların yüzey pürüzlülükleri (Ra)

Kod	D1-A	D1-B	D2-A	D2-B	D3-A	D3-B	D4-A	D4-B	D5-A	D5-B	D6-A	D6-B
Ra (μ)	0,29	0,27	0,70	0,76	0,64	0,71	0,54	0,44	0,40	0,49	0,44	0,53

5.2. Kaplama Kalınlığı

Calotest sonucu ölçülen kaplama kalınlıkları (K) Tablo 5.2’de görülmektedir.

Tablo 5.2. TiAlSiN kaplamaların kalınlıkları

Kod	D1-A	D1-B	D2-A	D2-B	D3-A	D3-B	D4-A	D4-B	D5-A	D5-B	D6-A	D6-B
K (μ)	0,95	1,00	5,50	5,80	3,50	4,00	4,16	3,36	3,00	3,60	4,00	4,70

5.3. Kaplama Sertliği

TiAlSiN kaplamaların Fischer HP 100 X-Y Prog Ultra-Milro Sertlik cihazında ölçülen sertlikleri (H) Tablo 5.3’te görülmektedir.

Tablo 5.3 TiAlSiN kaplamaların sertlikleri

Kod	D1-A	D1-B	D2-A	D2-B	D3-A	D3-B	D4-A	D4-B	D5-A	D5-B	D6-A	D6-B
H (HV)	2427	2098	2150	2300	2500	2425	2864	3600	3220	2859	6500	4900

5.4. Kaplamaların Elastik Özellikleri

TiAlSiN filmlerin sertlik ölçümleri sonrası ortaya çıkan elastik toparlanma oranları tablo 5.4’de verilmiştir.

Tablo 5.4 TiAlSiN filmlerin elastik toparlanma oranları ($W_e\%$)

Numune	$W_e\%$
D2-A	65
D3-A	60
D4-A	66
D5-A	69
D6-A	81
D6-B	76

5.5. Kaplama Kompozisyonu

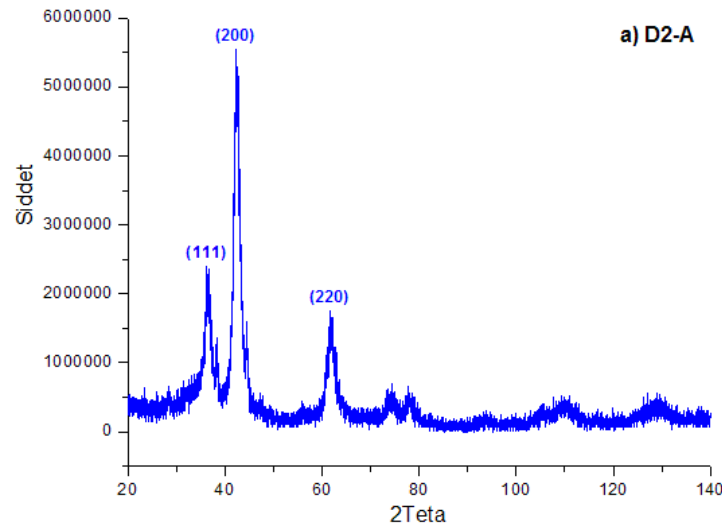
Kaplama kompozisyonunu belirlemek amacıyla EDS (Energy Dispersive Spectrometry) yöntemi kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.5'te verilmiştir.

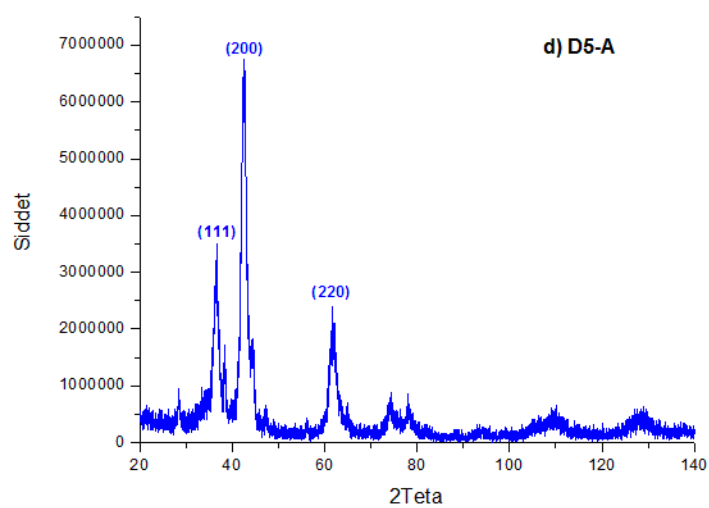
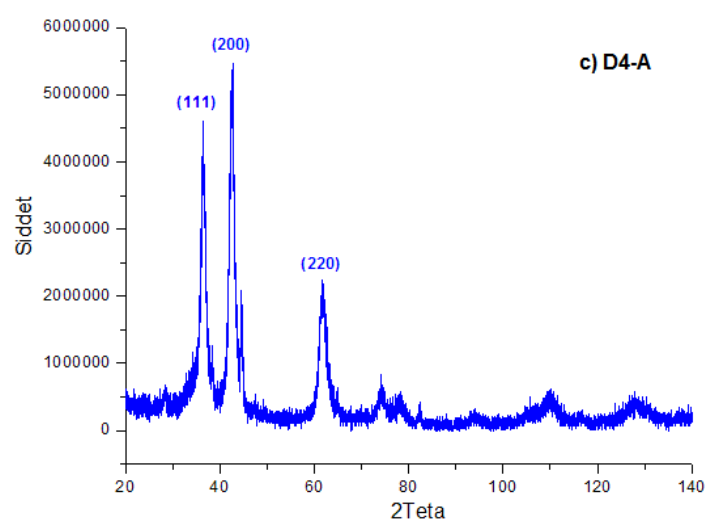
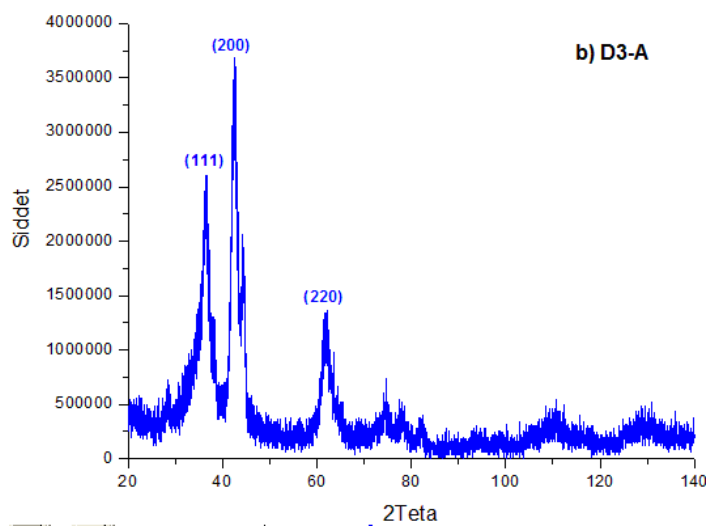
Tablo 5.5 TiAlSiN Kaplamaların azot dahil ve hariç olmak üzere atomik ve ağırlıksal kompozisyonları. Ti/(Al+Si) oranları

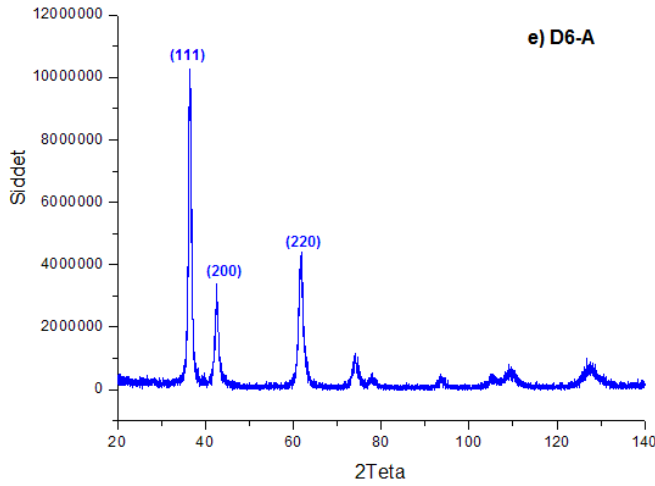
KOD	Ti at%	Al at%	Si at%	N at%	Ti w%	Al w%	Si w%	N w%	Ti at%	Al at%	Si at%	Ti/(Al+Si)
D1-A	21,33	40,46	13,78	24,43	35,93	38,41	13,62	12,00	28,22	53,54	18,24	0,39
D1-B	22,30	39,73	13,29	24,69	37,34	37,51	13,05	12,10	29,61	52,75	17,64	0,42
D2-A	33,23	29,73	10,30	26,74	52,04	26,25	9,46	12,25	45,36	40,59	14,05	0,83
D2-B	34,23	28,46	9,25	28,06	53,56	25,10	8,49	12,85	47,58	39,56	12,86	0,91
D3-A	29,77	33,43	11,18	25,62	47,50	30,07	10,47	11,96	40,02	44,94	15,03	0,67
D3-B	29,05	34,58	11,35	25,02	46,47	31,17	10,65	11,71	38,75	46,12	15,14	0,63
D4-A	38,15	26,71	8,52	26,22	57,80	22,82	7,58	11,80	51,70	36,20	11,55	1,08
D4-B	37,69	26,57	8,43	27,32	57,45	22,83	7,54	12,19	51,85	36,55	11,60	1,08
D5-A	40,27	23,85	7,75	28,13	60,56	20,22	6,84	12,38	56,03	33,18	10,79	1,27
D5-B	40,96	23,89	7,85	27,30	61,11	20,09	6,88	11,92	56,34	32,86	10,80	1,29
D6-A	63,38	8,87	3,22	24,52	81,84	6,46	2,44	9,27	83,98	11,75	4,27	5,24
D6-B	55,87	13,78	4,75	25,60	75,59	10,51	3,77	10,13	75,09	18,53	6,38	3,01

5.6. Faz Analizi

Kaplamaların faz analizleri Cu-K α ışıması kullanılarak ince film x-ışınları difraksiyonu yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 5.1'de TiAlSiN kaplamaların x-ışınları paternleri görülmektedir.







Şekil 5.1 TiAlSiN kaplamalı numunelerin x-ışınları paternleri a) D2-A, b) D3-A, c) D4-A, d) D5-A ve e) D6-A

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi numunelerde TiAlSiN kaplamadaki nc-TiN ve/veya nc-TiAlN kristallerinin (111), (200) ve (220) yönlerinde oluştuğu görülmektedir. Eğrilerin D2-A kodlu numuneden D6-A kodlu numuneye doğru daraldığı görülmektedir. Bu da kristalleşmenin arttığını ya da tanelerin büyüdüğünü göstermektedir.

5.7. Kaplamanın Tane Boyutları

Scherrer formülünden hesaplanan TiAlSiN filmlerin tane boyutları tablo 5.6’da görülmektedir.

Tablo 5.6 TiAlSiN filmlerdeki tane boyutları

Numune	Tane Boyutu (nm)
D2-A	11,233
D3-A	9,509
D4-A	12,654
D5-A	12,483
D6-A	18,374

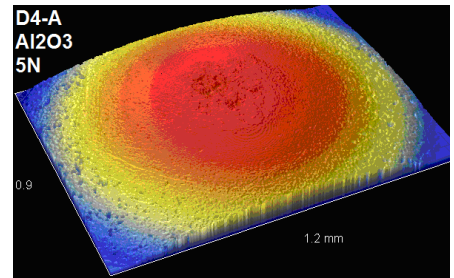
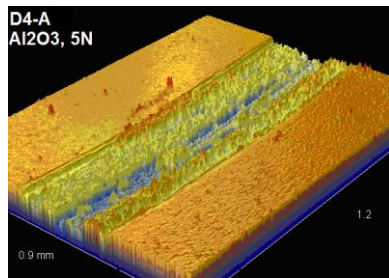
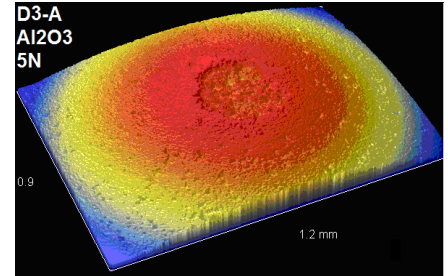
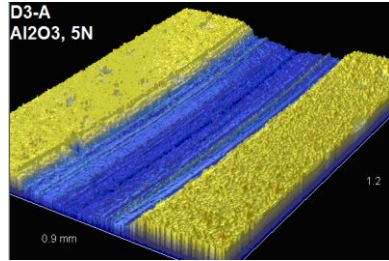
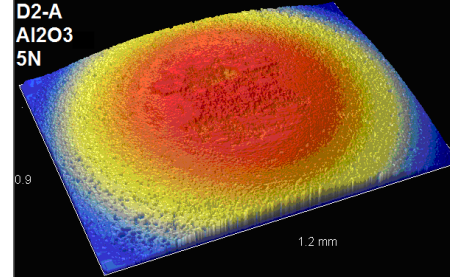
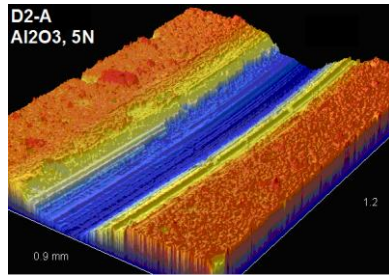
5.8. Aşınma Deneyi

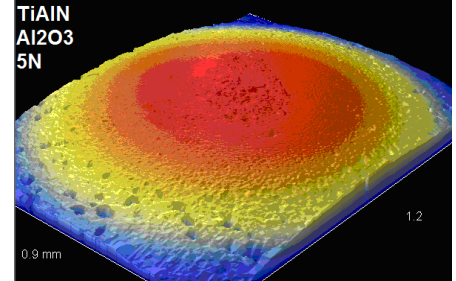
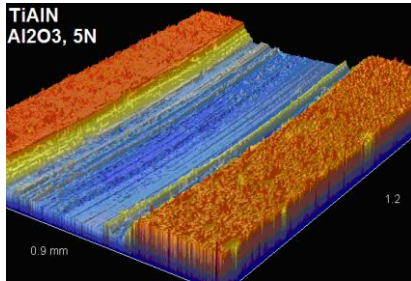
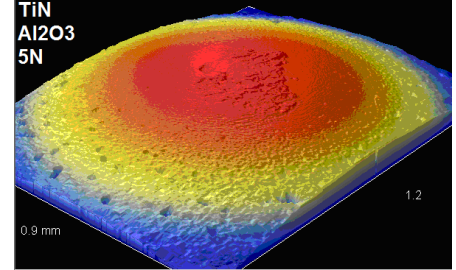
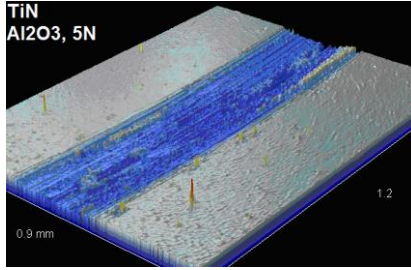
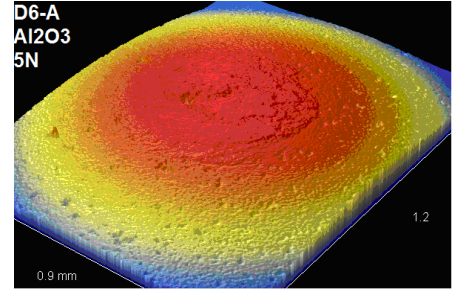
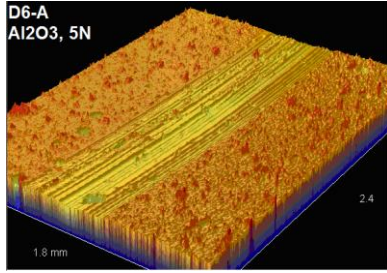
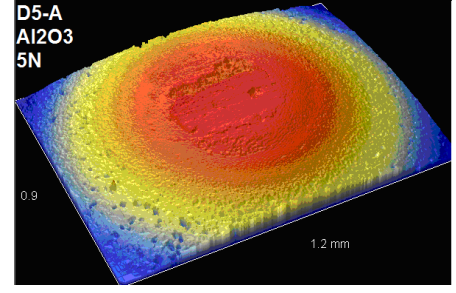
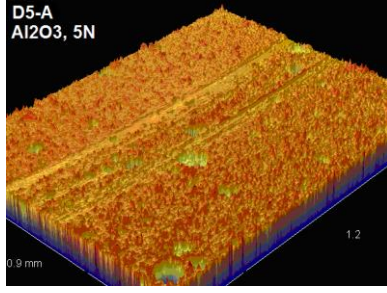
Aşınma deneyleri “Ball-On-Disk” metoduyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucu elde edilen TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalı numunelerin sürtünme katsayıları (F_s) Tablo 5.7’de verilmiştir.

Tablo 5.7 Aşınma deneyi sonucu elde edilen sürtünme katsayıları (F_s)

KOD	D2-A	D3-A	D4-A	D5-A	D6-A	TiN	TiAlN
Alümina 2N	0,758	0,739	0,817	0,795	0,671	0,708	0,830
Alümina 5N	0,823	0,792	0,741	0,789	0,781	0,722	0,748
440C 2N	0,842	0,860	0,842	0,888	0,875	0,742	0,746

Aşınma deneyleri sonrası numune ve aşındırıcı topraklar üzerindeki aşınma izlerinin görüntüleri VEECO WYKO NT1100 Optical Profiling cihazında alınmıştır. Aynı zamanda alınan görüntüler üzerinden hem numune hem de top üzerindeki aşınan bölgelerin hacimleri de hesaplanmıştır. Şekil 5.2’de alümina topla 5N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki, ve toplardaki aşınma bölgelerinin 3 boyutlu görüntüleri görülmektedir.





Şekil 5.2 Alümina top, 5N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamaların ve toplarının aşınma görüntüleri

Numunelerin üzerindeki aşınma hacmi (V_n) ASTM G99-c standardı doğrultusunda aşağıda görülen formülle hesaplanmaktadır. Formülde D aşınma izinin yarıçapı (mm), W aşınma izinin genişliği (mm) ve R ise topun yarıçapıdır (mm).

$$V_n = \pi * D * W^3 / 6 * R \quad (5.1)$$

Topların üzerindeki aşınma hacmi (V_t) ise aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır. Formülde r toptaki aşınma çapı (mm), R ise topun yarıçapıdır (mm).

$$V_t = \pi * r^4 / 64 * R \quad (5.2)$$

Alümina top 2N ve 5N ve 440C top 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu numunelerdeki (N) ve toplardaki (T) aşınma hacimleri Tablo 5.8, 5.9 ve 5.10’da görülmektedir.

Tablo 5.8 Alümina top, 2N yük altındaki aşınma deneyi sonucu hesaplanan numune ve toplardaki aşınma hacimleri

		D mm	W mm	R mm	r mm	Hacim mm3
D2	N	5,15	0,245	5	-	0,198
	A	-	-	5	0,219	0,00056
D3	N	5,15	0,245	5	-	0,198
	A	-	-	5	0,122	0,00054
D4	N	5,15	0,221	5	-	0,145
	A	-	-	5	0,193	0,00034
D5	N	5,15	0,216	5	-	0,136
	A	-	-	5	0,18	0,00026
D6	N	7	0,191	5	-	0,128
	A	-	-	5	0,143	0,00010
TiN	N	5,01	0,289	5	-	0,316
	T	-	-	5	0,263	0,00117
AlTiN	N	5,01	0,341	5	-	0,520
	T	-	-	5	0,263	0,00117

Tablo 5.9 Alümina top, 5N yük altındaki aşınma deneyi sonucu hesaplanan numune ve toplardaki aşınma hacimleri

		D mm	W mm	R mm	r mm	Hacim mm3
D2	N	7,01	0,483	5	-	2,067
	A	-	-	5	0,384	0,00533
D3	N	10,01	0,479	5	-	2,879
	A	-	-	5	0,313	0,00235
D4	N	7,01	0,273	5	-	0,373
	A	-	-	5	0,309	0,00224
D5	N	7,01	0,223	5	-	0,203
	A	-	-	5	0,384	0,00533
D6	N	8,5	0,15	5	-	0,075
	A	-	-	5	0,355	0,00390
TiN	N	7	0,324	5	-	0,623
	T	-	-	5	0,33	0,00291
AlTiN	N	7	0,33	5	-	0,658
	T	-	-	5	0,38	0,00512

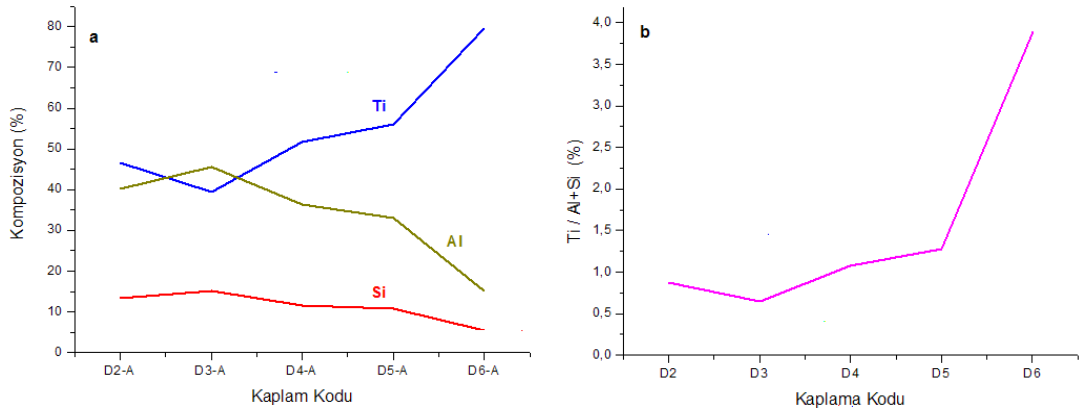
Tablo 5.10 440C top, 2N yük altındaki aşınma deneyi sonucu hesaplanan numune ve toplardaki aşınma hacimleri

		D mm	W mm	R mm	r mm	Hacim mm3
D2	N	8,04	0,69	5	-	6,91
A	T	-	-	5	1,345	0,803
D3	N	8,04	0,851	5	-	12,97
A	T	-	-	5	0,970	0,217
D4	N	8,04	0,627	5	-	5,19
A	T	-	-	5	0,886	0,151
D5	N	8,04	0,575	5	-	4,00
A	T	-	-	5	0,783	0,092
D6	N	10,51	0,48	5	-	3,04
A	T	-	-	5	0,692	0,056
TiN	N	8	0,324	5	-	0,71
	T	-	-	5	0,484	0,013
AlTiN	N	8	0,33	5	-	0,75
	T	-	-	5	0,935	0,187

6. KARAKTERİZASYON SONUÇLARI VE İRDELEME

6.1. Kaplamaların Kimyasal Kompozisyon Analizleri

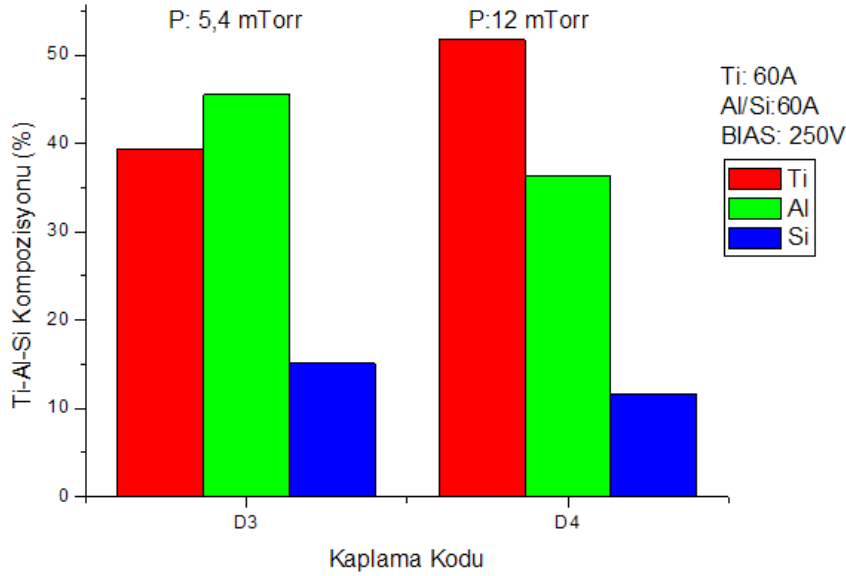
Farklı basınç, bias voltajı ve Ti ve Al:Si katot akımlarında 5 deney yapılarak TiAlSiN kaplamadaki Si oranının kaplamanın özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Si oranının TiAlSiN kaplamaların sertlik ve aşınma dayanımı başta olmak üzere hemen hemen tüm özelliklerinde önemli etkileri görülmüştür. Si oranının özellikle %10'dan fazla olduğu durumda TiAlSiN kaplamada amorf faz oranı yükseldiği için kaplamaların karakteristik özelliklerini negatif yönde etkilediği görülmüşken, Si oranı ancak %4–6 oranında olduğunda TiAlSiN kaplamalardan beklenen özellikler elde edilmiştir. Şekil 6.1'de kaplamalardaki Ti-Al-Si kompozisyonu ve Ti/Al+Si oranları görülmektedir. Kompozisyonun ve özellikle Si oranının kaplama özelliklerine etkileri ileriki bölümlerde işlenecektir.



Şekil 6.1 a) TiAlSiN kaplamaların kompozisyonları, b) Ti/Al+Si oranları

Kaplama kompozisyonuna Ti ve Al:Si katotların buharlaştırıcı akımlarının etkisi doğru orantılıdır. Ancak deneylerde her iki katodun da akımları aynı anda değiştiği için akım değişiminin hangi katodu (Ti ve Al:Si) daha çok etkilediği saptanamamaktadır. Aynı şekilde kaplama kompozisyonuna BIAS voltajının etkisi hakkında diğer iki değişkenin (basınç ve buharlaştırıcı akımları) de değiştiği için karşılaştırma yapılamamıştır.

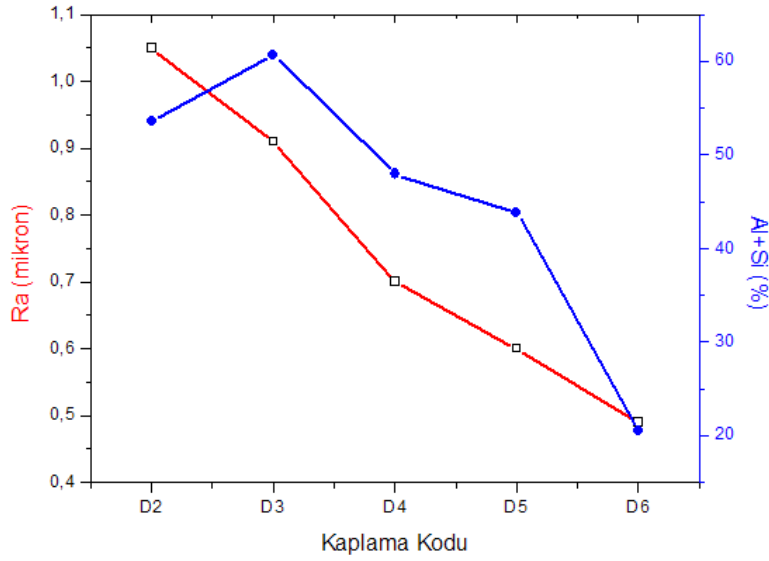
Kaplama kompozisyonuna kaplama basıncının etkisini incelemek için katot akımlarının ve bias voltajının sabit olduğu D3 ve D4 nolu kaplamalara bakıldığında basınç arttıkça kaplama kompozisyonundaki Ti oranının arttığını, Al ve Si oranının ise azaldığı görülmektedir (Şekil 6.2).



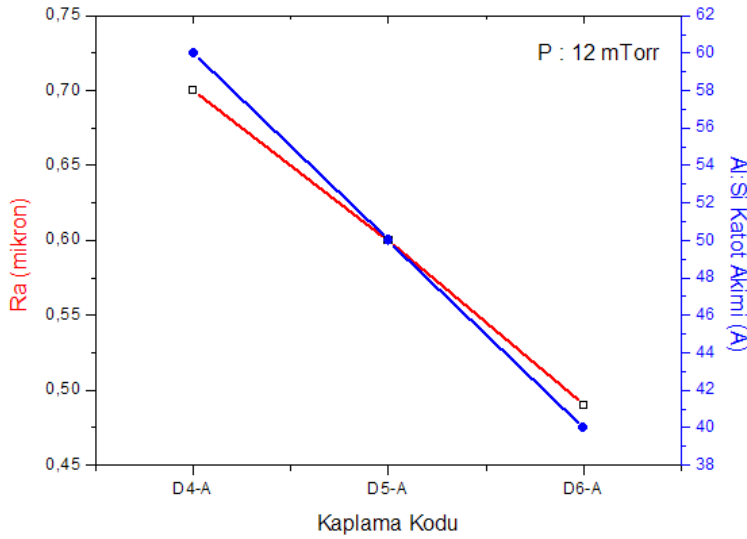
Şekil 6.2 Buharlaştırıcı akımlarının ve bias voltajının sabit olduğu D3 ve D4 nolu kaplamalardaki basıncın kompozisyona etkisi. D3 nolu kaplamada basınç 5,4 mTorr; D4 nolu kaplamada basınç 12 mTorr.

6.2. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülük ve Sertlik Analizleri

TiAlSiN kaplamaların yüzey pürüzlülüğü Al ve Si kompozisyonuyla doğru orantılı olduğu görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğü değerinin Al+Si oranının azalmasıyla 1,05 μm 'den 0,49 μm 'ye kadar indiği görülmektedir (Şekil 6.3). Bunun nedeni özellikle alüminyumun ark-FBB kaplama prosesinde katot üzerinde oluşan yüksek sıcaklıklardan dolayı eriyip droplet oluşturması ve oluşan dropletlerin numune üzerinde birikmesidir. Alüminyum gibi ergime sıcaklığı düşük metallerin ark-FBB yöntemiyle buharlaştırılmasında katot akımının mümkün olduğunca düşürülmesiyle droplet oluşumu azaltılabilir. Deneylerin sonuçlarında da basınç sabit olduğunda Al:Si katot akımının 60 A'den 40A'e kadar düşürülmesiyle droplet oranı azaldığından dolayı yüzey pürüzlülüğü değerinin de düştüğü görülmektedir (Şekil 6.4).



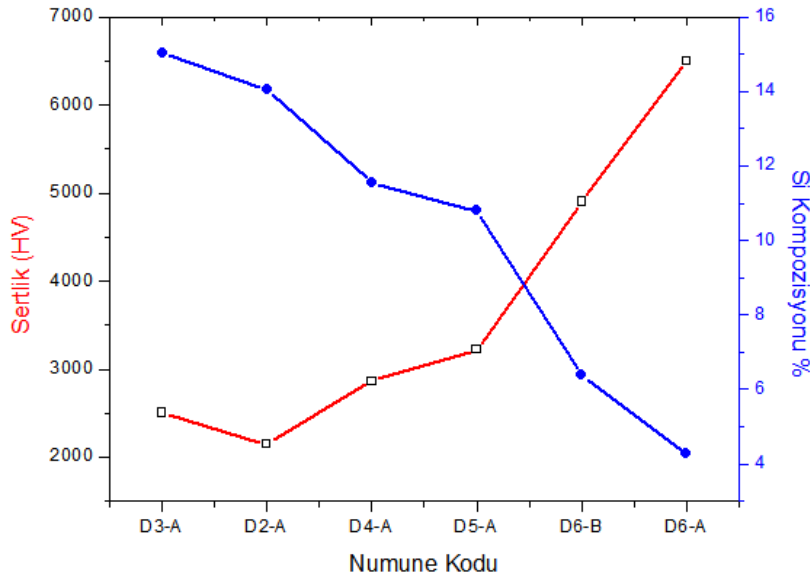
Şekil 6.3 Yüzey pürüzlülüğünün (Ra) Al+Si kompozisyonuyla değişimi



Şekil 6.4 Basıncın sabit olduğunda Al:Si katot akımının TiAlSiN kaplamanın yüzey pürüzlülüğüne etkisi

TiAlSiN kaplamaların sertlik değerlerinin Si kompozisyonuna oldukça fazla bağlı olduğu görülmüştür. Si oranı azaldıkça kaplamaların sertliğinin yükseldiği görülmektedir (Şekil 6.5). Si oranı %15'ten %5 seviyesine düştüğünde sertliğin 2000 HV'den 6500 HV'ye yükseldiği görülmüştür. Si oranının sertliğe etkisi o kadar önemlidir ki aynı kaplamadan kaplanan D6-A ve D6-B kodlu numunelerin sertlikleri aralarındaki Si oranının %2,11 düşmesiyle sertlik 4900 HV'den 6500 HV'e kadar yükselmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi tane boyutları nanometreler seviyesine indiğinde kaplamanın mukavemetini etkileyen yegâne mekanizma olan tane sınırı kaymasının önlenmesiyle sertliğin yükselmesi sağlanabilir. Tane sınırı kaymasını önlemenin bir yolu ise taneler arasına amorf bir fazın oluşmasıdır. Ancak iki tane

arasında angström seviyelerinde amorf faz bulunmalıdır. Aksi halde tane sınırı kayması devam edecektir [12]. Si oranı yüksek kaplamalarda amorf faz oranı yüksek olduğundan mukavemet ve sertlik düşüktür. Si oranı düşürüldüğünde ise sertliğin süper-sert mertebelere eriştiği gözlemlenmektedir. TiAlSiN kaplamanın baz kaplamaları TiN ve TiAlN olduğu ve bunların sertliklerinin 3200 HV ve 3600 HV olduğu düşünüldüğünde, erişilen 6500 HV sertliğin her iki kaplamanın 2 katı kadar daha sert olduğu görülmektedir. Ayrıca D6 kodlu kaplamada D6-A kodlu numunenin sertliğinin (6500 HV) D6-B kodlu ikinci numunenin sertliğinden (4900 HV) çok daha yüksek olmasının nedeni D6-B kodlu numunenin proses sırasında kendi ekseninde dönmemesi ve ters tarafa dönmesi sonucu Si oranının daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır (D6-A: 4,27 %Si, D6-B: 6,38 %Si). Görüldüğü gibi kaplamada Si oranının %2,11 daha az olması dahi kaplamada çok büyük sertlik farklılıklarına neden olmaktadır.

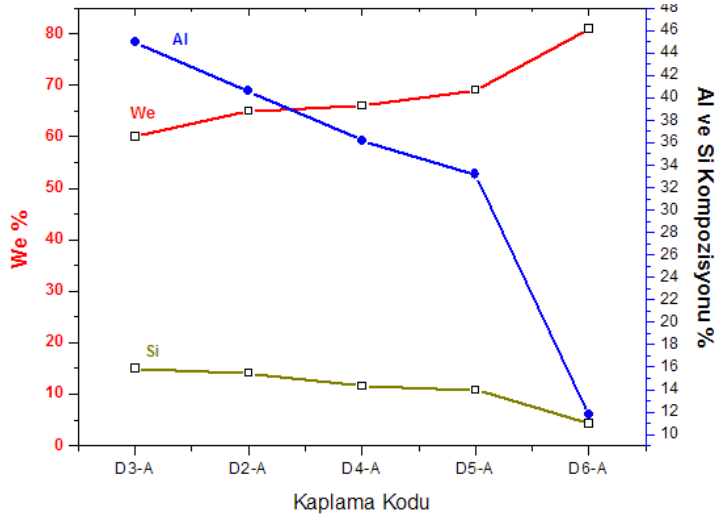


Şekil 6.5 Si oranının TiAlSiN kaplama sertliğine etkisi

6.3. Kaplamaların Elastik Özelliklerinin Analizi

Sertlik deneyi sonrası TiAlSiN kaplamaların elastik toparlanma yüzdesi (We%) grafiğini kaplamadaki Al ve Si oranıyla ilişkisini gösteren grafik Şekil 6.6'da görülmektedir. Kaplamadaki Al ve Si oranı düşükçe elastik toparlanma oranının %60'lardan %80'lere kadar çıktığı görülmektedir. Grafikten elastik toparlanma oranına kaplamadaki Si oranının daha etkili olduğu gibi bir sonuç çıkarılabilir.

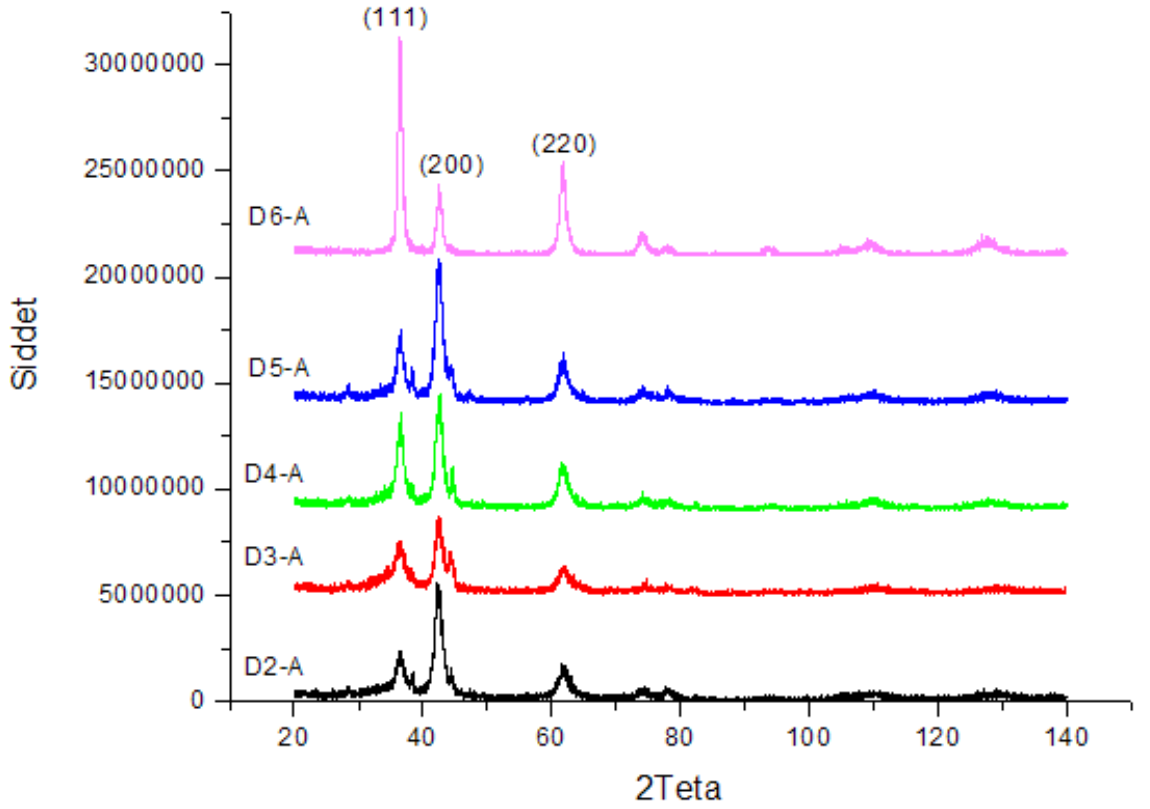
Bunun nedeni ise We% ve Si% eğrilerinin mutlak değerinin neredeyse aynı olduğudur.



Şekil 6.6 TiAlSiN kaplamalardaki elastik toparlanma oranının (We%) Al ve Si kompozisyonuyla değişimi

6.4. Kaplamaların Faz Analizleri

TiAlSiN kaplamaların x-ışınları difraksiyon paternleri incelendiğinde (Şekil 6.7) kaplama içerisinde oluşan fazların ymk TiN kaplamayla aynı olduğu görülmektedir. Carvalho'ya göre [16],[17] TiAlSiN kaplama sisteminde Si ve az miktardaki Al amorf SiN_x ve AlN ($\alpha\text{-SiN}_x$, $\alpha\text{-AlN}$) fazı oluşturmaktadır. TiN ve TiAlN fazları ise yapıdaki nano-kristalin fazları (nc-TiN, nc-TiAlN) oluşturmaktadır. Alüminyumun ymk TiN kristalinde Ti atomuyla yer değiştirmesiyle nc-TiAlN taneleri oluşmaktadır.



Şekil 6.7 TiAlSiN kaplamaların x-ışınları difraksiyon paternleri

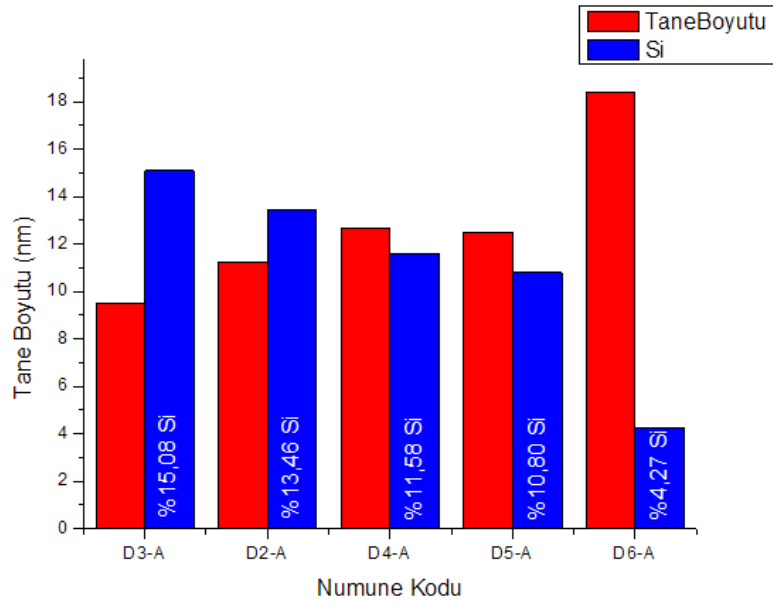
Kaplama içersindeki Si oranı azaldıkça piklerin daraldığı görülmektedir. Piklerin daralması ise nc-TiN/TiAlN tanelerinin büyümesi anlamına gelmektedir. Diğer bir deyişle kaplamadaki Si oranı azaldıkça nano-kristallerin tane boyutu büyümektedir. Carvalho bu durumu artan Si oranıyla oluşan yüksek orandaki a-SiN_x yapının nc-TiN/TiAlN yapının etrafını sıkıca sararak kristallerin büyümesinin engellemesi olarak açıklamıştır [17].

nc-TiN/TiAlN tanelerinin yönlendiği düzlemlere bakıldığında genel olarak kristal oryantasyonunun (111), (200) ve (220) düzlemlerinde olduğu ve Si oranına bağlı olarak hangi yönlenmenin baskın olduğu görülmektedir. Kaplamadaki Si oranının yüksek olduğu (10<%Si) kaplamalarda (D2, D3, D4, D5), nano-kristallerin (200) düzleminde yoğunlaştığı görülürken; Si oranı düştükçe ($\approx$ %5), nano-kristallerin (111) ve (220) düzlemlerinde daha da yoğunlaştığı ve (200) düzlemindeki yoğunluğun diğerlerine göre azaldığı görülmektedir. Genel olarak Si oranının en düşük olduğu D6 kodlu numunelerde nano-kristallerin en yoğun olduğu düzlem (111) düzlemdir ayrıca diğerlerinde görülmeyen (311), (222), ve (422) düzlemleri de görülmektedir. Pelleg'e göre [16] TiAlSiN kaplamalardaki Si kompozisyonunun nano-kristallerin tane boyutunu etkilediği gibi oryantasyonunu da etkilemektedir. Si

kompozisyonunun yükselmesiyle tanelerin küçülmesi ve (111) yansımasının sönmesini enerji faktörüyle açıklanmaktadır. Tane içindeki atom sayısı düştüğünde artan yüzey serbest enerjisinin toplam serbest enerjideki oranının artmasıyla önemli bir özellik teşkil etmektedir. Artan serbest yüzey enerjisini azaltmak için serbest yüzey enerjisi daha düşük olan bir oryantasyona geçmektedir. Örnek olarak TiN kaplamanın (111) oryantasyonundaki serbest yüzey enerjisi $4 \cdot 10^{-4} \text{ Jcm}^{-2}$ iken; (100) oryantasyonunda $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ Jcm}^{-2}$ 'dir.

6.5. Kaplamaların Tane Boyutu Analizleri

TiAlSiN kaplamalardaki tane boyutlarının da kaplamadaki Si oranına bağlı olduğu görülmektedir. Şekil 6.8'de görüldüğü gibi kaplamadaki Si oranı artarken tane boyutlarının düştüğü görülmektedir. Carvalho artan Si oranıyla oluşan yüksek orandaki a-SiN_x yapının nc-TiN/TiAlN yapının etrafını sıkıca sararak kristallerin büyümesinin engellediğini bildirmiştir [17].

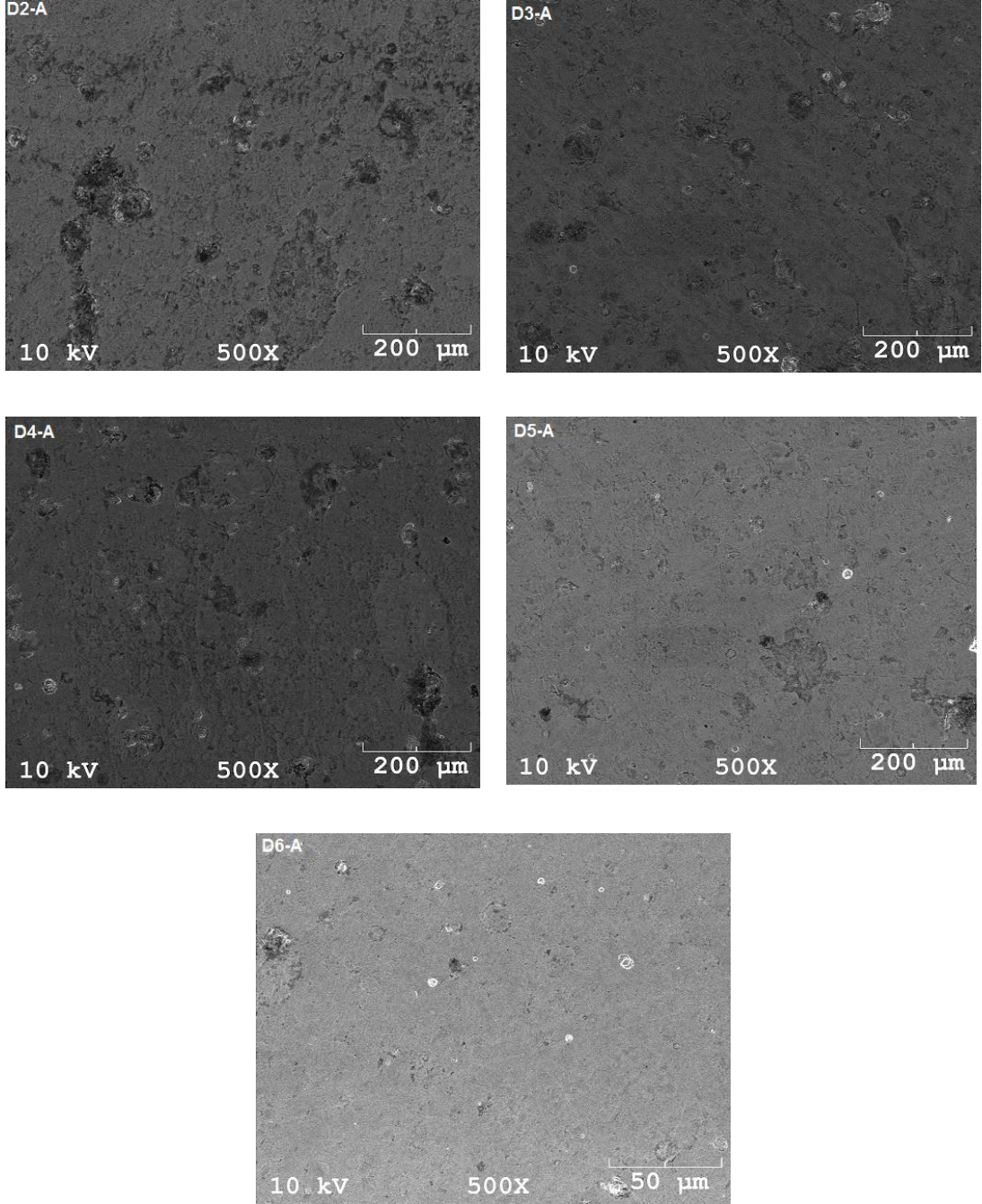


Şekil 6.8 TiAlSiN kaplamalardaki tane boyutuna Si oranının etkisi

6.6. Kaplamaların Aşınma Özellikleri

Aşınma deneylerinde önce tarayıcı elektron mikroskopuyla TiAlSiN kaplamaların yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 6.9). Yüzey görüntülerinde kaplamalardaki droplet oranları karşılaştırılacak olursa kaplamalardaki özellikle alüminyum artışıyla droplet oranının arttığı görülmektedir. Kaplama sertliği gibi kaplamadaki dropletler de

aşınma dayanımı etkileyen bir faktördür. Bunun nedeni dropletler hem yüzey pürüzlülüğünü arttırması hem de kaplama yüzeyindeki mikro bölgelerin daha yumuşak olmasıdır.



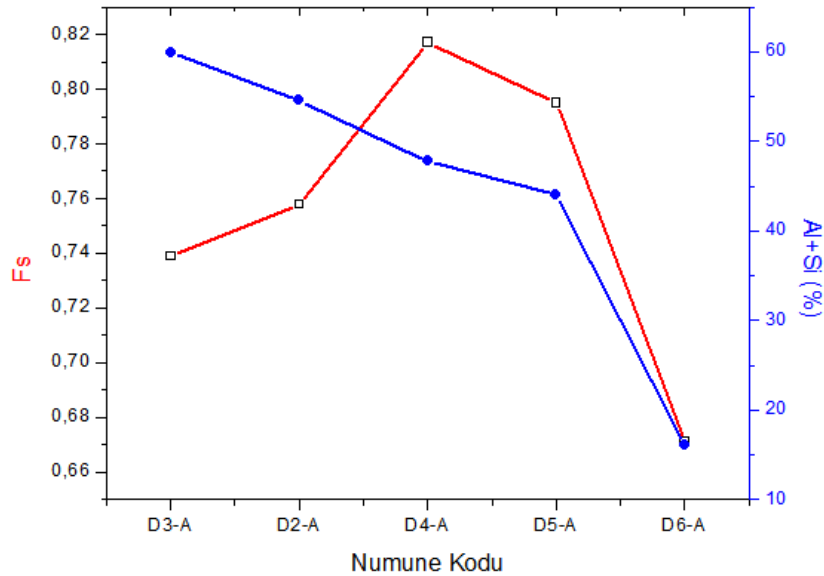
Şekil 6.9 Aşınma deneyinde önce taramalı elektron mikroskopuyla alınan kaplamaların yüzey görüntüleri

TiAlSiN kaplamaların aşınma özellikleri baz kaplamaları olan TiN ve TiAlN kaplamalarla karşılaştırmak için TiN ve TiAlN kaplamalara da aynı şartlarda “ball-on-disk” deneyleri uygulanmıştır. Deneylerde alümina ve 440C topraklar kullanılmıştır.

Alümina topla 2N ve 5N yük altında, 440C paslanmaz çelik topla ise 2N yük altında 500 m mesafede deneyler gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyleri sonrası numune ve top yüzeylerindeki aşınma izleri optik profilometrede görüntülenerek aşınma hacimleri hesaplanmıştır.

6.6.1. Alümina Top ve 2N Yük Altında Yapılan Aşınma Deneyleri Sonuçları

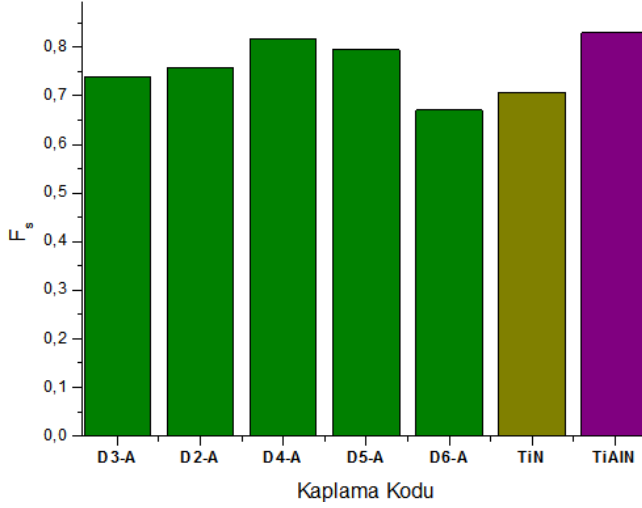
Kuru ortam alümina top ve 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN kaplamaları kendi içinde karşılaştırdığımızda elde edilen sürtünme katsayılarının (F_s) Al ve Si içeriğiyle doğru orantılı olduğu görülmektedir (Şekil 6.10). Al+Si oranı %40'ın üzerinde olan D2-A, D3-A, D4-A ve D5-A kodlu kaplamalarda sürtünme katsayıları birbirine yakinken (0,74-0,82), D6-A kodlu Al+Si oranının %16 olduğu kaplamada ise sürtünme katsayısı 0,67'ye kadar inmektedir. Bunun bir nedeni kaplamalardaki alüminyum içeriği yükseldikçe artan droplet oranı, diğer sonucu artan yüzey pürüzlülüğü bir diğer nedeni ise kaplama içersindeki Si oranının artmasıyla kaplama sertliklerinin düşmesidir. Şekil 6.10'da görüldüğü gibi Al+Si oranı en yüksek olan D3-A kodlu numuneden sonraki iki numunedeki artan sürtünme katsayısının nedeni olarak kaplama kompozisyonunun haricinde dış etkenler olduğu düşünülmektedir. Dış etkenler olarak ortamdaki nem, kaplamalar üzerinde bulunabilecek çok ince yağ filmi gösterilebilir.



Şekil 6.10 TiAlSiN kaplamalardaki Al+Si oranının sürtünme katsayısına (F_s) etkisi

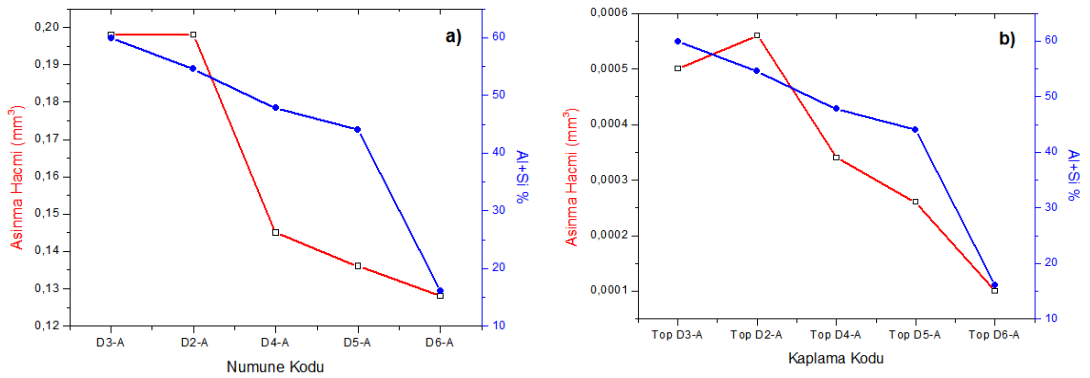
Alümina topla 2N yük altında yapılan aşınma deneylerini TiN ve TiAlN kaplamayla karşılaştırdığımızda Al+Si oranı en düşük olan D6-A kodlu numunenin sürtünme

katsayısının TiN ve TiAlN kaplamadan düşük olduğu görülmektedir (Şekil 6.11). Al+Si oranı daha yüksek olan kaplamalara baktığımızda ise sürtünme katsayılarının TiN kaplamadan daha yüksek olduğu; TiAlN kaplamadan ise daha düşük olduğu görülmektedir. Görüldüğü gibi TiN kaplamaya düşük oranlarda Al ve Si (%11,75 Al, %4,27 Si), TiAlN kaplamaya ise yüksek oranlarda dahi Si (>%10) eklendiğinde sürtünme katsayısının düştüğü görülmektedir (D6-A 0,671 < TiN 0,708 < D3-A 0,817 < TiAlN 0,830).



Şekil 6.11 TiAlSiN kaplamalara alümina top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayılarının TiN ve TiAlN kaplamayla karşılaştırılması

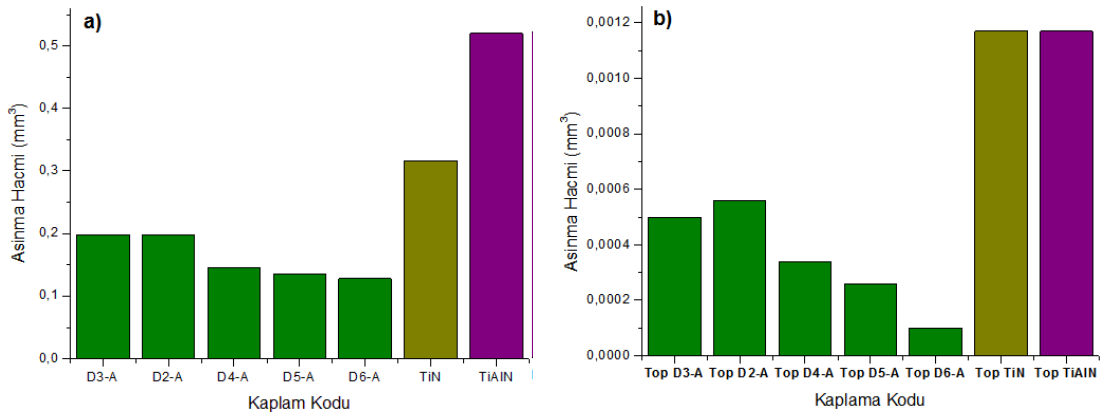
Alümina top, 2N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki ve toplarındaki aşınma hacimleri grafiksel olarak Şekil 6.12 ve Şekil 6.13’de görülmektedir.



Şekil 6.12 Alümina top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN kaplamadaki aşınma hacminin Al+Si oranıyla değişimi, b) alümina toptaki aşınma hacminin Al+Si oranıyla değişimi

Aşınmaya dayanıklı sert kaplamalardan arzu edilen özellik aşınma söz konusu olduğunda mümkün mertebe az aşınmasıdır. TiAlSiN kaplamalardaki Al ve Si oranı düştükçe kaplamalardaki aşınma hacminin düştüğü görülmektedir (Şekil 6.12a). Bu durumun Si oranının düşmesiyle sertliğin artmasından ve Al oranının düşmesiyle de dropletlerin azalmasından kaynaklandığı söylenebilir. Alümina toplardaki aşınma hacimleri incelendiğinde yine kaplamadaki Al ve Si oranının azalmasıyla toplardaki aşınma hacmi de azalmaktadır (Şekil 6.12b). Al ve Si oranının düştüğünde sertliğin daha yüksek değerleri çıktığı düşünüldüğünde, sert kaplamaların yumuşaklara göre topları daha fazla aşındırması gerektiği düşünülebilir. Ancak tam tersi olan bu durumu Al ve Si oranının azalmasıyla kaplamanın kendinden yağlama özelliğinin artmasıyla oluştuğu şeklinde açıklamak mümkündür.

TiAlSiN kaplamalardaki aşınma hacimlerini TiN ve TiAlN kaplamalardakiyle karşılaştırıldığında farklı Al ve Si oranında olan tüm TiAlSiN kaplamaların daha az aşındığı görülmektedir (Şekil 6.13a). Aynı şekilde TiAlSiN kaplamaların aşınma deneyinde kullanılan alümina topların TiN ve TiAlN deneylerinde kullanılan toplardan daha fazla aşındığı görülmektedir (Şekil 6.13b). Bu sonuçlardan yola çıkarak günümüzde YHÇ ve WC kesici takımlara yoğun olarak TiN ve TiAlN kaplamaların yapıldığı düşünüldüğünde, TiAlSiN kaplamalı takımlarla işlenen parçaların yüzey pürüzlülüklerinin daha iyi olacağı söylenebilir.

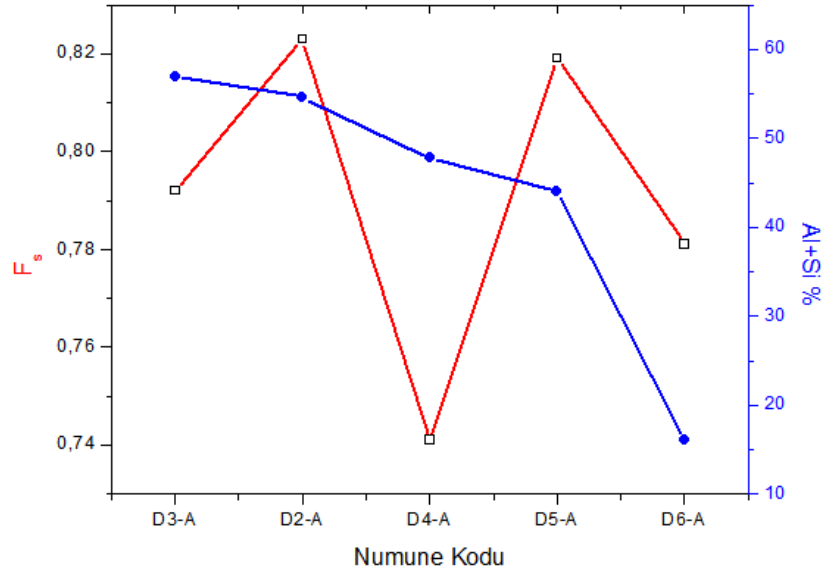


Şekil 6.13 Alümina top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki aşınma hacimleri, b) toplardaki aşınma hacmi

6.6.2. Alümina Top ve 5N Yük Altında Yapılan Aşınma Deneyleri Sonuçları

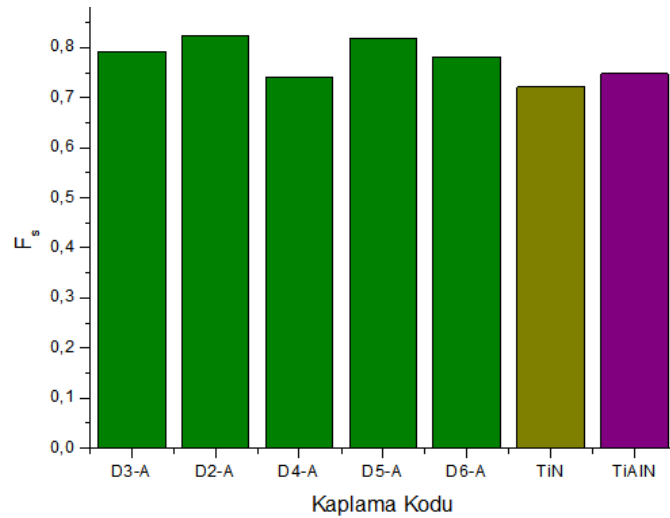
TiAlSiN kaplamaların alümina top, 5N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayıları (F_s) Şekil 6.14'te görülmektedir. Sürtünme katsayıları birbirine yakın olup kaplamalardaki Al ve Si oranıyla orantılı olmadığı

görülmektedir. Sürtünme katsayısı en düşük olan (F_s :0,741) kaplama D4-A kodlu kaplama (%Al:36,20, %Si:11,55) iken sürtünme katsayısı en yüksek olan (F_s :0,823) kaplama D2-A kodlu kaplamadır (%Al:40,59, %Si:14,05).



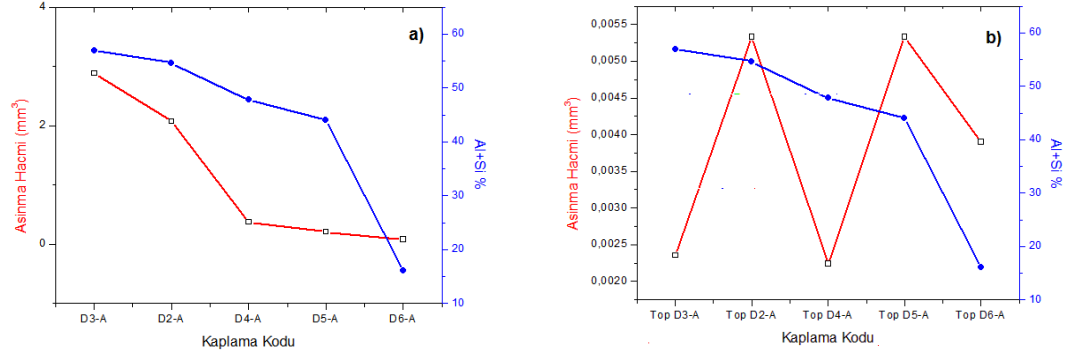
Şekil 6.14 TiAlSiN kaplamaların sürtünme katsayılarının (F_s) Al+Si oranıyla değişimi

TiAlSiN kaplamaların sürtünme katsayılarının TiN ve TiAlN kaplamaların sürtünme katsayılarıyla karşılaştırıldığında aralarında çok önemli fark görülmediği; ancak TiN kaplamanın sürtünme katsayısının (F_s :0,722) TiAlSiN ve TiAlN kaplamadan daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 6.14). TiAlN kaplamanın sürtünme katsayısı ise sürtünme katsayısı en düşük olan TiAlSiN kaplamayla (D4-A) hemen hemen aynıdır. Alümina top ve 5N yük altında yapılan deneyler sonucu TiAlSiN kaplamaların sürtünme katsayısı açısından avantajı olmadığı görülmektedir.



Şekil 6.15 Alümina Top, 5N yük altında yapılan deneyler sonucu TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamaların sürtünme katsayıları

Alümina top, 5N yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki ve toplardaki aşınma hacimleri grafiksel olarak Şekil 6.16 ve Şekil 6.17’de görülmektedir.

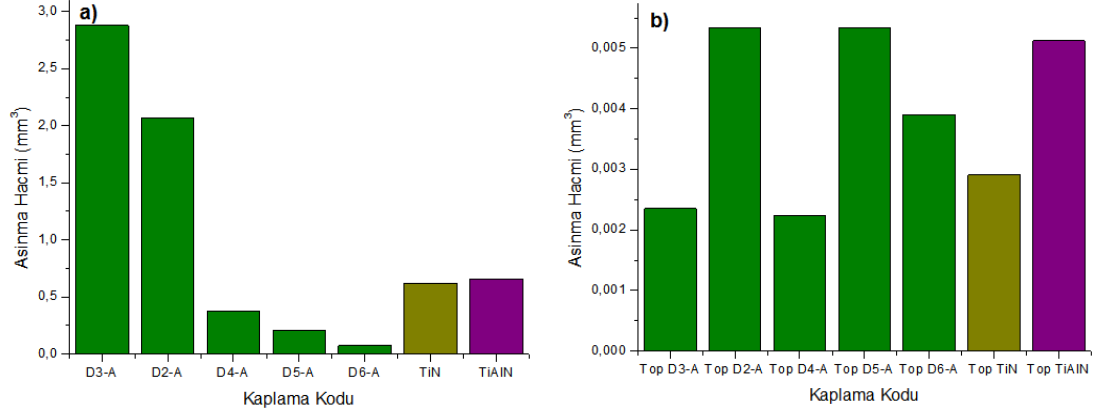


Şekil 6.16 Alümina top, 5N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN kaplamalardaki aşınma hacimleri, b) toplardaki aşınma hacimleri

Aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN kaplamaların aşınma hacimlerinin kaplamalardaki Al ve Si oranıyla doğru orantılı olduğu görülmektedir (Şekil 6.16a). Aşınma hacmi Al ve Si oranı en yüksek olan D3-A kodlu kaplamadan (%Al:44,94 - %Si:15,03) D4-A kodlu kaplamaya (%Al:36,20 - %Si:14,55) kadar hızla düşmekte; D4-A’dan D5-A ve D6-A kodlu kaplamalara doğru da bu düşüş eğimi azalmaktadır. Toplardaki aşınma hacimleri incelendiğinde kaplamadaki Al ve Si oranıyla herhangi bir ilişki söz konusu değildir (Şekil 6.16b). Kaplamadaki aşınma hacmi en yüksek olan D3-A kodlu numunenin topundaki aşınma hacmi ise en düşük değerdir. Aşınma dayanımı olan kaplamalar söz konusu olduğunda bu durumun tam tersi olması istenmektedir. Keza kaplamadaki aşınma hacmi en düşük olan D6-A kodlu numunenin topun aşınma hacmi nispeten yüksektir. Bu durumda ideal şartları sağlanmaktadır.

TiAlSiN kaplamalardaki aşınma hacimleri TiN ve TiAlN kaplamalardaki aşınma hacimleriyle karşılaştırıldığında D4-A, D5-A ve D6-A kodlu numunelerin aşınma hacimlerinin TiN ve TiAlN kaplamalardaki aşınma hacimlerin daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 6.17a). Aşınma hacmi en düşük olan D6-A kodlu TiAlSiN kaplamadaki aşınma hacmi TiN ve TiAlN kaplamadakinden yaklaşık 8 kat daha iyidir. Diğer bir deyişle TiN ve TiAlN kaplamalara düşük oranda Al ve/veya Si eklenerek elde edilen aşınma dayanımı çok daha yüksektir. Toplardaki aşınma hacimleri karşılaştırıldığında ise kesin bir orantı kurmak imkânsızdır. TiAlN kaplamadaki alümina topun aşınma hacmi en yüksek aşınma hacmine sahip D2-A ve D5-A kodlu TiAlSiN kaplamalara yakındır (Şekil 6.17b). TiN kaplamadaki alümina

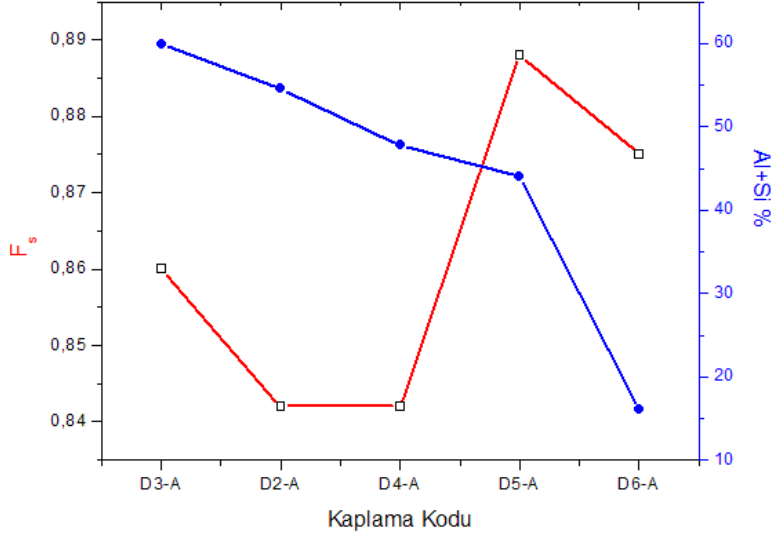
topun aşınma hacmi en düşük aşınma hacmine sahip D2-A ve D4-A kodlu TiAlSiN kaplamalardan biraz daha yüksektir. D6-A kodlu numunenin alümina topundaki aşınma hacmi hepsinin ortasındadır. Aşınma mekanizmasında kaplamadaki aşınma hacminin mümkün olduğunca düşük olması göz önüne alındığında D6-A kodlu numunenin topundaki aşınma hacminin değeri çok da önemli değildir.



Şekil 6.17 Alümina top, 5N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki aşınma hacimleri, b) toplardaki aşınma hacmi

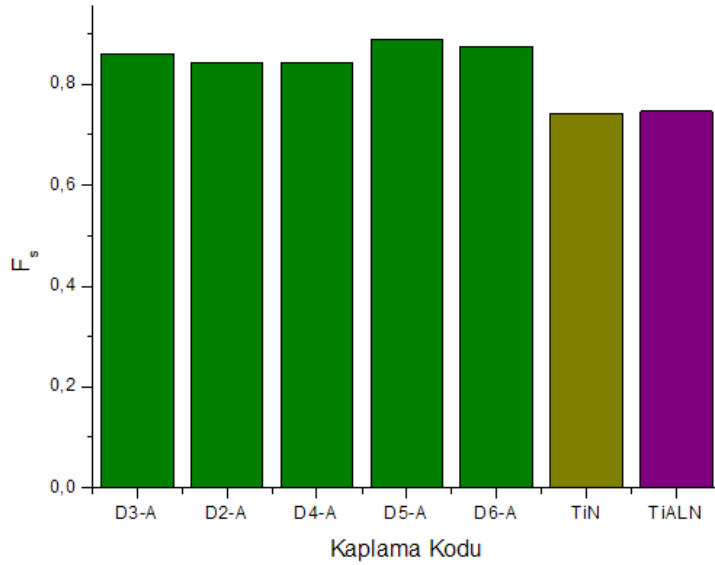
6.6.3. 440C Paslanmaz Çelik Top ve 2N Yük Altında Yapılan Aşınma Deneyleri Sonuçları

440C paslanmaz çelik topla yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN kaplamalardan elde edilen sürtünme katsayısının Al ve Si oranıyla ilişkisi Şekil 6.18'de görülmektedir. Al ve Si oranının düşmesiyle sürtünme katsayısı öncelikle düşmüş daha sonra ise Al ve Si oranının toplamda %47,76 olduğu kaplamadan sonra (D4-A) sürtünme katsayısı tekrar yükselmiştir. Ancak görüldüğü gibi TiAlSiN kaplamaların sürtünme katsayıları birbirine çok yakındır (sürtünme katsayıları 0,033 değerinde bir bölgede değişmektedir) dolayısıyla kaplamadaki Al ve Si oranının 440C paslanmaz topla yapılan deneyler sonucu kaplamaların sürtünme katsayılarına etkisini olmadığı anlaşılmaktadır.



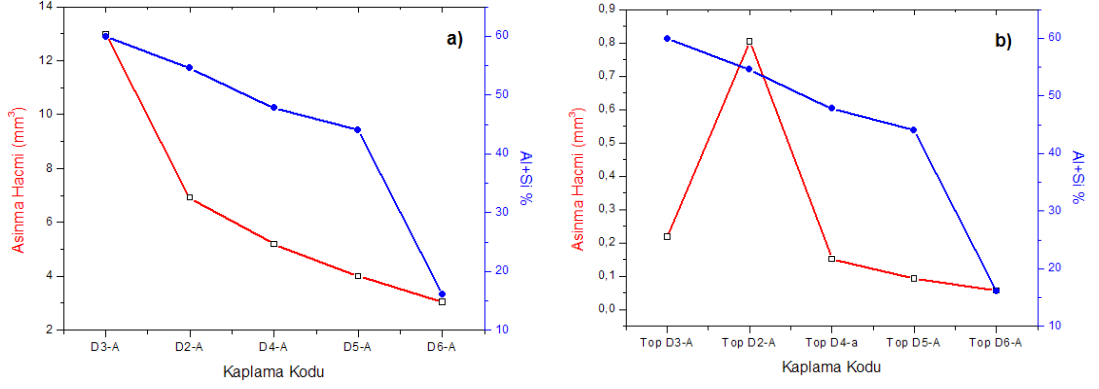
Şekil 6.18 440C paslanmaz top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN kaplamaların sürtünme katsayılarının (F_s) Al ve Si oranıyla etkileşimi

TiAlSiN kaplamaların sürtünme katsayılarını TiN ve TiAlN kaplamalarla karşılaştırıldığında TiN ve TiAlN kaplamaların sürtünme katsayılarının daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 6.19). Ancak TiN ve TiAlN kaplamalardan elde edilen sürtünme katsayılarının önemli derecede düşük olmadığı da görülmektedir.



Şekil 6.19 440C paslanmaz top, 2n yük altında gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonrası TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamaların sürtünme katsayıları

440C topla yapılan aşınma deneyleri sonrası TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalarda ve toplarında hesaplanan aşınma hacimleri Şekil 6.20 ve Şekil 6.21’de görülmektedir.

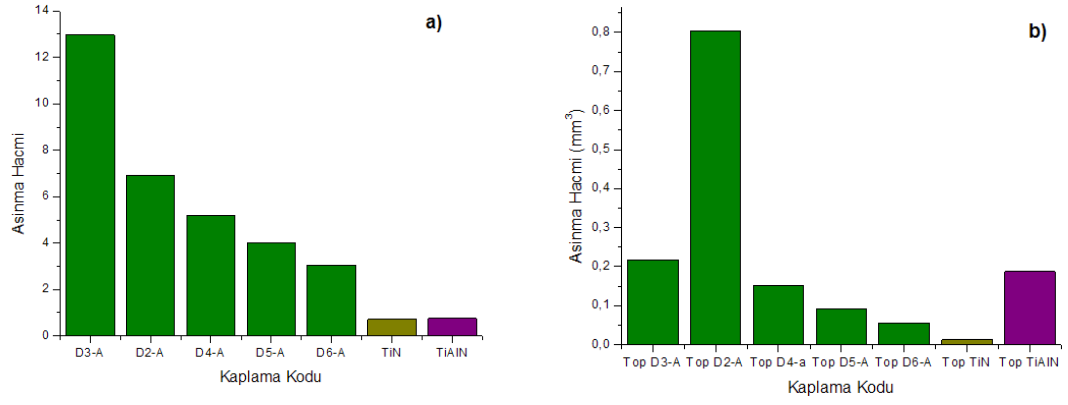


Şekil 6.20 440C paslanmaz çelik top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN kaplamalardaki aşınma hacimleri, b) toplardaki aşınma hacimleri

440C paslanmaz topla yapılan deneyler sonucunda TiAlSiN kaplamalardaki Al ve Si oranı azaldıkça kaplamalardaki aşınma hacminin azaldığı görülmektedir (Şekil 6.20a). Al ve Si oranının toplamda %60'lardan %16'lara inmesiyle kaplamadaki aşınma hacminin yaklaşık dört kat azaldığı görülmektedir. Bu da kaplamadaki Al ve Si oranının aşınma davranışları konusunda çok önemli olduğunu göstermektedir. 440C paslanmaz toplardaki aşınma hacimleri incelendiğinde genel olarak Al ve Si oranı azaldıkça toplardaki aşınma hacminin de azaldığı görülmektedir (Şekil 6.20b). Sonuç olarak kaplamanın özellikle düşük Si oranlarında kendinde yağlama özelliğine sahip olduğu söylenebilir.

Kaplamalardaki aşınma hacimleri TiN ve TiAlN kaplamalarla karşılaştırıldığında TiN ve TiAlN kaplamalardaki aşınma hacimlerinin TiAlSiN kaplamalardan daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 6.21a). Alümina toplardakinden aksi olan bu durumu açıklayacak birçok etken olabileceği gibi en önemli etken TiN ve TiAlN kaplamalarda yok denecek kadar az bulunan dropletlerdir. Dropletlerin yoğunluğunun çok düşük olmasıyla hem kaplamada homojen bir sertlik dağılımı sağlanmıştır, hem de yüzey pürüzlülüğü bu kaplamalarda daha düşüktür (Ra_{TiN} : 0,10 μm , Ra_{TiAlN} : 0,18 μm). Toplardaki aşınma hacimleri göz önüne alındığında TiN kaplamanın topunun hepsinden daha az aşındığı; TiAlN kaplamanın topunun ise TiAlSiN kaplamalardaki topların ortalama aşınma hacimleri kadar aşındığı görülmektedir (Şekil 6.21b). D5-A ve D6-A kodlu TiAlSiN kaplamalardaki topların TiAlN kaplamadaki toptan daha az; TiN kaplamadaki toptan daha fazla aşındığı görülmektedir. 440C topla yapılan deneyleri sonucu TiAlSiN kaplamaların TiN ve TiAlN kaplamadan aşınma özellikleri olarak daha iyi olduğunu söylemek mümkün

değildir. Ancak TiAlSiN kaplamalardaki droplet oranları düşürülebilirse aşınma mukavemetinin en az TiN ve TiAlN kaplamalar kadar iyi olacağı öngörülebilir.



Şekil 6.21 440C top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu a) TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki aşınma hacimleri, b) toplardaki aşınma hacmi

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ultra-sert nanokompozit TiAlSiN kaplamaların karakterizasyon deneyleri sonucu aşağıdaki sonuçları ulaşılmıştır.

- 1- TiAlSiN kaplamalarda Al oranı düştükçe yüzey pürüzlülükleri düşmektedir.
- 2- Kaplamalarda Si kompozisyonu düştükçe sertlik artmaktadır. Ancak ultra-sert değerlere Si oranı yaklaşık %5 civarında olduğunda ulaşılabilinmektedir.
- 3- Kaplamadaki Si içeriği düştükçe elastik toparlanma oranı %80 gibi çok yüksek değerlere çıkabilmektedir.
- 4- Si içeriğinin artmasıyla kaplamadaki tanelerin yönlenmesi (111) düzleminden (200) düzlemine doğru değişmektedir.
- 5- Kaplamaların tane boyutları 10-20 nm mertebelerindedir ve Si oranı artıkça tane boyutu azalmaktadır.
- 6- Alümina ve 440C paslanmaz çelik topla yapılan aşınma deneyleri sonrası TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamaların sürtünme katsayıları arasında önemli farklar yoktur.
- 7- Si içeriği düştükçe TiAlSiN kaplamaların aşınma dayanımı artmaktadır.
- 8- Alümina topla yapılan aşınma deneylerinde Si içeriği en düşük olan kaplama Ti ve TiAlN kaplamadan daha yüksek aşınma dayanımına sahiptir.
- 9- 440C topla yapılan aşınma deneylerinde TiN ve TiAlN kaplamaların aşınma dayanımı TiAlSiN kaplamalardan daha iyidir.

İleride yapılacak çalışmalarda TiAlSiN kaplamadaki Si oranının %10'un altında tutulması gerekmektedir. Kaplamanın yüzey pürüzlülüğü, aşınma dayanımı gibi özelliklerini daha iyi incelemek amacıyla alüminyumdan kaynaklanan droplet oranının düşürülmesi gerekmektedir. Aşınma dayanımı karakterize etmek için kazımalı aşınma deneyleri de yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

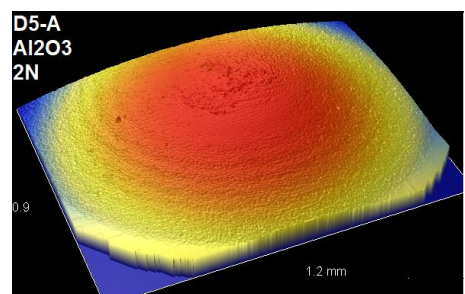
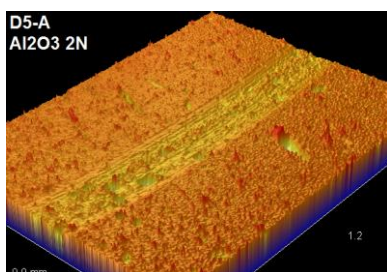
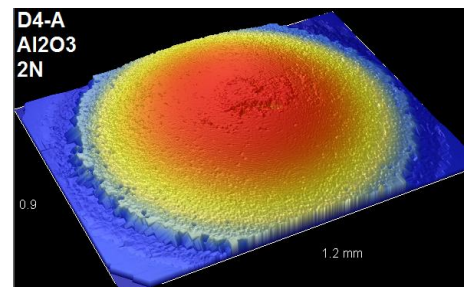
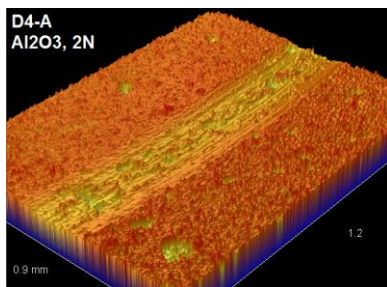
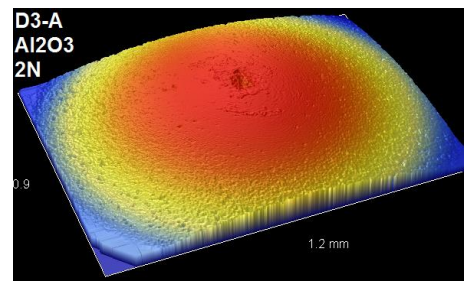
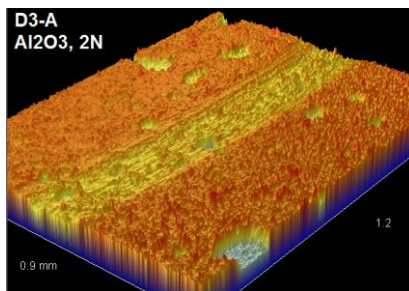
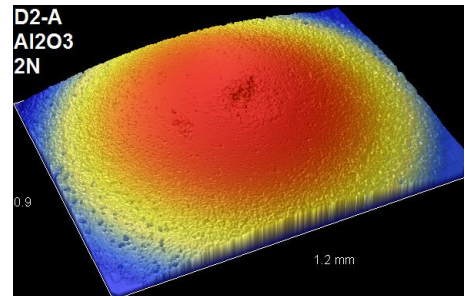
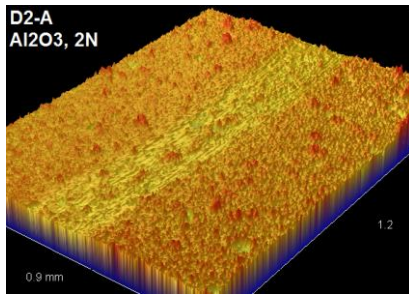
- [1] **Öztürk, A.**, 2003. Manyetik Sıçratma Tekniği ile Üretilmiş Mo₂N ve Nanokompozit Mo-N-Cu Kaplamaların Kazımalı Aşınma Davranışlarının Karşılaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi* , İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] **Musil, J.**, 2000. Hard and Superhard Nanocomposite Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **125**, 322-330.
- [3] **Meng, W.J., Zhang, X.D., Shi, B., Jiang, J.C., Rehn, L.E., Baldo, P.M., ve Tittsworth, R.C.**, 2003. Structure and Mechanical Properties of Ti-Si-N Ceramic Nanocomposite Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **163-164**, 251-259.
- [4] **Veprek, S., Nesladek, P., Niederhofer, A., Glatz, F., Jilek, M. ve Sima, M.**, 1998. Recent Progress in Superhard Nanocrystalline Composites: Towards Their Industrialization and Understanding of The Origin of the Superhardness, *Surface and Coatings Technology*, **108-109**, 138-147.
- [5] **Karvankova, P., Veprek-Keijman, M.G.J, Zindulka, O., Bergmaier, A. Ve Veprek, S.**, 2003. Superhard nc-TiN/a-BN and nc-TiN/a-TiB_x/a-BN Coatings Prepared by Plasma CVD and PVD: a Comparative Study Their Properties, *Surface and Coatings Technology*, **163-164**, 149-156.
- [6] **Mattox, D.M.**, 1998. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Process: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, Noyes Publications, New Jersey.
- [7] **Patscheider, J., Zehnder, T. Ve Diserens, M.**, 2001. Structure-Performance Relations in Nanocomposite Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **146-147**, 201-208.

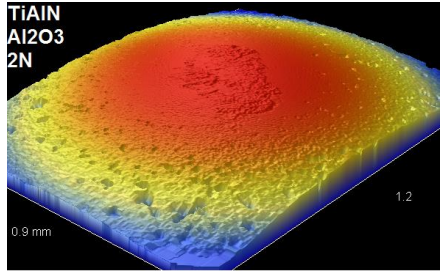
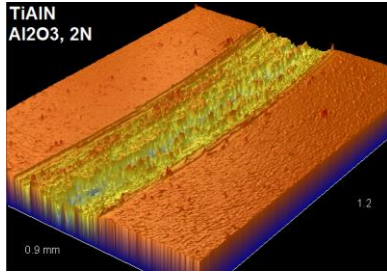
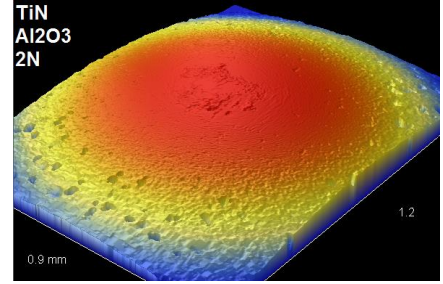
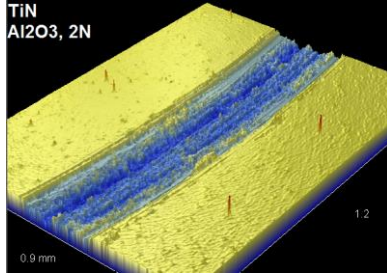
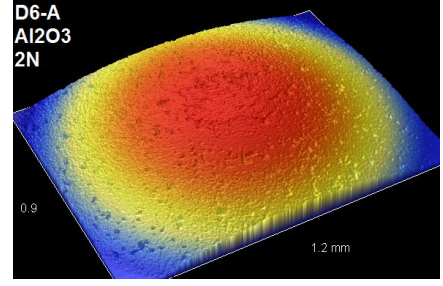
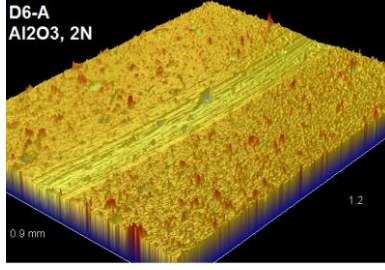
- [8] **Wu, M.L. Qian, W.D., Chung, Y.W., Wang, Y.Y., Wong, M.S. ve Sproul, W.D.,** 1997. Superhard Coatings of CN_x/ZrN Multilayers Prepared by DC Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, **308-309**, 113-117.
- [9] **Jensen, H., Sobota, J. ve Sorensen, G.,** 1997. A Study of Film Growth and Tribological Characterization of Nanostructured C-N/ TiN_x Multilayer Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **94-95**, 174-178.
- [10] **Jensen, H., Sobota, J. ve Sorensen, G.,** 1997. Film Growth of Nanostructured C-N/ TiN_x Multilayers Reactively Sputtered in Pure Nitrogen, *American Vacuum Society*, **16**, 1180.
- [11] **Musil, J., Zeman, P., Hruby, H. ve Mayrhofer, P.H.,** 1999. ZrN/Cu Nanocomposite Film – a Novel Superhard Material, *Surface and Coatings Technology*, **120-121**, 179-183.
- [12] **Zhang, S., Sun, D., Fu, Y. ve Du. H.,** 2003. Recent Advances of Superhard Nanocomposite Coatings : a Review, *Surface and Coatings Technology*, **167**, 113-119.
- [13] **Voevodin, A.A., Zabinski, J.S.,** 1998. Superhard, Functionally Gradient, Nanolayered and Nanocomposite Diamond-Like-Carbon Coatings for Wear Protection, *Diamond and Related Materials*, **7**, 463-467.
- [14] **Mitterer, C., Mayrhofer, P.H., Beschliesser, M., Losbichler, P., Warbichler, P., Hofer, F., Gibson, P.N., Gissler, W., Hruby, H., Musil, J. ve Vlcek, J.,** 1999. Microstructure and Properties of Nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **120-121**, 405-411.
- [15] **Benda, M., Musil, J.,** 1999. Plasma Nitriding Enhanced by Hollow Cathode Discharge – a New Method for Formation of Superhard Nanocomposite Coatings on Steel Surfaces, *Vacuum*, **55**, 171-175.
- [16] **Carvalho S., Riberio E., Rebouta L., Pacaud J., Goudeau Ph., Renault P.O., Riviere J.P., Tavares C.J.,** 2002. PVD Grown (Ti,Si,Al;)N Nanocomposite Coatings and (Ti,Al)N/(Ti,Si)N Multilayers: Structural and Mechanical Properties, *Surface and Coatings Technology*, **172**, 109-116.
- [17] **Carvalho S., Rebouta L., Riberio E., Vaz F., Denannot M.F., Pacaud J., Riviere J.P., Paumier F., Gaboriaud R.J., Alves E.,** 2004. Microstructure

of (Ti,Si,Al)N Nanocomposite Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **177-178**, 369-375.

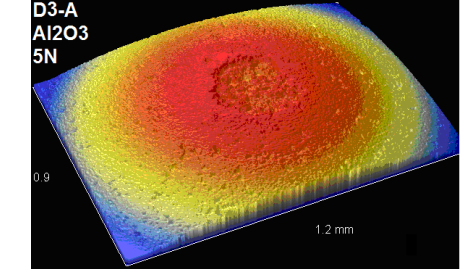
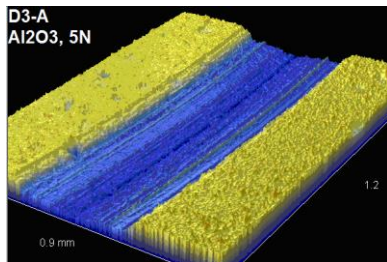
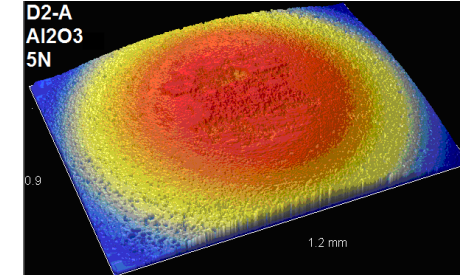
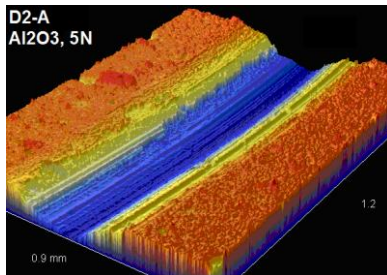
- [18] Parlinska-Wojtan M., Karimi A., Coddet O., Cselle T., Morstein M.,** 2004. Characterization of Thermally Treated TiAlSiN Coatings by TEM and Nanoindentation, *Surface And Coatings Technology*,**188-189**, 344-350.
- [19] Riberio E., Malczyk A., Carvalho S., Rebouta L., Fernandes J.V., Alves E., Miranda A.S.,** 2002. Effects of Ion Bombardment on Properties of D.C. Sputtered Superhard (Ti,Si,Al)N Nanocomposite Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **151-152**, 515-520.

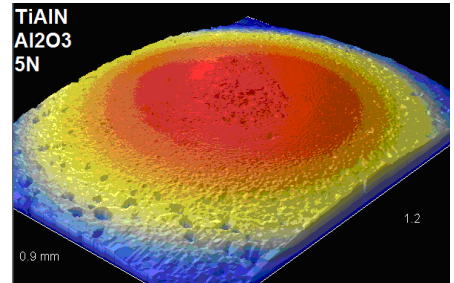
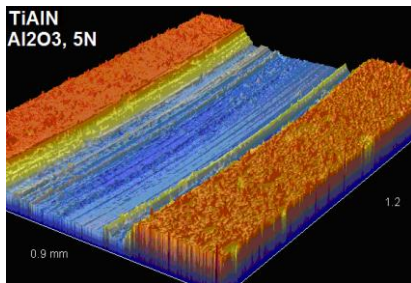
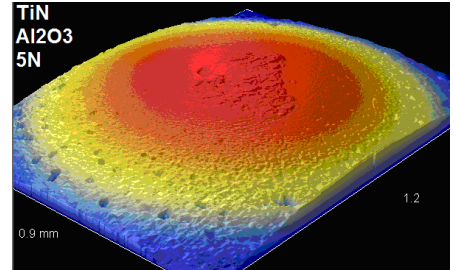
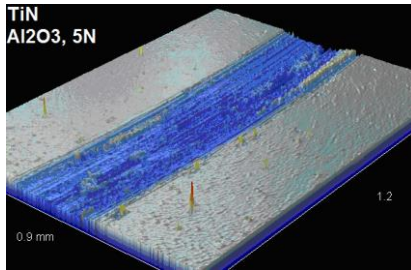
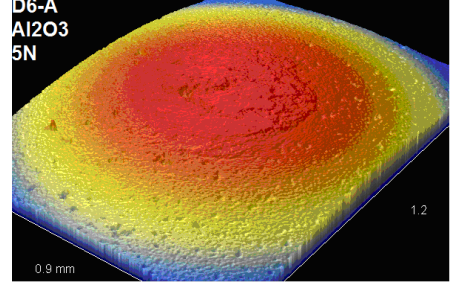
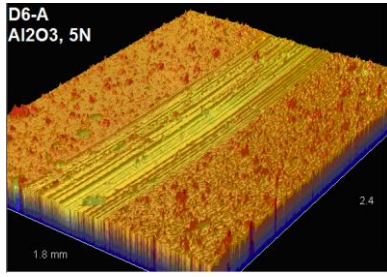
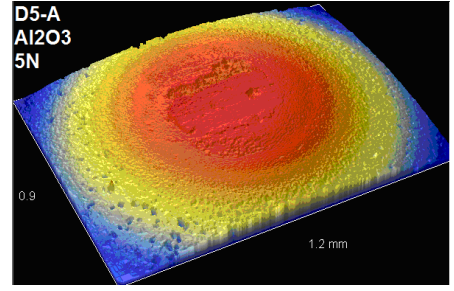
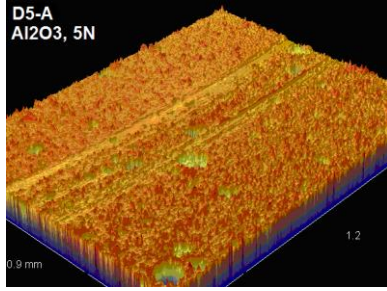
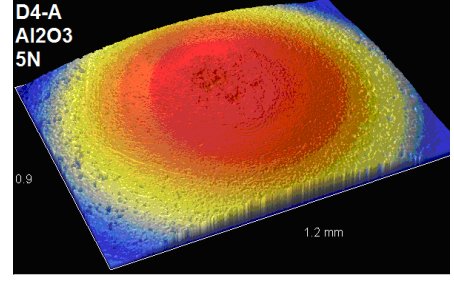
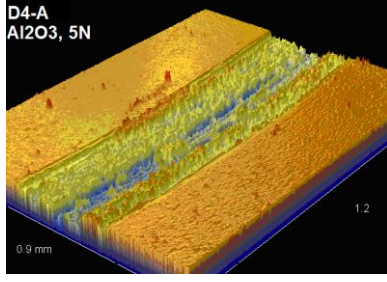
EKLER



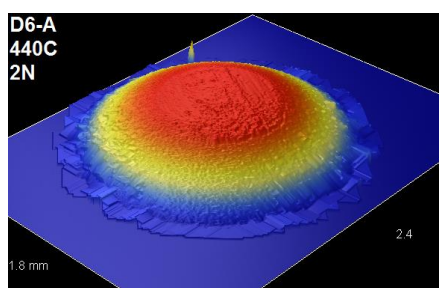
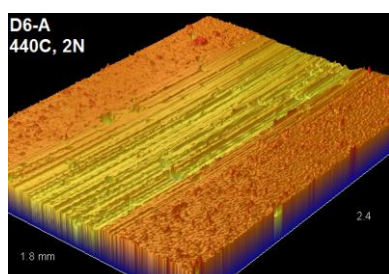
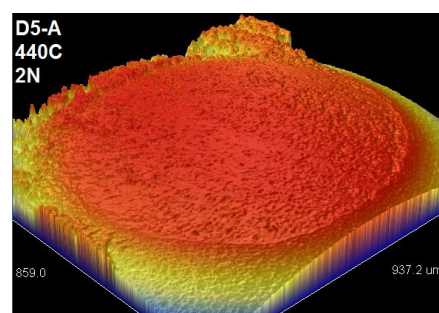
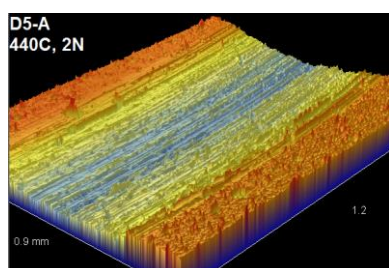
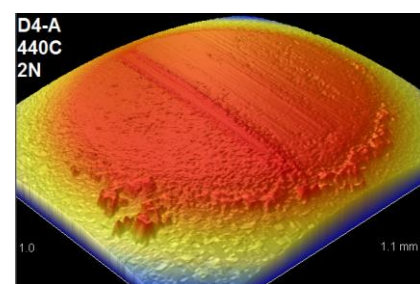
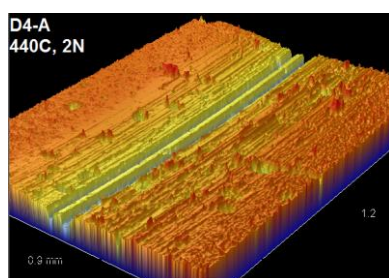
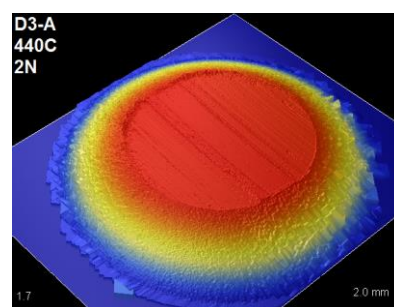
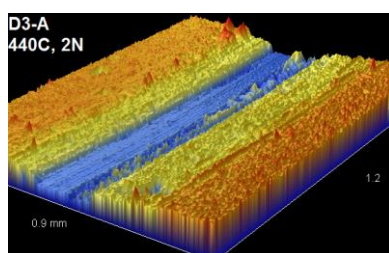
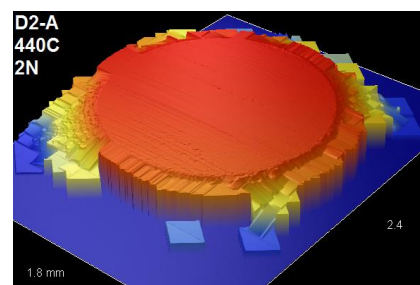
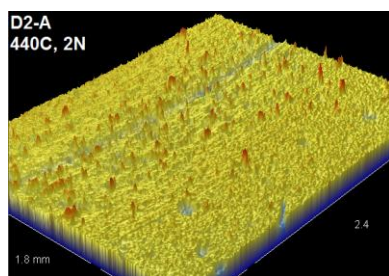


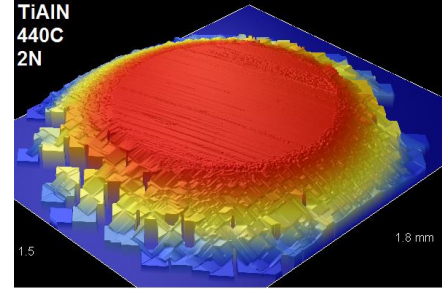
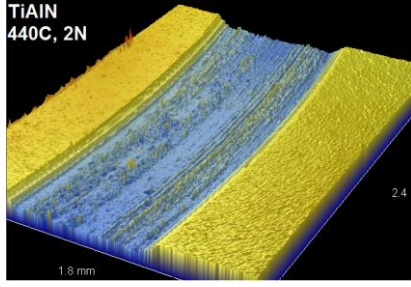
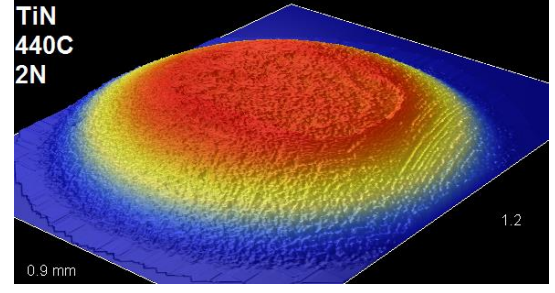
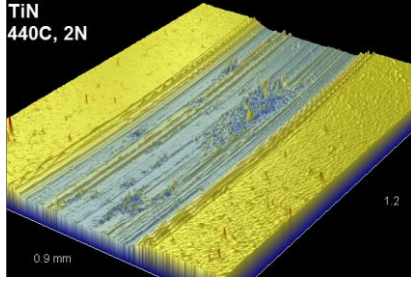
Şekil A.1. Alümina Top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki ve toplardaki aşınma görüntüleri





Şekil A.2 Alümina Top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki ve toplardaki aşınma görüntüleri





Şekil A.3. 440C paslanmaz top, 2N yük altında yapılan aşınma deneyleri sonucu TiAlSiN, TiN ve TiAlN kaplamalardaki ve toplarındaki aşınma görüntüleri

ÖZGEÇMİŞ

Fatih A. Soydan, 02.04.1980 yılında İstanbul’da doğdu. İlköğrenimini Kemal Kaya İlkokulunda, orta okul ve liseyi Adile Mermerci Anadolu Lisesinde okudu. 1998 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne girdi. Lisans programını 2003 yılında tamamladıktan sonra yine aynı yıl İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği’nde yüksek lisansına başladı ve halen yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.