İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TiN-Sb NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLERİN HİBRİT YÖNTEMLE KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. M. Barış DARYAL

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Programı : Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı: Yar. Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI

Ağustos 2005

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans süresince büyük bir sabırla bana yol gösteren, çalışmalarımda beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında bana elinden gelen bütün yardımı sunan kıymetli hocam Yar. Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI'ya teşekkür ederim.

Ne zaman ihtiyacım olsa bana yarımcı olan, bana metalurjiyi değil, mühendisliği öğreten sayın hocam Doç. Dr. Servet TİMUR'a, bana mesleğimi sevdirdiği için teşekkür ederim.

Tezim süresince, kaplama ve karakterizasyon aşamalarında bana yardım eden, tezimde büyük katkıya sahip Yük. Müh. Ahmet ÖZTÜRK'e, Yük. Müh. Vefa EZİRMİK'e, Yük. Müh. Ş. Murat TELLİ'ye, Yük. Müh. Tuncay TURUTOĞLU'na, Yük. Müh. Ebru Devrim ŞAM'a, Müh. Berk Ş. DEMİREL'e, Müh. Sevgin TÜRKELİ'ne ve Sn. Hüseyin SEZER'e teşekkür ederim.

Tezimle ilgili yoğunlaştığım dönemlerde, iş yerindeki yoğunluğumu hafifletmek için elinden geleni yapan Dr. Müh. Cem Oktaybaş'a teşekkür ederim.

Son olarak, benim üzerimde en büyük emekleri olan, desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen ve beni tüm seçimlerimde destekleyen, yol gösteren sevgili aileme en içten sevgi ve saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

Ağustos 2005 Met. Müh. Mehmet Barış DARYAL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ **ii**

İÇİNDEKİLER **iii**

KISALTMALAR **v**

TABLO LİSTESİ **vi**

ŞEKİL LİSTESİ **vii**

SEMBOL LİSTESİ **viii**

ÖZET **ix**

SUMMARY **xi**

GİRİŞ 1

1. SERT VE SÜPER SERT KAPLAMALAR **4**

1.1. Nanokompozit Kaplamalar 6

1.1.1. Nanokompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleri 7

1.1.1.1. Nanokompozit Kaplamaların Tribolojik Özellikleri 9

1.2. Nanokompozit İnce Film Oluşum Teorileri 9

1.2.1. İnce Film Büyüme Morfoloji Modelleri 9

1.2.2. Yapı ve Zon Modelleri 10

1.2.3. Nanokompozit Kaplamalarda Sertlik ve Mukavemet Artışı 11

1.2.3.1. Hall-Petch Etkisi 12

1.2.3.2. Griffith Teorisi 13

1.2.3.3. Koehler Teorisi 13

3. NANOKOMPOZİT KAPLAMLARIN ÜRETİMİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER **14**

3.1. Titanyum Nitrür Fazlı Nanokompozit Üretim Yöntemleri 14

3.2. Manyetik Alanda Sıçratma 19

3.2.1. Manyetik Alan Sıçratma Sistemleri 19

3.3. Katodik Ark 22

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **24**

4.1. Kaplama İşlemleri 24

4.2. Karakterizasyon İşlemleri 26

4.2.1. X-ışınları ile Faz Analizi ve Tane Boyutu Hesabı 26

4.2.2. Yüzey Pürüzlülü Ölçümleri 26
4.2.3. Kaplama Kalınlığı Ölçümü 26
4.2.4. Mikro Sertlik Deneyi 27
4.2.5. Kaplama Kompozisyonunun Tayini 27
4.2.6. Kaplama Büyüme Morfolojisinin Tayini 27
4.2.7. Raman Spektroskopisi 27
4.2.8. Çizik Testi 28
4.3. Sonuçların İrdelenmesi 28
4.3.1. X-ışınları ile faz analizi 28
4.3.2. Tane Boyutu Hesabı 31
4.3.3. Kaplama Bileşimlerinin Belirlenmesi (EDS) 31
4.3.4. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri 32
4.3.5. Kalınlık Ölçümleri (Calotest) 32
4.3.6. Mikrosertlik Deneyi 33
4.3.7. Kırık Yüzey Fotoğrafları 33
4.3.8. Raman Spektroskopisi 35
4.3.9. Kaplama yapışma davranışları (Çizme Testi) 37
5. GENEL SONUÇLAR **40**
KAYNAKLAR **41**
ÖZGEÇMİŞ **46**

KISALTMALAR

Bias : Negatif Potansiyel
YHÇ : Yüksek Hız Çeliği
FWHM : Full Width at Half Maximum
JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards
EDS : Enerji Dağılım Spekturmu

TABLO LİSTESİ

Sayfa No:

Tablo 2.1. Sert kaplamaların gelişimindeki önemli adımlar 4

Tablo 2.2. Nanokompozit kaplamaların, bilinen sert malzemeler ile elastik düzelme W_e, sertlik H ve elastik modül E değerlerinin karşılaştırılması 8

Tablo 4.1. Kaplama parametreleri. 25

Tablo 4.2. Çizik testi parametreleri 28

Tablo 4.3. Antimonun miktarına bağlı TiN-Sb nanokompozitinin tane boyutunun değişimi 31

Tablo 4.4. EDS analizi sonuçları 31

Tablo 4.5. Kaplama öncesi ve sonrasındaki yüzey pürüzlülüğü değerleri 32

Tablo 4.6. Üretilen TiN ve TiN-Sb kaplamaların kalınlıkları 32

Tablo 4.7. Çizik testi sonuçları 38

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No:

Şekli 1.1. Ti-Sb ikili denge diagramı.....3

Şekil 3.1. Ti-Cu-N sisteminde bakır miktarının sertliğe etkisi.....16

Şekil 3.2. Si miktarının Ti-N'ün sertliğine etkisi 18

Şekil 3.3. Plazmanın konvensiyonel ve dengelenmemiş yöntemlerde oluşumu.....21

Şekil 3.4. Dengelenmemiş magnetron konfigürasyonları.....21

Şekil 3.5. Katodun şematik görünüşü 23

Şekil 4.1. Kaplamanın yapıldığı sistemin şematik görünümü 25

Şekil 4.2. TiN yapısındaki Sb miktarına bağlı x-ışını difraksiyonu sonuçları ve referans kartlarındaki difraksiyon veren düzlemler, açıları ve şiddetleri.....29

Şekil 4.3. Antimon bileşimine bağlı, 25-35 derece arasındaki normalize edilmiş x-ışınları pikleri.....30

Şekil 4.4. [111] düzleminden gelen TiN piklerinde antimon miktarına bağlı olarak oluşan düşük açılara doğru kayma. 30

Şekil 4.5. Sb miktarına bağlı TiN-Sb yapısının sertliğinin değişimi ve +/- sapması.....33

Şekil 4.6. Elektron mikroskobu ile çekilmiş x 20.000 büyütmede artan antimon oranına göre sıralanmış kırık yüzey fotoğrafları (a) %0 Sb, (b) %0, 76 Sb, (c) %1, 80 Sb, (d) %5, 45 Sb, (e) %9, 77 Sb ve (f) %12, 59 34

Şekil 4.7. 100-1500 cm^{-1} arasındaki bileşime bağlı raman pikleri 35

Şekil 4.8. 100-300 cm^{-1} arasındaki bileşime bağlı raman pikleri 36

Şekil 4.9. 450-650 cm^{-1} arasındaki bileşime bağlı raman pikleri 36

Şekil 4.10. Artan antimony miktarına göre TiN veTiN-Sb kaplamaların normal kuvvet-sürtünme kuvveti ve akustik emisyon sinyalleri 37

Şekil 4.11. Arta antimon miktarına göre sıralanmış çizik testi izlerinin x 500 büyütmede çekilmiş resimelri ve ölçek resim.....38

SEMBOL LİSTESİ

θ : X-ışını difraksiyon açısı

λ : X-ışını dalga boyu

H : Sertlik

E : Elastik Modül

P_y : Deformasyon için gerekli minimum yük

Ra : Aritmetik ortalama pürüzlülük değeri

Tm : Ergime sıcaklığı

Ts : Taban malzeme sıcaklığı

TiN-Sb NANOKOMPOZİT İNCE FİLMLERİN HİBRİT YÖNTEMLE KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Malzemelerin aşınmaya karşı dayanımlarının arttırılması için nitrür ve karbür esaslı sert seramik kaplamalar uzun süredir uygulanmaktadır. Sertlikleri 40 GPa'a kadar olan kaplamalar sert, 40 GPa'ın üzerinde olan kaplamalar çok sert kaplamalar olarak adlandırılmaktadır. Çok sert kaplamaların üretiminde temel olarak süperlatis ve nanokompozit kaplamalar kullanılmaktadır. Nanokompozit kaplamalar mekanik özelliklerini, tane boyutunun küçülmesi ile deformasyon mekanizmalarında gerçekleşen değişimden aldığı için, diğer kaplamalara oranla mekanik kararlılığı daha yüksektir.

Nanokompozit kaplamalar iki sert veya biri sert diğeri yumuşak fazdan oluşan iki farklı yapıda üretilebilmektedir. Yumuşak faz alternatiflerinin sert faz alternatiflerinden daha çok olması, biri sert diğeri yumuşak fazdan oluşan nanokompozitleri daha ilgi çekici yapmaktadır.

Bu çalışmada antimon miktarındaki değişimin, sert/yumuşak faz kompozisyonundan oluşan TiN-Sb nanokompozit kaplanın mekanik ve mikro yapısal özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

Taban malzemesi olarak seçilen yüksek hız çelikleri (YHÇ), Ra= 0.08 μm yüzey pürüzlülüğü elde edilene kadar parlatılmıştır. Taban malzemeleri parlatmanın ardından sıcak alkali temizleme banyosunda ultrasonik olarak temizlenmiş ve ardından aseton içerisinde kurutulmuştur. Kaplama öncesi, -600, -800 ve –1000 V bias voltajı uygulanarak 3 dakikalık temizleme ve ısıtma işlemi uygulanmıştır.

Kaplama işlemi, ark katodu ve magnetron buharlaştırıcısı karşılıklı olacak şekilde (Hibrit sistem) numune döndürülerek yapılmıştır. Kaplamalar, Titanyum katot ve antimon target kullanılarak 60 dakika boyunca bias voltajı uygulamadan gerçekleştirilmiştir.

Magnetrona uygulanan güç, titanyum katot sayısı ve uygulanan ampere bağlı Antimon içeriğindeki değişiklik EDS ile saptanmıştır.

Üretilen kaplamaların, Cu-Kα radyasyonu kullanılarak XRD incelemeleri yapılmıştır. Sherrer formülü kullanılarak kaplamaların tane boyutları hesaplanmıştır.

Antimon miktarındaki artışa bağlı piklerde genişleme eğilimi ve buna bağlı tane ufalması gözlenmiştir.

Taramalı elektron mikroskobunda gerçekleştirilen kırık yüzey analizinde, artan antimon miktarına bağlı olarak saf TiN'ün kolonsal yapısının kaybolduğu gözlenmiştir.

Fischer Ultra Mikrosertlik cihazında ölçülen kaplama sertliklerinin, antimon miktarına bağlı ilkönce artıp sonrasında düştüğü saptanmıştır.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE TiN-Sb BY HYBRID-COATING SYSTEM

SUMMARY

Carbide and nitride based hard ceramic coatings are widely utilized for improving the resistance of surfaces against wear. Coatings that have hardness up to 40 GPa are named as hard coatings; if the hardness is over 40 GPa it is called supper hard coatings. In super hard coating applications mainly superlatis and nanocomposite coatings are being used. Mechanical properties of nanocomposite coatings are based on the change in deformation mechanism with the decreasing grain size, they are more stable then other super hard coatings.

Nanocomposit can be composed of two hard or one hard and one soft phases. Because of that there are more soft phase alternatives than hard phases, soft and hard phases combinations are more attractive then two hard phases.

At this work, a combination of hard and soft phases is studied. In TiN-Sb nanocomposite, based on the antimonium content, mechanical properties and microstructures are investigated.

High Speed Steel (HSS), that is polished up to a surface roughness of Ra= 0.08 μm chosen as substrate. After polishing substrates are first cleaned by hot alkaline solution in ultrasonic system and dried immediately. Before coating is started cleaning and heating is done by cathodic arc, applying –600, -800 and –1000 V bias voltage for 3 minutes.

Coating is done by hybrid system that titanium cathod and antimonium target is placed corresponding each other. Coating operation is performed for an hour. No bias voltage is used during coating operation.

EDS is used, to detect the antimonium content based on the change in power applied to magnetron, titanium cathod number and current passing.

Phases in the produced coatings are investigated by XRD, using Cu-Kα. Sherer formula is used to calculate the grain size. It has been observed that the increase in antimonium content makes the grain size smaller.

Microstructure of the broken surfaces is investigated by scanning electron microscope. Columnar, zone 2 structure that is seen in TiN, is started to get lost by the increase in the content of antimonium in the structure

Fischer Ultra Microhardness system is used to detect the change in harness based on the amount of antimonium. Increase in antimonium first results in an increase at hardness then harness decreases below pure TiN's.

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile insanoğlu daha üstün özelliklere sahip malzemelere ihtiyaç duymuştur. Bu süreç zarfında kullanılan araç ve teçhizatların ömürlerini arttırmak ve daha ucuz malzemeyi daha pahalı malzeme yerine kullanabilecek hale getirmek için kaplamaları kullanmışlardır.

En son gelişen kaplama türlerinden biri olan fiziksel buhar biriktirme tekniği özellikle endüstriyel uygulamalar için farklı kapılar açmıştır. Nanoteknoloji ile kaplama teknolojisinin yolunun kesişmesi de bunlardan biridir.

Disiplinler arası bir çalışma alanı olan nanoteknoloji ve bilimi son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Devrimsel farklar taşıyan malzeme ve ürünlerin bu teknoloji ile üretilmesi mümkündür. Nanoteknoloji, fizik, kimya, biyoloji, malzeme ve mühendislik bilimlerinin birlikte çalışmasını gerektiren bir konsept yaratmaktadır. Nanoteknoloji bilimi, oluşum, Karakterizasyon, malzeme ve sistem özelliklerinin kontrolü gibi mekanik, elektronik, manyetik ve optik özellikleri etkileyen konuları boyuta bağımlı olarak kaplamaktadır.

Nano boyuttaki malzemelerin ve sistemlerin, üretimi ve karakterizasyonu için geliştirilen cihazların sayısının artması bu konunun çektiği ilgiyi arttırmaktadır. Günümüzde, geçirmeli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, atomik güç mikroskobu ve x-ışınları difraksiyonu gibi nano boyuttaki malzemelerin karakterizasyonunu gerçekleştirebilen gelişmiş analiz cihazları iyice yaygınlaşmaktadır.

Nanoteknoloji konusunda yakın gelecekte olabilecek gelişmeler malzeme, üretim teknolojileri, ilaç, sağlık, havacılık, uzay teknolojileri, nano elektronik, bilgisayar , çevre, enerji, bilgi teknolojileri, askeri teknolojiler ve eğitim gibi birçok alandadır.

Nanoteknolojinin en önemli kısımlarından biri nano kristalin malzemelerdir. Tane boyutunun nanometre mertebesine inmesi ile malzemenin mekanik, kimyasal, optik, elektriksel ve manyetik özellikleri değişmektedir.

Gelişen teknoloji ve artan rekabet sonucunda daha ağır sürtünme ve aşınma koşullarına dayanan malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. İçten yanmalı turbo motorlarda daha yüksek basınç ve çevrim hızlarına dayanacak, sertliği artan malzemeler işleyebilecek malzemeler gerekmektedir. Sonuç olarak daha yüksek sertlik ve tokluğa sahip malzemeler daha yüksek yük, sıcaklı, basınç ve titreşim altında çalışabilmek için bir ihtiyaçtır [1].

Tribolojik alanlarda kullanılacak daha ağır koşullara dayanması ve uzun ömürlü olması gerekmektedir. Kütlesel tokluğu, yüzey sertliği yüksek, kimyasallara karşı olan dayanımı yüksek bir malzeme, sert çeliğin yüzeyini kendinden üç kat daha sert bir ince film ile kaplayarak mümkündür. Mukavemeti daha yüksek, kimyasal olarak daha kararlı ve daha sert kaplamalar ilerleyen teknoloji için gerekmektedir. Kübik bor nitrür (c-BN), elmas benzeri karbon (DLC), elmas kaplamalar ve amorf karbon nitrür (a-CN_x) kaplamalar bu ihtiyacın sonucunda doğan kaplamalardır. Bu kaplamaların en büyük dezavantajı yarı kararlı fazlarının çalışma koşullarında bozulması ve işlevlerini yerine getirememeleridir. Elmas benzeri karbon kaplamaların 200 ^{o}C üzerinde grafite dönüşmesi ve demir esaslı malzemelerin işlenmesinde kullanıldığında işlenilen malzemeye karbon difüzyonu gerçekleşmektedir.

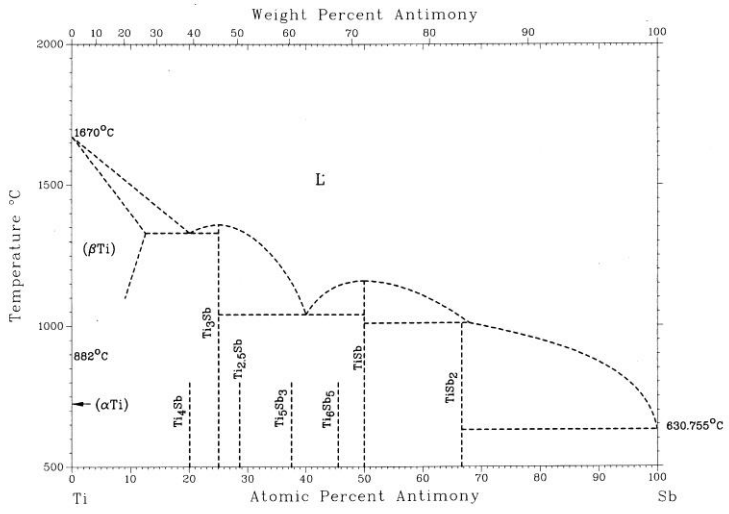
Nanokompozit ve nano kristalin kaplamalar gelişmekte olan, yüksek sertlik ve tokluk değerleri ile günümüz teknolojisinin ihtiyacı olan malzeme sertliği ve tokluğu değerlerini karşılayabilen kaplamalardır [2].

Nanokompozit kaplamalar iki sert faz veya bir sert bir yumuşak fazdan oluşmaktadır. Yumuşak bir faz ile sert fazın kombinasyonu olan yapının sertliğinin, sert fazınkinden daha yüksek sertlikte olması ilgi çekicidir. Yumuşak ve sert faz kombinasyonundan oluşan nanokompozit kaplamalarda sert fazı çevreleyen ince, yumuşak faz çatlak oluşumu ve ilerlemesini engelleyerek tek fazlı malzemeden daha yüksek sertlik değerlerine çıkılmasını sağlar [3, 4].

TiN genellikle çelik yüzeylerinin sertliğinin arttırılması için kullanılan, kesici takımlar ve kesme kalıpları gibi sürtünme sonucunda gerçekleşen yüzey aşınmasının yüksek olduğu uygulamalarda endüstriyel önem taşıyan bir sert ince film kaplamadır.

Bu çalışmada yüksek iyonizasyon enerjisi ve yoğun yapıdaki kaplamalar üretebilmesi açısından katodik ark ve çalışma sıcaklığının düşük olması yüzünden magnetron sistemlerin birlikte kullanıldığı hibrit sistem tercih edilmiştir. Bu hibrit sistemde saf malzemelerin farklı buharlaşma kaynakları kullanılarak buharlaştırılması sayesinde aynı sistemle farklı bileşimler üretilebilmektedir. TiN yapısına farklı oranlardaki Sb'nin etkisi incelenilmek istenildiği için ve antimonun düşük ergime sıcaklığına sahip olmasından dolayı yoğun kaplama üretebilen bu hibrit sistem tercih edilmiştir.

Titanyum nitrürün sert faz olarak tercih edilmesi yukarıda da belirtildiği gibi aşınma uygulamalarında kullanılan, endüstriyel önem taşıyan, yaygın bir sert kaplama oluşudur. Yumuşak faz olarak nanokompozit üretiminde kullanıldığı görülmemiş bir metal olan antimonun seçilmesinin sebebi, çalışma koşullarımızda nitrür oluşumunun literatürde gözlenmemiş olması, bu yüzden kaplamada metalik bir ikinci faz oluşturacağı, kullanım koşullarında katı yağlayıcı özelliği bilinen antimon okside dönüşeceğinin düşünülmesi ve düşük sıcaklıklarda birbirleri içinde çözünürlüklerinin olmamasıdır (Şekil 1.1.). Antimonun, titanyum nitrür yapısına girmesi ile kaplama sertliğinin artması ve antimon oksidin kayganlaştırıcı özelliğinden ötürü filmin aşınma ürününün filmi koruması beklenmektedir [5]. Bu sebeplerden ötürü TiN-Sb nanokompozit kaplamanın üretiminin denenmesine ve bunun katodik ark ve manyetik alanda sıçratma hibrit sisteminde denenmesine karar verilmiştir.



Şekli 1.1. Ti-Sb ikili denge diagramı [6].

2. SERT VE SÜPER SERT KAPLAMALAR

1970'li yıllardan beri sert kaplamalar özellikle kesici uçların ömürlerinin uzatılması amacı ile kullanılmıştır. Bu zaman süresince üretim yöntemleri ile sertlik, aşınma direnci ve oksidasyon direnci gibi kaplama özellikleri geliştirilmiştir. Sert kaplamaların gelişimindeki önemli adımlar Tablo 2.1.'de verilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda kaplama sıcaklığının düşürülmesi, sertliğin ve oksidasyon direncinin arttırılması amacı göze çarpmaktadır. Kullanım koşullarında kesici takımların ucundaki sıcaklık anlık 1000°C yi bulabilmektedir. Kaplamaların bu çalışma koşullarında kararlılığını koruyabilmelidir.

Kaplamalar sertlikleri, 40 GPa a kadar olanlar sert, bunun üzerinde olanlar ise çok sert olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Kübik bor nitrür (c-BN), amorf karbonitrür (a-CN_X), amorf elmas benzeri karbon (DLC) ve polikristalin elmas gibi termodinamik olarak dengesiz yapılar süper sert özellik göstermektedirler. Bu yapıların dengesiz olması, uygulamalarda sorun yaratmaktadır. Bu yüzden çok sert kaplamalar süperlatislere ve nanokristallere yönelmiştir.

Tablo 2.1. Sert kaplamaların gelişimindeki önemli adımlar [7].

Kaplama	Malzeme	H(GPa)	Karakteristikler
Tek Katlı	TiN, TiC, Al_2O_3	21, 28, 21	Sement karbür üzerine 1000°C'de kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile
Tek Katlı	TiN, TiC	21, 28	Çelik altlık üzerine fiziksel buhar biriktirme yönteimi ile 550°C'ın altında
Çok Katlı	TiC/TiB_2		Yaklaşık 10^3 faz geçişi
Tek Katlı	c-BN	50	Borun demir içindeki yüksek kimyasal çözünürlüğü
Tek Katlı	elmas	90	Karbonun demire olan yüksek afinitesi
Tek Katlı	TiAlN		800°C'a kadar oksidasyon direnci
Tek Katlı	DLC	65	Amorf faz
Tek Katlı	CN_X	50-60	steokemetri altı (x=0.2-0.35) turbostratic yapı
Süperlatis	TiN/VN, TiN/NbN, vb.	50	Süperlatis adımları 5-10 nm
Süperlatis	nc-MeN/a-nitride	50	Süperlatis adımları 5-10 nm
Tek Katlı	Nc-MeN/metal	50	Nanokompozit
Tek Katlı	$Ti_{0.4}Al_{0.6}N$	32	Nanokompozit, 950°C'ye kadar oksidasyon direnci

Malzemenin deformasyona karşı olan direncini ölçen sertlik değerinin en üst limiti, malzemenin kristal yapısına, dolayısı ile kristal yapısını etkileyen üç duruma bağlıdır:

1. Atomların koordinasyon sayısının yüksek olması.
2. Bağların kovelent karakterinin yüksek olması.
3. Yapıda atomlar arası mesafenin küçük olması (küçük atomlar).

Yüksek koordinasyon sayısı, her atomun yüksek sayıda atom ile çevrelenmesini sağlayarak, atomun yerinde kalmasını sağlayan bağ sayısını arttırır. Kovelent karakter bağlanmanın gücünü artırarak atomun yer değiştirme ihtimalini azaltır. Atomların küçük olması, bağ mesafesini kısaltarak bağlanmayı güçlendirir. Bu üç etkenin bir arada olduğu durumlarda, kristal yapıyı deforme etmek için gerekeli olan, malzemenin iç sertliği olarak adlandıran gerilme yüksek miktarlara çıkar [8].

Yüksek malzeme sertliği elastik modül ve uygun mikro yapının bir kombinasyonudur. Elastik modül atomlar arası bağ ve bağ enerjisinin bağ mesafesine göre ikinci türevidir. Yüksek elastik modül için yüksek bağ enerjisi ve düşük bağ mesafesi gereklidir. C_3N_4'ün elmas sertliğine yaklaşması gerektiğini söyleyen Cohen yaklaşımının fiziksel temeli budur [9].

Süperlatis kaplamalar, 3-10 nm kalınlığında iki farklı katmandan oluşan yapılardır. Süperlatislerin çiftli katmanları metaller, oksitler, nitrürler, karbürler ve bunların farklı kombinasyonlarının bir araya gelmesi ile oluşur. Süperlatisler beş farklı gruba ayrılır:

1. Metal süperlatisler
2. Nitrür süperlatisler
3. Karbür süperlatisler
4. Oksit süperlatisler
5. Nitrür, karbür veya oksit/metal süperlatisler

Süperlatis kaplamalardan daha kalın katmanlardan oluşan kaplamaların sertlikleri kendini oluşturan katmanların sertliklerinin ortalamasına yakın bir sertlikte iken, süperlatis kaplamalar kendilerini oluşturan kaplamaların serliklerinden daha

yüksektir. Sertlik artışı için Shinn ve Chu-Barnett modelleri gibi birçok model ile anlatılmaya çalışılmıştır. Shinn modeli, sertlikteki artışı elastik modülleri arasındaki farka ve tabakaların ara yüzeylerindeki uyumsuzluğa bağlamıştır. Chu ve Barnet ise, tabakalar arasındaki kısıtlı dislokasyon hareketine dayandırmışlardır. Set nitrür ve sünek bir metalden oluşan nitrür/metal kaplamalar yüksek serliğin yanı sıra, taban malzemeye yapışma özelliğini de geliştiren yüksek tokluk değerine sahiptirler.

Elde edilen süperlatisin en yüksek sertliği süperlatis periyoduna λ ve kaplama sertliğine bağlıdır. Kullanım koşullarında, yüksek sıcaklıkta farklı katmanlardaki elementlerin interdifüzyonu ile sertlikde değişiklik olabilir. Tek katlı nanokompozit kaplamalarla bu problemin üstesinden gelinebilir [7].

2.1. Nanokompozit Kaplamalar

İki fazdan oluşan nanokompozit kaplamalar, tane sınırlarına segrege olan ana matris ve ana matrisin çevrelediği bulk yapıdan oluşur. Tane boyutu 10 nm ve altındaki malzemeler, tamamen yeni özellikler gösterir. Tane sınırlarındaki atomların, tane içindekilerden fazla olması yüzünden, tane sınırları malzemenin özelliğini etkiler. Bu durumda dislokasyonlar oluşmaz, malzemenin deformasyonunda tane sınırları belirleyicidir. Geleneksel malzemelerde baskın deformasyon mekanizması olan dislokasyon hareketinin yerini, tane sınırlarının kayması alır. Tane boyutunun 5 nm'nin altına düştüğü durumlarda, atomik kuvvetler dikkate alınmalıdır, atomik mertebede taneler oluşur [7, 10].

Nanokristallerin benzersiz özellikleri, gelişmeleri destekleyen itici güçtür. Nanokompozit kaplamaların ana özelliklerini özetlersek:

1. Nano kompozit kaplamaların oluşumunda ve gelişiminde, sınır bölgeler atomik düzenlemede önemli bir rol oynarlar.

2. Nanofaz bölgelerinin boyutları, malzemenin özelliklerinde belirleyicidir.

3. Tane sınırları, dislokasyon hareketini engeller ve belirleyici deformasyon mekanizması tane sınırlarının kaymasıdır.

4. Tane boyutu küçüldükçe metallerin mukavemeti artarken, seramiklerinki azalır.

Tüm metaller nanokristalin yapı oluşturmazlar. Metal formunda nanokompozit oluşturamayan bazı alaşımlarda sisteme azot ilavesi ile nanokompozit üretimi mümkün olabilir. Nanokompozit üretiminde göz önünde bulundurulması gereken temel özellik birbiri içinde çözünürlükleri olmayan sert nitrür oluşturabilecek alaşımların nitrürlerinden veya geçiş elementlerinin kombinasyonlarından üretilebileceğidir [2, 11].

Veprek ve Musil, sert-sert ve sert-yumuşak faz olarak iki tipte nanokompozit kaplamayı tanımlamışlardır:

1. nk-MeN/nitrür

2. nk-MeN/metal

Bu tip malzemelerin üretimi ancak, tane oluşum hızının yüksek olduğu ama büyümesinin çok yavaş olduğu durumlarda mümkündür [7].

2.1.1. Nano Kompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleri

Sert malzemelerin genellikle yüksek elastik modüle sahip olmaları yüzünden aşınma üzerine olan klasik teorilerde genellikle aşınma direnci, sertlik ile ilintilendirilmiştir. Yüzeylerin korunmasında kullanılan kaplamalarda, plastik deformasyona karşı olan direncin yüksek olması gerekmektedir. Malzemenin yüksek sertlikte olması, çizilme ve aşınma direncini belirten parametrelerden yalnızca biridir. Kaplamaların elastik davranışları sertlik (H) / elastik modülü (E) oranı kullanılarak da açıklanabilmektedir [12].

Johnson tarafından yapılan çalışmada, r yarıçapındaki rijit bir kürede plastik deformasyon oluşturmak için gerekli minimum yük P_y, H^3/E^2 ile doğru orantılıdır.

$P_y = 0, 78\ r^2\ H^3/E^2$

Malzemenin plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç, H^3/E^2 oranı ile verilmektedir. Malzemelerin plastik deformasyona karşı gösterdikleri direnç, düşük elastik modül ve yüksek sertliğe göre artmaktadır. Sert nanokompozit kaplamalar sadece yüksek serlikleri ile değil aynı zamanda elastik modülleri ve elastik düzelme açısından da önemlidir. Bu oran nanokompozit malzemelerde 0, 15 ile 1, 52 arasında değişmektedir. Farklı malzemeler için sertlik, elastik modül ve elastik düzelme değerleri tablo 2.2.'de verilmektedir.

Tablo 2.2. Nanokompozit kaplamaların, bilinen sert malzemeler ile elastik düzelme W_e, sertlik H ve elastik modül E değerlerinin karşılaştırılması [7].

MALZEME	H(GPa)	$E^*=E/(1-v^2)$, (GPa)	We, (%)	H^3/E^2	d, (nm)
Elmas	100	1050		0,91	
Bor	35	470		0,19	
Safir	30	441		0,14	
DLC	65	550	80-90	0,91	
a-C (katodik ark)	>59	>395		~1,3	
nc-TiN/Si_3N_4	48	~565		~0,34	4,5
nc-TiN/BN	69	585		0,96	9
nc-W_2N/a-Si_3N_4	51	560		0,42	3,5
Ti-B-C	71	486	80,5	1,52	~1
Ti-B-N	54	~500		0,63	~1
$Zr_{98}Cu_2N$	54	394	81	1,03	35
$W_{86.7}Ni_{9.3}N_5$	55	510		0,64	
$W_{68}Si_{14}N_{18}$	45				
nc-Mo_2C/a-(C+Mo_2N)	49	440	67	0,61	27
$Ti_{45}Al_{55}N$	47	409	74	0,62	30
$Ti_{60}Al_{40}N$	40	650		0,15	
ZrY-N	41	319	77	0,66	
CrNi-N	32	253	74	0,5	
$Ti_{75}Si_{25}N$	29	256	67	0,36	
$Ti_{0.32}C_{0.68}$(TiC/a-C)	32	370	60	0,239	10-50

Nanokompozit kaplamalarda, mirosertlik cihazında elde edilen yükleme-boşaltma eğrisi kullanılarak elastisite modülü, sertlik ve elastik toparlanma değerleri çıkartılabilir. nc-MeN/yumuşak fazdan oluşan nanokompozitlerde yükleme-boşaltma eğrileri ve bu değerler yumuşak fazın bileşimine ve sert fazı oluşturan metal nitrüre bağlı değişmektedir.

Sert ve yumuşak fazdan oluşan Cr-Ni-N nanokompozit kaplama üzerinde yapılan çalışmalarda artan nikel yüzdesinde sertlik sabit kalmış, elastisite modülü düşmüştür. Böylelikle filmin plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç artmıştır. Ti-Mo-N gibi iki sert fazdan oluşan yapıda elastisite modülü Cr-Ni-N filmine göre daha yüksektir. [10]

Nanokompozit kaplamaların özellikleri önemli ölçüde sert faza bağlıdır. Al-Cu-N, Ti-Al-Mo, Zr-Cu-N, Ti-Mo-N, ZrN ve TiN üzerinde Musil ve Vlcek [10] tarafından yapılan çalışmada aynı sertlik değerinde farklı elastisite modülüne sahip oldukları, kaplamanın kimyasal bileşimi ile elastisite modülünün değiştiği, plastik deformasyona karşı gösterilen direncin artan elastisite modülü ile arttığı

gözlenmiştir. Geçiş elementlerinin nano yapılı sert nitrürlerinin ve iki sert fazdan oluşan nanokompozit filmlerin, biri sert biri yumuşak fazdan oluşan nanokompozit kaplamalara göre daha yüksek elastisite modülüne sahip olduğu ortaya konmuştur.

2.1.1.3. Nanokompozit Kaplamaların Tribolojik Özellikleri

Birbirleri üzerinde hareket eden halindeki yüzeylerin ömürlerini uzatma amacı uygulanan kaplamaların kullanımı giderek artmaktadır. Yüksek setlikleri, iyi yapışma özellikleri, düşük elastisite modülleri, geniş bir aralıktaki sürtünme katsayıları ve aşınma dayanımları ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi tribolojik uygulamalarda önem kazanmaktadır.

Kaplamaların tribolojik davranışları kullanım koşulları, kaplama mikro yapısı, altlık malzeme ve fiziksel durumu gibi birçok etkenden etkilenmektedir [11].

2.2. Nanokompozit İnce Film Oluşum Teorileri

2.2.1. İnce Film Büyüme Morfoloji Modelleri

Kaplamaların özellikleri, mikroyapısına, faz bileşimlerine ve kimyasal kompozisyonlarına bağlıdır. Kaplama prosesini beş ayrı safhada incelemek mümkündür.

İlk kademede plazma içerisinden uygun açıda gelen atom ve moleküller yüceye adsorblanmaktadır. Uyguna açıda gelmeyenler ise yüzeyden geri sekerler ve bu sırada yüzeyden atom ve molekülleri sıçratabilirler. İkinci aşamada adsorblanan atomlar, enerjilerine bağlı olarak difüze olurlar. Difüze olan atomların reaksiyona uğraması sonucu fazların oluşumu ince film büyümesinin üçüncü aşamasıdır. Dördüncü fazda çekirdeklenme gerçekleşir. Bu aşamadan sonra son aşama olan film büyümesi gerçekleşir. Filmin yapısal ve morfolojik gelişimini içeren bu aşamada, kristal yapı, yönlenme, yüzey topografyası ve büyüme morfolojisi oluşur.

“Epitaksi” olarak adlandırılan, filmin büyümesi sırasında ilk oluşan katmanlar alt malzemenin kristal yapısının bir kopyası şeklinde oluşur. Altlık içerisinde oluşan fazlara bağlı olarak, filmin belirli bir kalınlığa gelmesinden sonra kristal büyümesi olur. Sahip olduğu enerji ve sıcaklığa bağlı olarak, plazma içerisinden gelen film yüzeyine adsorbe olmuş atomlar, difüzyona uğrar. Film yüzeyinin sıcaklığı

adsorbsiyonda etkilidir. Yüksek adsorbsiyon katsayısına sahip atomlar sıcaklık artışı ile film içerisine daha fazla girerler.

Adsobsiyonu takip eden yüzey difüzyonu, atomların bağ yaparak film katmanlarını oluşturmalarını sağlar. Artan sıcaklık ile artan yüzey difüzyonu, atomların difüzyon mesafelerini arttırarak çekirdeklenmeyi arttırır ve böylelikle büyüyen kolonların kalınlıklarını azaltır. Film yapısındaki safsızlıklar çekirdeklenme yoğunluğunu arttırarak, büyüme morfolojisini ve kaplama mikroyapısını etkiler [2].

2.2.2. Yapı ve Zon Modelleri

İnce filmlerin mikroyapılarını tanımlamada kullanılan en önemli iki özellik morfoloji (kristal boyut ve şekilleri) ve tekstürdür (tercihli kristal yönlenmeleri). İnce filmlerin büyüme morfolojileri kaplama parametrelerinden etkilenmektedir. Kaplama sıcaklığı, kaplama hızı, yüzeye gelen atom veya iyonların enerjileri, geliş açıları gibi parametreler doğrudan morfolojiyi etkilemektedir. Kalın filmler için geçerli, morfolojinin sıcaklığa göre değişimini gösteren bir model, Movchan – Demchishin ve Thornton'un deneysel verilerinden geliştirilmiştir.

Movchan ve Demchishin buharlaştırma yolu ile elde edilen kaplamalarda, morfolojinin kaplama sıcaklığının Ts (^{o}K), ergime sıcaklığına Tm (^{o}K)oranına göre değişimini gösteren bir model elde etmiştir. Thornton ise sıçratılarak elde edilen filmler için bu modele argon gazının basıncının etkisini ortaya koymuştur.

Üç ayrı zondan oluşan Mochan ve Demchishin modelinde, Z1'den Z2'ye geçiş metaller için 0.3, oksitler için 0.22 - 0.26 Ts/Tm oranında, Z2'den Z3'e geçiş ise 0.45-0.5 oranında gerçekleşmektedir. Thornton modelinde ise tüm iyon kaplama tekniklerinde rastlanan, Z1 ile Z2 arasında ZT adı verilen bir ara geçiş zonu bulunmaktadır.

Çok düşük sıcaklıklarda oluşan Z1 yapısında, film gelişimi üç boyutlu adacıklar modeline uygundur ve büyüyen film yüzeyi pürüzlüdür. Bu sıcaklıklarda yüzey difüzyonu çok azdır. Birkaç nanometrelik boşluklarla birbirlerinden ayrılan 10-100 nm çapında, hatalı kristallerden oluşan kolonlar bulunmaktadır. Difüzyonun az olmasından ötürü film kalınlaştıkça hatalar büyür ve kalıcı hale gelirler.

ZT bölgesinde Z1 gibi hatalı kolon yapısı bulunmaktadır. ZT kolonlar arasında boşluk içermez. İyon kaplamalarda, kinetik enerji sayesinde sıcaklığın düşük olduğu durumlarda Z1'in yerini ZT alır.

Z2 tane sınırlarının birbirlerine sıkı sıkıya geçtikleri yapıdır. Yüzey difüzyonunun etkin olabileceği sıcaklıklarda Z2 oluşumu gerçekleşir. Z1 ve ZT'ye göre daha az hatalı kristal içeren Z2'de kolon çapları daha büyüktür ve artan sıcaklıkla büyüme eğilimi gösterir.

Üretilen filmin yüzeyi düz ve parlak olan Z3 yapısı, kütlesel difüzyonun etkin parametre olduğu yüksek sıcaklıklarda oluşur. Oluşum sırasında yeniden kristallenme oluşu. Kristaller büyüktür ve rastgele yönlenmişlerdir.

Bahsedilen malzemeler her yapıda oluşmayabilir. Kesin olmayan sıcaklık aralıkları, kaplama koşullarına, malzemeye ve film kalınlığına göre değişebilir [13].

2.2.3. Nanokompozit Kaplamalarda Sertlik ve Mukavemet Artışı

Kristalin malzemelerde tane boyutu kritik değerin altına indiği zaman tane sınırlarının kaymasına bağlı olarak bir yumuşama gözlenir. Tane sınırlarının kaymasının ve yumuşamanın sebebi Coble difüzyonuna bağlı olarak tane sınırlarındaki büyük hata yoğunluğuna bağlı olarak gerilme bölgesindeki atom ve boşlukların hızlı difüzyonudur [14, 15].

Eğer ikili bir sistemde spinodal bozunmanın tarzı segregasyonu hızlandıran güçlü termodinamik bir olay var ise oluşan nanokompozitler güçlü ara yüzeye sahiptirler.

Kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile üretilen nitrür sitemlerinde nitrojenin aktivasyonu spinodal bozunmanın kendiliğinden gerçekleşmesi ve nanokompozit oluşması için yeterlidir. Segregasyon için gerekli termodinamik gücün azaldığı sıcaklıklarda, iki veya daha fazla fazın birbiri içinde çözünür hale gelmesi durumunda, sıcaklık nanokompozit malzemenin termal kararlılık ve dolayısı ile mekanik özelliklerinin limiti olarak karşımıza çıkacaktır. Özellikle refrakter karakterli element veya bileşiklerin bulunduğu nanokompozit sistemler kararlı sertliğe sahiptirler [14].

2.2.3.1. Hall-Petch Etkisi

Tane boyutlarını küçülterek çok kristalli malzemelerin sertliklerini ve mukavemetlerini arttırmak yaygın kullanılan bir işlemdir. Bunun en büyük sebebi tokluk ve süneklikte önemli bir değişiklik yapmamasıdır. Tane boyutunun akma mukavemeti üzerindeki etkisi klasik malzemelerde dislokasyonların tane sınırlarına yoğunlaşmasına bağlı olarak, sertliğin tane boyutunun karekköküne oranı (klasik Hall-Petch etkisi) ile açıklanmaktadır:

$$\sigma_c = \sigma_o + k / \sqrt{D} \qquad (2.1)$$

Metalik malzemelerin çoğunun uyduğu bu kural tane boyutu çok küçüldüğü durumlarda etkinliğini kaybetmektedir. Klasik Hall-Petch bağlantısının geçerliliğini kaybettiği limit, tane boyutunun bir dislokasyon halkasının sığabileceğinin altına inmesidir. Karakteristik dislokasyon halkası boyu tane boyutu ile karşılaştığında:

$$d(\tau) = D \qquad (2.2)$$

veya

$$\tau = 2T_d / bD \approx Gb / D \qquad (2.3)$$

Kritik çapın üstünde Hall-Petch bağıntısı geçerlidir. Kritik tane boyutunun altında etki tersine dönmektedir. Buna ters Hall-Perch etkisi adı da verilmektedir. Bu bölgede tane boyutu-mukavemet ilişkisinin olmadığı veya sabit k değerinin düştüğü söylenmektedir. Amorf malzemelerin viskoz karakterlerinden ötürü, tane boyutunun, tane sınırı kalınlığına yaklaştığı durumlarda bu etki terse dönmektedir. Bahsedilen yumuşama etkisinin açıklanması (3) eşitliğindeki çizgisel gerilimin Td, gözden geçirilmesi ile mümkündür:

$$T_d = (Gb^2 / 4\pi) \ln (r_1 / r_0) \qquad (2.4)$$

Klasik malzemelerde r_1 (dislokasyon gerilim alanları için üst sınır mesafesi), değeri mikrometre mertebesindedir ve r_0 (alt sınır mesafesi) değerinin çok üstündedir. Bundan dolayı logaritmik değer yerine bir sabit kullanılmaktadır. Nanokristalin malzemelerde r_1 değeri tane boyutuna eşitlenmekte ve karakteristik uzunluk, boyut parametresinin bir fonksiyonu haline gelmektedir. Mukavemetteki artışa göre:

$$\tau \approx (Gb / 2\pi D) \ln (D / r_0) \qquad (2.5)$$

Tane boyutunun alt sınır değerine yaklaşmasından ötürü ifade sıfıra yaklaşır. Bir kademe öteye giden bir ifade Scattergood ve Koch tarafından türetilmiştir. Dislokasyon yoğunluğu, engel uzunluğu ve boyut parametresi arasında bir bağıntı vardır:

$$L \sim 1 / \sqrt{P} \sim \sqrt{D} \qquad (2.6)$$

Oransal eşitlik:

$$\tau \approx (Gb / \sqrt{D}) \ln (D / r_0) \qquad (2.7)$$

şeklinde verilmektedir [16].

2.2.3.2. Griffith Teorisi

Çatlak oluşumunu irdeleyen Griffith teorisi, seramik ve camlar için Hall-Petch bağıntısına benzer bir bağıntıyı akma gerilmesi için kurar. Teoride malzeme içinde mikroçatlak ve hataların olduğu kabul edilerek bu bölgelerin gerilme yoğunlaşmasına sebebiyet verdiği söylenilir. Boşluksuz malzemelerde maksimum çatlak mesafesinin tane boyutu kadar olacağını düşünürsek, küçük tane boyutu mukavemet ve sertlik değerlerini arttıracaktır. Belirli bir boydaki çatlağın (a_0) oluşumu için gerekli kritik gerilmenin (σ_c) hesaplanması, elastik modüle (E), kohezif yüzey enerjisine (γ_s), k' ve k'' mikroçatlağının yapısına ve uygulanan yükün geometrisine bağlı olarak mümkündür:

$$\sigma_c = k' \sqrt{(2E\gamma_s)} / (k^n \pi a_0) \qquad (2.8)$$

Küçük taneli malzemelerde, tane sınırlarına ulaşınca dallanacağı, tane açısının artması yüzünden ilerleme için gerekli normal yükün etkisinin uygulanan yüklemeye oranla azalacağı için çatlak ilerlemesi daha zordur. İlerlemenin zorlaşmasından ötürü oluşan çatlakların küçük olması, çatlakboşluklarının tekrar kapanarak enerjiyi geri vermesini mümkün kılar [17].

2.2.3.3. Koehler Teorisi

Koehler teorisi, düşük ve yüksek elastik modüllere sahip çok katmanlı yapılarda mukavemet artışı olacağını öngörür. Dislokasyon hareketi için gerekli olan enerji yumuşak malzemede düşük, sert malzemede yüksektir. Elastik modüller arasındaki fark yeterli ise, oluşan disloksyonlar, yumuşak kademelerde hapsedilir ve sert katmana geçemez. Bundan dolayı çok katmanlı malzemelerde sertlik artar [18].

3. NANOKOMPOZİT KAPLAMLARIN ÜRETİMİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Nanokompozit oluşumunun faz ayrışmasına bağlı olması yüzünden optimum kristal boyutunun oluşabileceği sıcaklık gereklidir. Prosesin gerçekleşeceği sıcaklık faz ayrışımı için yeterli olmalıdır ama tanelerin büyümesini sağlayacak kadar yüksek olmamalıdır. Kaplama koşullarında aktivasyon faz oluşumunu sağlamak için yeterli olmalıdır. Mesela nitrür sistemlerinde, nanokompozit oluşumu için kısmi basınç ve azotun parçalanmasını sağlayacak aktivasyon önemlidir [14]. Nanokompozit oluşum şartlarını göz önünde bulundurduğumuzda fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri uygundur. Nanokompozit kaplamaların üretimi (1) plazma kimyasal buhar biriktirme; (2) magnetron sıçratma ve darbeli lazer biriktirme; (3) katodik ark ve plazma kimyasal buhar biriktirme; (4) çiftli ion demeti destekli biriktirme; (5) ark ion kaplama ve magnetron sıçratma; (6) magnetron ve ion implantasyonu; (7) magnetron sıçratma ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme;ve (8) magnetron sıçratma gibi kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme ve bunların birlikte kullanıldığı hibrit yöntemler ile yapılmaktadır [19-22].

3.1. TiN Fazlı Nanokompozit Üretim Yöntemleri

TiN nanokompozit kaplamaların üretiminde fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme teknikleri ile bu tekniklerin hibrit olarak kullanıldığı altı teknik göze çarpmaktadır.

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirime tekniğinin kullanıldığı Ti-Si-C-N ve TiN/Si_3N_4 kaplamalar 50 GPa'a ulaşan sertlikleri ile dikkat çekmektedir [23, 24]. Veprek ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [23] $TiCl_4$ ve SiH_4 gazlarını kullanarak fazla azot ve hidrojen gazları ortamında, 100 Pa'lık basınçta çalışmışlardır. Faz ayrışmasına müsade edebilmek için sıcaklığı 550^oC'de tutmuşlar ve 2.5-3 mA/cm^2'lik akımı kaplanacak altlık malzeme yüzeyine uygulamışlardır. Elde ettikleri sertlik değerinin en yüksek yapıya %10 Si soktuklarında 52 GPa olduğunu belirtmekteler. Xu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [24] ise 200-250 Pa'lık

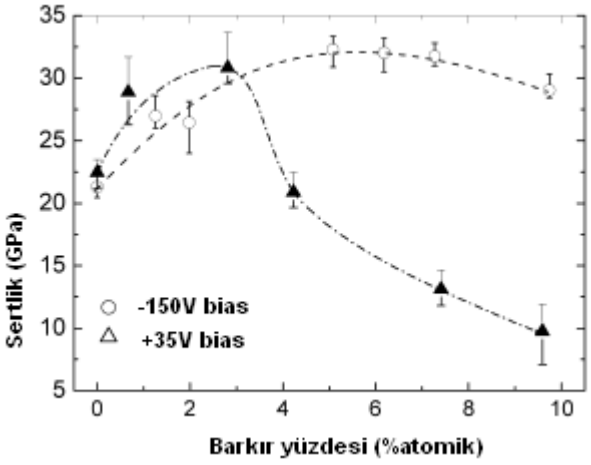
basınçta CH_4, TiCl4 ve SiH_4 gazları kullanarak 40^o C'de yaptıkları Ti-Si-C-N kaplamada 48 GPa'lık sertliğe ulaştıkları görülmüştür.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde kullanılan agresif gazlar fiziksel buhar biriktirmeyi daha kullanışlı bir yöntem haline getirmektedir. Nanokompozit kaplamaların üretiminde, üzerinde en çok çalışmanın bulunduğu fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biri manyetik sıçratma yöntemidir. Nanokompozit kaplamaların üretimi genellikle alaşım hedef kullanılarak yapılmaktadır. Kaplamanın alaşımdan yapıldığı durumlarda, kaplama bileşiminin istenildiği gibi değiştirilmesi zordur. İki fazlı nanokompozitlerin üretiminde saf malzemeden yapılmış çift buharlaşma kaynağı kullanılması durumunda farklı kompozisyonların üretilmesi kolaydır [19].

Alaşım hedef malzeme kullanılarak yapılmış nanokompozit kaplamalara örnek vericek olursak: Musil ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada TiN-Ni nanokompoziti %48 nikel içeren Ni-Ti alaşım hedef malzeme kullanılarak 0.1 Pa basınçta, kaynaktan 6cm uzaklıkta, 2A'lik akım uygulayarak 250^oC'lık başlangıç sıcaklığı ile yaptıkları kaplamalarda 10 GPa'lık sertlik değerlerine ve 5nm'lik tane boyutuna ulaşmışlardır [25]. Misina ve arkadaşları %30 Titanyum içeren W-Ti alaşım hedef malzeme ile dengelenmemiş doğru akım dengelenmemiş manyetik sıçratma kullanarak W-Ti-N kaplama yapmışlardır. 10^{-3} taban basıncına ulaşılmasının ardından 0.5 Pa basınçta, 1.5 A akım ile, hedeften 4.5 cm uzaklıkta kaplamayı gerçekleştirmişlerdir. Yapılan kaplamada 40 GPa'lık sertlik değerine ulaşılmıştır [26]. Mitterer ve arkadaşları Ti-B-N nanokompozit kaplama da 68 GPa sertliğe, TiB_2 hedef malzemeden, magnetron sıçratma yöntemini kullanarak ulaşmışlardır [27]. Chen ve arkadaşları Co-Ti alaşım hedef malzemesi kullanarak manyetik sıçratma yöntemi ile Co-Ti-N nanokompozit kaplama üretmişlerdir. Kaplama öncesi taban basınç 1.3 $x10^{-4}$ Pa'a kadar indirilmiştir. Kaplama 5-6 Pa basınçta, 200^oC'da yapılmıştır [28]. Yapılan bu çalışmalarda bileşimin, fazla irdelenilen bir nokta olmaması ortak özellikleridir.

Kaplama kompozisyonunun kontrol edilmesi saf hedef malzemeler veya hedef malzeme üzerine yerleştirilen ikinci metal plaka kullanılarak daha kolaydır. Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada saf titanyum ve bakır hedef malzeme kullanarak Ti-Cu-N nanokompozit kaplama yapmışlardır. Kaplamalar öncesinde kabin içindeki basınç $8x20^{-4}$ Pa taban basıncına kadar indirilmiştir, kaplama sırasında 0.25-0.075

Pa arasında tutulmuştur. Kaplamalar sırasında titanyum hedefe uygulanan akım sabit olarak 0.5 A'de tutularak, +35 V ve –150 V bias'da 0 ile 0.1A arasında değişen bakıra uygulanan akımın kaplama bileşim ve özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Sertlik değişimi şekil 3.1.'de verilmektedir [29]. Rebouta ve arkadaşları yaptıkları çalışmada dengelenmemiş magnetron ile yaptıkları Ti-Si-N nanokompozitte atomik olarak %0-19 arasındaki silis miktarının etkisini çalışmışlardır. 0.1-0.3 Pa basınç aralığında yaptıkları çalışmada silisyum miktarındaki değişim hedef malzemeye uygulanan akımla sağlanmıştır. En yüksek elde ettikleri sertlik 45 GPa'dır [30]. Martinez ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada radyo frekansı ile çalıştırdıkları grafit hedef malzeme ve doğru akımla çalıştırdıkları titanyum hedef malzeme ile 7.5 Pa basınçta, 80^{o}C'de yaptıkları kaplamada Ti-C-N nanokompozit kaplamalar üretmişlerdir. Yapılan kaplamada 120 dakikada en yüksek 0.5 mikronluk kaplama üretilmiştir [31]. Arcos ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada yine saf iki hedef malzeme kullanmışlardır. Titanyum hedef malzemeye bipolar darbeli doğru akım, gümüş hedef malzemeye ise radyo frekansı uygulanmıştır. Sabit 0.01 Pa basınçta yapılan kaplamalarda atomik olarak % 0.5 ile %15 arasında gümüş ihtiva eden TiN-Ag nanokompozit kaplamalar elde edilmiştir. En yoğun yapı at. %2'de gözlenmiştir [32].



Şekil 3.1. Ti-Cu-N sisteminde bakır miktarının sertliğe etkisi [29].

Nanokompozit kaplama üretiminde çok yaygın bir yöntem olan manyetik sıçratma yönteminin iyon implantasyonu (PI^3) ile hibrit kullanılması durumunda 50 mikrona kadar kaplamaların üretilmesi mümkündür. Bunun sebebi, oluşan yüksek enerjili iyon bombardımanının iç gerilmeyi azaltmasıdır. Grigore ve arkadaşları yaptıkları

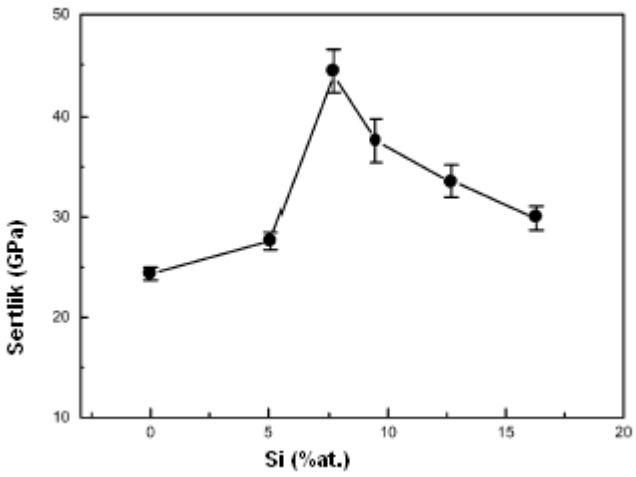
çalışmada nc-Ti_2N/nc-TiN nanokompozit kaplamanın üretiminde manyetik sıçratma ve iyon implantasyonunu hibrit olarak kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda 13.5 μm'lik kalınlığa ve 45GPa'lık sertlik değerlerine ulaşmışlardır [33].

Çok yaygın bir uygulama olmamakla birlikte elektron demeti ile buharlaştırma'da nanokompozit kaplamaların üretiminde kullanılan bir fiziksel buhar biriktirme yöntemidir. Baker ve arkadaşları bu yöntemi kullanarak yaptıkları çalışmalarında aşınma uygulamalarında kullanılabilecek bir kaplama olarak TiAlBN üretmişlerdir. $TiAl_{0.68}B_{3.67}N_{2.44}$ ve Ti malzemeleri ikiz potalarda elektron demeti ile buharlaştırarak 0.34 Pa'lık basınçta ürettikleri kaplamalarında 37 GPa'lık sertlik değerlerine ulaşmışlardır [34].

Kimyasal buhar biriktirme tekniğinin en büyük dez avantajı, metal taşıyıcı olarak kullanılan klorür gibi bileşenlerin kuvvetli aşındırıcılar olmasıdır. Kimyasal buhar biriktirme tekniğinin, fiziksel buhar biriktirme teknikleri ile birlikte kullanıldığı uygulamalarda silan ve borazin gibi aşındırıcı olmayan gazların kullanılması kimyasal buhar biriktirme tekniğine farklı kullanım olanakları sağlamaktadır [14]. Martin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada tetrametilsilan ve azot atmosferinde 0.8 Pa'lık toplam basınçta Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N ve Ti-Al-V-Si-N nanokompozit kaplamalar üretmişlerdir. Safiyeti %99.95 olan malzemelerden üretilmiş Ti, Zr, $TiAl_{75:25}$, $TiAl_{50:50}$, $TiAl_{33:67}$, ve Ti_6Al_4V katotlardan, katodik ark yolu ile buharlaştırılarak fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme tekniklerinin hibrit kullanıldığı kaplamalarda en yüksek 42 GPa'lık serlik değerine ulaşılabilmiştir [35]. Karvankova ve arkadaşları çalışmalarında katodik ark ile titanyum buharlaştırarak borazine ortamında sertliği 50GPa'a ulaşan Ti-B-N nanokompozit kaplama üretmişlerdir [36].

Katodik ark yöntemi, iyi yapışma özelliği gösteren, yoğun kaplamalar üretmemizi sağlayan bir ince film kaplama yöntemidir. Bu yöntemin manyetik alanda sıçratma ile hibrit olarak kullanıldığı durumlarda, biriktirme hızlarının farkından ötürü katodik ark ile oluşturulan ana yapının içine manyetik sıçratma ile daha küçük orandaki ikincil birleşeni yapıya sokmak kolay olmaktadır. Choi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada titanyum katoda sabit 60 amperlik akım, silisyum hedef malzemeye ise 1 Amperlik doğru akım uygulayarak Ti-Si-N kaplamayı gerçekleştirmişlerdir. Sabit 8 x 10^{-2} Pa basınçta, 300^{o}C'da gerçekleştirdikleri kaplamalarda altlık malzemeye uygulanan farklı hızlandırma voltajlarının etkisini

incelemişlerdir. Artan hızlandırma voltajının kaplama hızını ve yapıya giren silis miktarını düşürdüğünü, şekil 3.2.'de görüldüğü gibi sertliği ise önce 45 GPa'a kadar arttırıp sonradan düşürdüğünü gözlemlemişlerdir [37]. Kim ve arkadaşları ise aynı hibrit sistemde titanyum katoda uygulanan 60 A'lik akımı ve hızlandırma voltajını sabit –100 V'da tutarak, 8 x 10^{-2} Pa basınçta, silis hedefe uygulanan akımı 0-2.0 A arasında değiştirerek Ti-Si-N kaplamada silisyumun değişiminin sertliğe olan etkisinin Şekil 3.2.'deki gibi olduğunu ortaya koymuşlardır [38]. Park ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Ti_3Al alaşımını katodik ark ile, silisyumu ise manyetik alanda sıçratma ile 6.7 x 10^{-3} Pa basınçta, 300 ^oC sıcaklıkta buharlaştırarak, -25 V hızlandırma voltajı uyguladıkları taban malzeme üzerinde biriktirerek Ti-Al-Si-N nanokompozit kaplama üretmişlerdir. En yüksek 57 GPa'lık serlik değerine ulaşmışlardır [39]. Myung ve arkadaşları da katodik ark ve dengelenmemiş magnetron kullanarak Ti-Cu-N nanokompozit kaplama üretmişlerdir. Çalışmalarında titanyumu katodik ark ile bakırı ise magnetron ile buharlaştırmışlardır. Sertlik değerleri saf TiN'de 30 GPa dan başlayıp atomik olarak %1.5 bakır içeren kaplamalarında 45 GPa'lık sertliğe ulaşıp sonrasında hızla düşmeye başlamıştır [40].



Şekil 3.2. Si miktarının Ti-N'ün sertliğine etkisi [37].

Endüstriyel anlamda düşünüldüğünde, kaplama hızı, sistemin kullanım kolaylığı ve bileşime müdahalenin kolaylığı açısından bu yöntemleri en uygunu magnetron sıçratma ve katodik ark hibrit sistemidir. Bu sistemelerde alaşım hedef malzemesi kullanılabileceği gibi, birden fazla kaynak kullanılarak da alaşım nanokompozit kaplamalar üretmek mümkündür [19].

3.2. Manyetik Alanda Sıçratma

Endüstri deki yüksek kalitedeki fonksiyonel ince kaplama gereksinimi, diğer fiziksel buhar biriktirme yöntemlerine oranla daha kalın kaplamalar elde edilebilen magnetron sıçratma yöntemini son on yıllık zamanda popüler hale getirmiştir. Bu kaplama yöntemi, korozyona karşı kaplamalarda, dekoratif kaplamalarda, optik ve elektriksel özellikli kaplamalarda, düşük sürtünme gerektiren kaplamalarda, sert ve aşınma dirençli kaplamalarda uygulanmaktadır.

Sıçratma yöntemi uzun süredir bilinen bir teknik olmasına rağmen, 1970 lerde gelişen konvensiyonel (dengeli) magnetron sıçratma yöntemi ile önemli bir adım atmıştır. Bununla birlikte gelişmesi ivme kazanmıştır. 1980 lerde dengelenmemiş magnetron sıçratma yöntemi ve 1990 larda çok kaynaklı ve kapalı bölgeli sistemlerin gelişmesi ile magnetron sıçratmanın önemi artmıştır. Yüksek kalite ve yapışma özelliği ile kapalı bölgeli dengelenmemiş magnetron sıçratma (CFUBMS) yöntemi, ticari ürünlerin kaplanmasında önemli bir yer bulmuştur.

Darbeli magnetron sıçratma (PMS) yöntemi de sıçratma alanında önemli bir gelişmedir. Yalıtkan malzeme, özellikle oksit kaplamakta doğru akım kullanıldığı durumlarda, yavaş biriktirme hızı ve hedefte ark oluşumu gibi problemler yaşanmaktadır. Sıçratma yönteminin yalıtkan kaplama alanındaki güvenilirliğini azaltan bu durum, orta frekansta (10-200 kHz) darbeli akım kullanımı ile engellenerek reaktif sıçratma işlemini stabil bir hale sokmaktadır. Böylelikle yüksek kalitedeki oksit filmlerinin darbeli magnetron sıçratma yöntemi ile metal filmlerle aynı hızda üretilmesi mümkün olmaktadır.

Tüm fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinde büyümekte olan filme yapılan iyon bombardımanı kaplamanın yapı ve özelliklerini etkiler. Magnetron sıçratma sisteminde, manyetik alanın kuvvet ve dizaynı, iyon yüzeye giden iyon akımını etkiler. Manyetik alanda yapılan değişiklikler ile tüm biriktirme koşullarında kaplamanın optimizasyonu mümkündür [19].

3.2.1. Manyetik Alanda Sıçratma Sistemleri

Sıçratama işlemi, şerare sonucu oluşan yüksek enerjili iyonların hedefe çarpması sonucunda kopan atomların altlık malzeme üzerinde birikmesi ile kaplamayı gerçekleştirir. Sıçratma işlemi sırasında hedefe çarpan elektronlar, ikincil

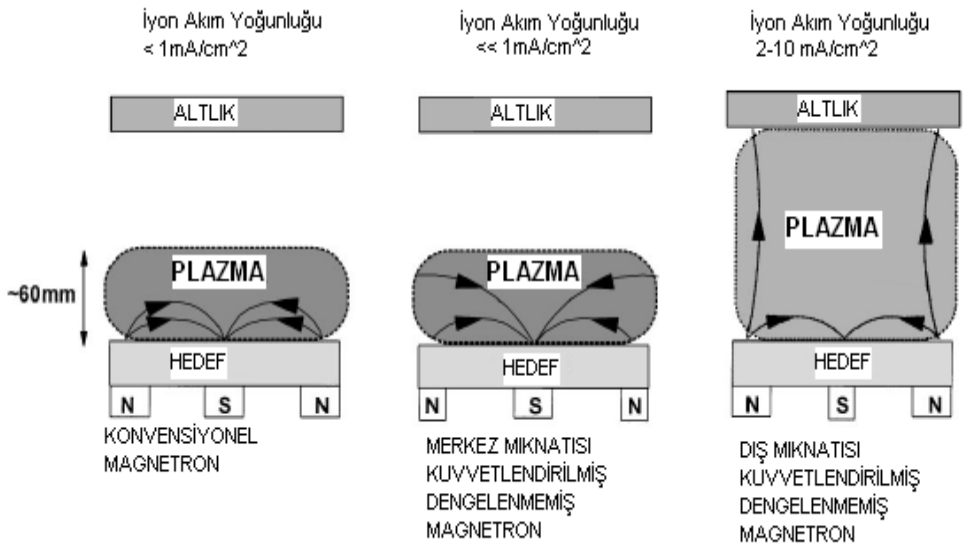
elektronların da saçılımına sebebiyet verir. Oluşan ikincil elektronlar plazmanın sürekliliğini sağlamakta etkilidir. Uzun süredir bilinen bu yöntemin dezavantajları kaplama hızının yavaş olması, plazmanın iyonizasyonun düşük oluşu ve altlık malzemenin fazla ısınmasıdır. Dengelenmemiş magnetron sıçratmanın gelişmesi ile bu dezavantajlar giderilmiştir.

Mıknatıslar bir kutup merkezde diğeri çevrede olacak şekilde yerleştirilmiştir. Böylelikle iyonize elektron atom çarpışma ihtimali arttırılır. İyonizasyonun verimliliğini arttırarak daha yoğun bir plazma alanı oluşturulmuş olur. Böylelikle hedefe olan iyon bombardımanı ve sıçrama miktarı artarak, kaplama hızını arttırır. Artan iyonizasyon verimliliği daha düşük basınç ve voltaj değerlerinde de çalışabilmemizi sağlar.

Konvensiyonel yöntem ile dengelenmiş magnetron sıçratma sistemleri arasındaki fark çok küçük olmasına rağmen, sonuçlardaki farklılık dikkat çekicidir. Konvensiyonel yöntemde plazma hedef bölgesine yakındır. Yoğun plazma, yaklaşık 60 mm'lik bir bölge ile sınırlıdır. Bu bölgede ve dışında yer alan altlık malzemede oluşan kaplamaların yapı ve özellikleri farklı olacaktır. 1mA/cm^2'nin altındaki iyon akımı, yapının gelişimi için yetersizdir. Sıçrayan iyonların enerjisi altlık malzemeye uygulanan negatif potansiyel ile arttırılabilir. Ama, bunun yanında yapıdaki hataları ve iç gerilmeleri arttırarak kaplamanın özelliklerini de etkiler. Bu yüzden konvensiyonel yöntem ile büyük ve karmaşık parçaların kaplanılması zordur.

Yoğun içgerilmeye sahip olmayan yoğun kaplamaların üretimi için, yüksek akı ve düşük enerji gereklidir. Bunu sağlamak dengelenmemiş magnetronlarda mümkündür.

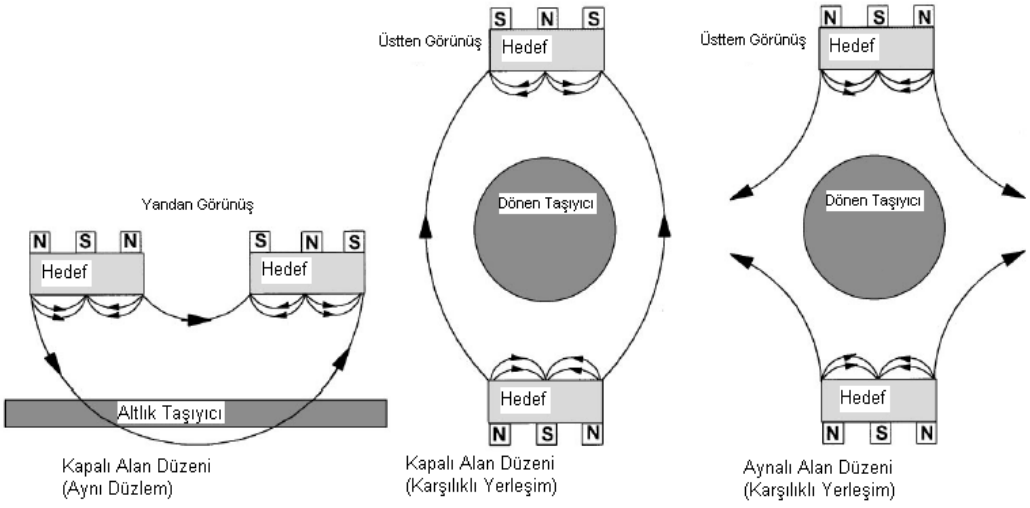
Dengelenmemiş magnetronda, daha yüksek iyon akımına sebep olduğu için genellikle dış mıknatısın gücü diğerine göre arttırılır. Böylelikle bütün alan çizgileri iki mıknatıs arasında kapanmamış olur ve plazma hedef malzemeye yakın bölgeye hapsedilmez. Negatif potansiyele gerek kalmadan yüksek iyon akımı sağlanmış olur [19].



Şekil 3.3. Plazmanın konvensiyonel ve dengelenmemiş yöntemlerde oluşumu [19].

Dengelenmemiş magnetron, bu farklarına rağmen girift şekilli parçaların homojen kaplanmasında yetersiz kalmaktadır. Teknolojinin ticari alanlardaki kullanımını arttırmak için çoklu magnetron sistemleri geliştirilmiştir.

Çoklu magnetron sistemlerinde alan çizgilerinin magnetronlar arasında kapanmasından ötürü kabin duvarına çarparak kaybedilen ikincil elektronların sayısı azalmaktadır ve böylelikle daha yoğun bir plazma alanı elde edilmektedir.



Şekil 3.4. Dengelenmemiş magnetron konfigürasyonları [19].

Darbeli magnetron sıçratma işlemi ile yalıtkan kaplamaların yapılması mümkün olmuştur. Güç kaynağı olarak radyo frekansı (genellikle 13, 56MHz) kullanıldığında, kaplama hızının yavaşlığı ve sistemin karmaşıklığı açısından ticari olarak kullanımı az olmakla beraber, yalıtkan hedef kullanılarak da kaplama yapmak mümkün olmuştur.

Darbeli sistem, reaktif sıçratmada, yapıyı, bileşimi, özellikleri etkileyen ve güç kaynağına zarar verebilen arkın oluşmasını engellemek için iyi bir yöntemdir. Özellikle reaktif sıçratmada proses hızını önemli derecede etkiler, metalik kaplamalarla aynı hızlara çıkartır.

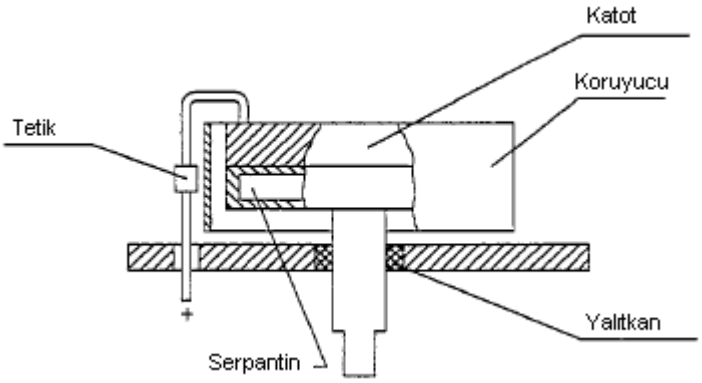
Alternatif akım uygulamaları bulunmakla birlikte, darbeli sıçratma tekniğinde genellikle doğru akım güç kaynağı kullanılır. Genellikle işlem sırasında sabit darbe zamanı kullanılır. Kullanılan darbe zamanı, yalıtkanlaşan hedef malzemenin bozunmaya uğrayıp ark yapmayacağı kadardır. Yük, akımın kesim olduğu sürede plazmaya yayılır ve hedef voltajını artı değere öteler. Darbeli akımda iki farklı çalışma tipi mevcuttur: Tek kutup çalışmada potansiyel, çalışma potansiyeli ile toprak arasında gidip gelir; Çift kutup darbeli sıçratmada ise, eksi ve %10-20'si kadar artı potansiyeller arasında değişir [19].

3.3. Katodik Ark

Temeli 1877 yılına kadar uzanan katodik ark yöntemi ile üretilen kaplamalar özellikle dekoratif uygulamalarda, yüzeylerin sürtünme ve aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Bu teknik katı fazdan buhar fazına direkt olarak geçebilme, buharlaşma anında elektron akımı ile iyonizasyonu sağlama, ion enerjisinin yüksek olması, reaktif gazın iyonizasyon enerjisinin yüksek olması, kaplamanın yüzey kalitesinin daha iyi olması ve düşük sıcaklıklarda kaplamaya olanak tanıması gibi avantajlara sahiptir.

Katodik ark yönteminde, katot olarak adlandırılan buharlaştırılacak malzeme eksi voltaj ile yüklenir. Vakum odası duvarları ve katot arasında düşük voltaj (20-30 V) ve yüksek akım (100-200A) özelliğine sahip bir potansiyel oluşturulur. Anot olarak kullanılan bir tetik malzemesinin, katot üzerinden kısa devre yapmasını sağlayarak ark oluşumu sağlanır. Ark oluşan bölgelerde sıcaklık 2500˚C'ı bulur ve bu da katı malzemenin buharlaşması için yeterlidir. Oluşan ark tek bir nokta veya bölge ile

sınırlı değildir. Buharlaşmaya bağlı olarak 5 ile 40 ns arasında başka bölgelere atlayarak dolaşır ve yüzeyde homojen bir aşınma olmasını sağlar. Buharlaşan atomlar katodun katot önünde oluşan yüksek elektron akışı sayesinde iyonize olur. Katot malzemenin fazla ısınması sonucunda yüzeye ergime oluşabilir. Yüzeyde oluşan ergime sonucunda oluşan sıvı metal, kaplanan malzemenin yüzeyine sıçrayarak droplet adı verilen makro partiküllerin film yapısında görünmesine sebep olur.



Şekil 3.5. Katodun şematik görünüşü [41].

Katodik ark buharlaştırma tekniğinin avantajlarını sıralarsak:

1. Kaplama bileşenleri yüksek oranda iyonize edilebilir.
2. Girift parçalar üzerinde homojen kaplama yapılabilir.
3. Sistem ergimiş bir banyo içermediği için tasarım özgürlüğü sunar.
4. Çok kompleks konstrüksiyon ve güç kaynakları gerekli değildir.
5. Katot ömrü uzundur.

Katodik ark buharlaştırma yönteminin en büyük dezavantajı droplet oluşumudur. Droplet oluşumunu engellemek bu teknikte çok kolay bir işlem değildir. Özellikle optik özellikli kaplamalarda droplet oluşumu büyük problem yaratmaktadır. Oluşan film, filtreleme sistemlerinin kullanılarak dropletlerin kaplanacak yüzeye ulaşmasının engellenmemesi halinde homojen değildir ve film kalitesi yüksek değildir [42-47].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kaplama İşlemi

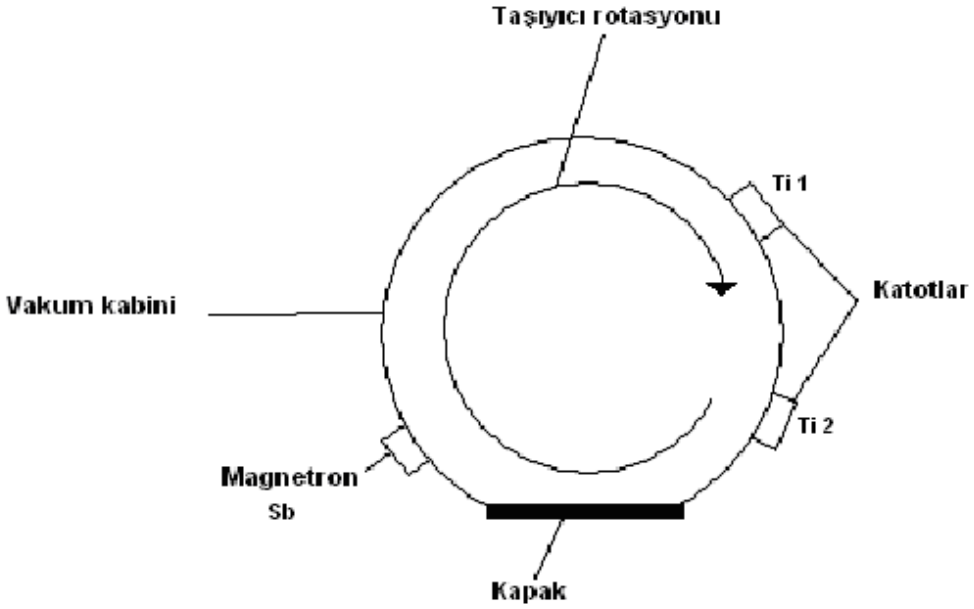
Taban malzemesi olarak seçilen yüksek hız çelikleri (YHÇ) kaplama öncesinde yüzey pürüzlülüğü Ra= 0.08 μm elde edilene kadar Struers otomatik parlatma cihazında allegro ve DP plan aşındırıcı yüzeyleri ile 9 ve 1 μm'lik elmas solüsyonlar kullanılarak parlatılmıştır. Parlatılan numuneler sıcak alkali deterjan banyosunda ultrasonik olarak temizlenmiş ve ardından aseton içerisinde kurutulmuştur.

Kaplama sistemi olarak doğru akım magnetron ve katodik ark sistemlerinin birlikte kullanıldığı hibrit sistem kullanılmıştır. Tüm kaplamaların öncesinde -600, -800 ve –1000 V bias voltajı uygulanarak katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile 3 dakikalık temizleme ve ısıtma işlemi uygulanmıştır. Titanyum nitrür katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplanmıştır. Titanyum nitrür antimon ise, katodik ark fiziksel buhar biriktirme ve magnetron sıçratma yöntemleri hibrit olarak kullanılarak yapılmıştır. Numune ile katot ve magnetron arasındaki mesafe 8 cm olarak belirlenmiştir. Kaplama işleminin yapıldığı sistemin şematik görünümü Şekil 6.1.'te verilmektedir. Tüm kaplama işlemlerinde rotasyon hızı sabit tutulmuştur. Kaplamalardaki antimon miktarının değiştirilmesi amacı ile kullanılan katot adeti, katoda uygulanan akım (Amper) ve magnetrona uygulanan güç (Watt) değiştirilmiştir. Kaplama süreleri 60 dakika olarak belirlenmiş ve tüm kaplamalarda sabit tutulmuştur. Magnetron, tüm kaplamalarda 30Khz'lik frekansta çalıştırılmıştır. Kaplamalar 1 paskallık basınçta, ortama istenilen basıncı sabit tutacak kadar azot gazı verilerek yapılmıştır.

Katot malzemesi olarak kullanılan titanyum ve magnetronda hedef malzeme olarak kullanılan antimon %99.99 safiyettedir. Titanyum katotlar hazır olarak alınmıştır. Antimon hedef malzemenin üretimi dört dokuzluk saf antimon Cheia-F9 tipi indiksüyon fırınında ergitilerek kokil kalıba dökülüp, tornada işlenilerek üretilmiştir.

Vakum kabini ısıtma işlemi öncesinde 3×10^{-3} Pa değeri iyon ölçerce ölçülene kadar vakuma alınmıştır. Kabinin vakuma alınmasında mekanik rotary pompası ve difüzyon pompası kombine olarak kullanılmıştır. İstenilen taban basınca ulaşılmasının ardından 1 Pa'lık basıncı sağlayacak kadar kabinin içine %99.99 safiyette azot gazı verilmiştir.

Parametrelerdeki değişiklikler TiN ve At.% 1, 2, 5, 10 antimon içeren TiN-Sb kaplamalar üretilecek şekilde seçilmeye çalışılmıştır. Kaplama işlemleri sonucunda TiN ve % 0, 76, 1, 80, 5, 45, 9, 77, 12, 59 antimon içeren TiN-Sb kaplamalar elde edilmiştir. Yapılan kaplamalar ile ilgili parametreler Tablo 4.1.'de verilmektedir.



Şekil 4.1. Kaplamanın yapıldığı sistemin şematik görünümü.

Tablo 4.1. Kaplama parametreleri.

At.% Sb	Magnetron (watt)-Sb	Katod 1 (A)-Ti	Katod 2 (A)-Ti	Basınç (Pa)	Dönüş	Süre
0	----------	50	50	1Pa	Var (3)	60 dak.
0, 76	100	50	50	1Pa	Var (3)	60 dak.
1, 8	200	----------	75	1Pa	Var (3)	60 dak.
5, 45	100	65	----------	1Pa	Var (3)	60 dak.
9, 77	300	65	50	1Pa	Var (3)	60 dak.
12, 59	200	65	----------	1Pa	Var (3)	60 dak.

4.2. Karakterizasyon İşlemleri

4.2.1. X-ışınları ile Faz Analizi ve Tane Boyutu Hesabı

Kaplamanın faz yapısının tayini için, ince film yöntemi kullanılarak sabit θ=1º giriş açısı ile 40 kV/40 mA (voltaj/akım) değerinde Cu-kα ışıması kullanılarak Philips PW 3710 ile x-ışınları paterni oluşturulmuştur. Elde edilen paternler JCPDS (Jpint Commitee on Power Diffraction Standards) ile karşılaştırılarak faz tayini yapılmıştır.

Kaplama parametrelerinin tane boyutuna etkisi, FWHM (Full Width at Half Maximum) yöntemi ile Gauss dağılımına uygun olacak şekilde 2-teta 45º'deki pikler kullanılarak, Scherrer formülü ile hesaplanmıştır. FWHM (B) değerlerinin hesaplanması için Philips Profit Version 1.0c programı kullanılmıştır.

$$t = 0.9\lambda / B\cos\theta_B \qquad (4.1)$$

t = Tane boyutu (nm)

λ = Kullanılan x-ışınlarının dalga boyu (nm)

θ_B = X-ışınları difraksiyon açısı

B = Radyan olarak x-ışınları pikinin şiddetinin yarısındaki genişliği

4.2.2. Yüzey Prüzlülüğü Ölçümleri

Tüm yüzey pürüzlülüğü profil alanın aritmetik ortalaması olarak hesaplanan Ra değerleri ölçümleri Mahr Perthen Perthometer S8P yüzey profilometresinde manyetik uç kullanılarak yapılmıştır.Tüm ölçümlerde LT:1, 750 mm ve VB: 12, 50 μm olarak alınmıştır.

4.2.3. Kaplama Kalınlığı Ölçümü

Kaplama kalınlığının hesaplanması için Calotest yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde üzerine 3 mikronluk elmas pasta damlatılmış, 10mm yarıçaplı çelik bilyenin kaplamayı aşındırması sonucu oluşan iz üzerinden yapılan geometrik hesaplama sonucunda kaplama kalınlığı belirlenmiştir.

4.2.4. Mikro Sertlik Deneyi

Kaplamaların sertliklerinin ölçümü Fischer HP100 Ultra Mikrosertlik cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Cihazda uygulanan yük kademeli olarak arttırılıp aynı adımlarla azaltılmıştır. Sertlik ölçümleri altlık malzemenin kaplama sertlik verilerini etkilemeyeceği en yüksek yük değeri, deneme ile belirlenmiştir. Kaplama kalınlığı ve sertliğine bağlı olarak uygulanan yük 15 mN olarak seçilmiştir. Elmas uç kaplamaya 120 adımda 0, 5'er saniyelik sürelerle yük uygulamıştır ve aynı şekilde boşaltılmıştır. Sertlik ve elastisite modülü Ficher H100VHCU Version 1.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

4.2.5. Kaplama Kompozisyonunun Tayini

Jeol JSM-5410 marka taramalı elektron mikroskobuna bağlı Freedom EDS detektörü ve Voyager analiz sistemi kullanılarak elementer analiz yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda ayrı iki noktadan x10.000 ve x75.000 büyütmelerde analiz yapılmış ve ortalamaları alınmıştır. Çalışmalarda hızlandırma voltajı olarak 30 kV kullanılmıştır.

4.2.6. Kaplama Büyüme Morfolojisinin Tayini

Kaplamaların büyüme morfolojilerini belirlemek amacı ile kaplanan yüksek hız çeliği ince plakalar analiz öncesi kırılmıştır ve Jeol JSM-7000F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak kırık yüzeyler incelenmiştir.

4.2.7. Raman Spektroskopisi

X-ışınlaır ile yapılan faz analizinde antimon nitrürün piklerinin JCPDS kartlarında bulunamaması ve yüksek antimonlu kaplamalarda belirgin bir antimon faz yapısı yerine geniş bir pik elde edilmesi yüzünden ikincil bir faz yapısı doğrulamasına ihtiyaç duyulmuştur. Moleküldeki atomların vibrasyonlarının farklılığı temeline dayanan Raman Spektroskopisi yönteimi kullanılarak antimonun metalik halde olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır.

"Horiba Jobin Yvon HR 800 UV" raman spektroskopisi sitemi kullanılarak yapılan çalışmada detaylı sonuç almaya yarıyan gating 1800 modu kullanılmıştır. Beş tekrar ve otuz saniyelik yapılan çalışmalar x 100 büyütmede, 632, 8 nm dalga boyuna ve 0, 86 μm spot çapına sahip He-Ne lazer kullanılarak yapılmıştır.

4.2.8. Çizik Testi

Kaplamaların taban malzemeye yapışma davranışlarının tayini için çizik testi yapılmıştır. Test yükü zamana bağlı olarak artan Rockwell C ucun, yatay hareket eden kaplı yüzey üzerinde hareket etmesi sonucunda yüzeyde çatlakların ilk oluştuğu Lc_1 kritik yükünün belirlenmesi prensibine dayanır. Kaplama, artan yük ile taban malzemeden tamamen ayrılır. Taban malzemeden kaplamanın tamamen ayrıldığı yüke ise Lc_2 kritik yükü adı verilir. Kaplamada çatlak oluşumu akustik emisyon sinyallerinin görüldüğü yüklerde (Lc_1) başlar. Sürtünme katsayısının artmaya başladığı yüklerde (Lc_2) uç tabana ulaşmıştır. Çizik testi IPA-FRAUNHOFER INSTITUT SCRATCH TESTER cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney parametreleri tablo 4.2.'de verilmektedir.

Tablo 4.2. Çizik testi parametreleri

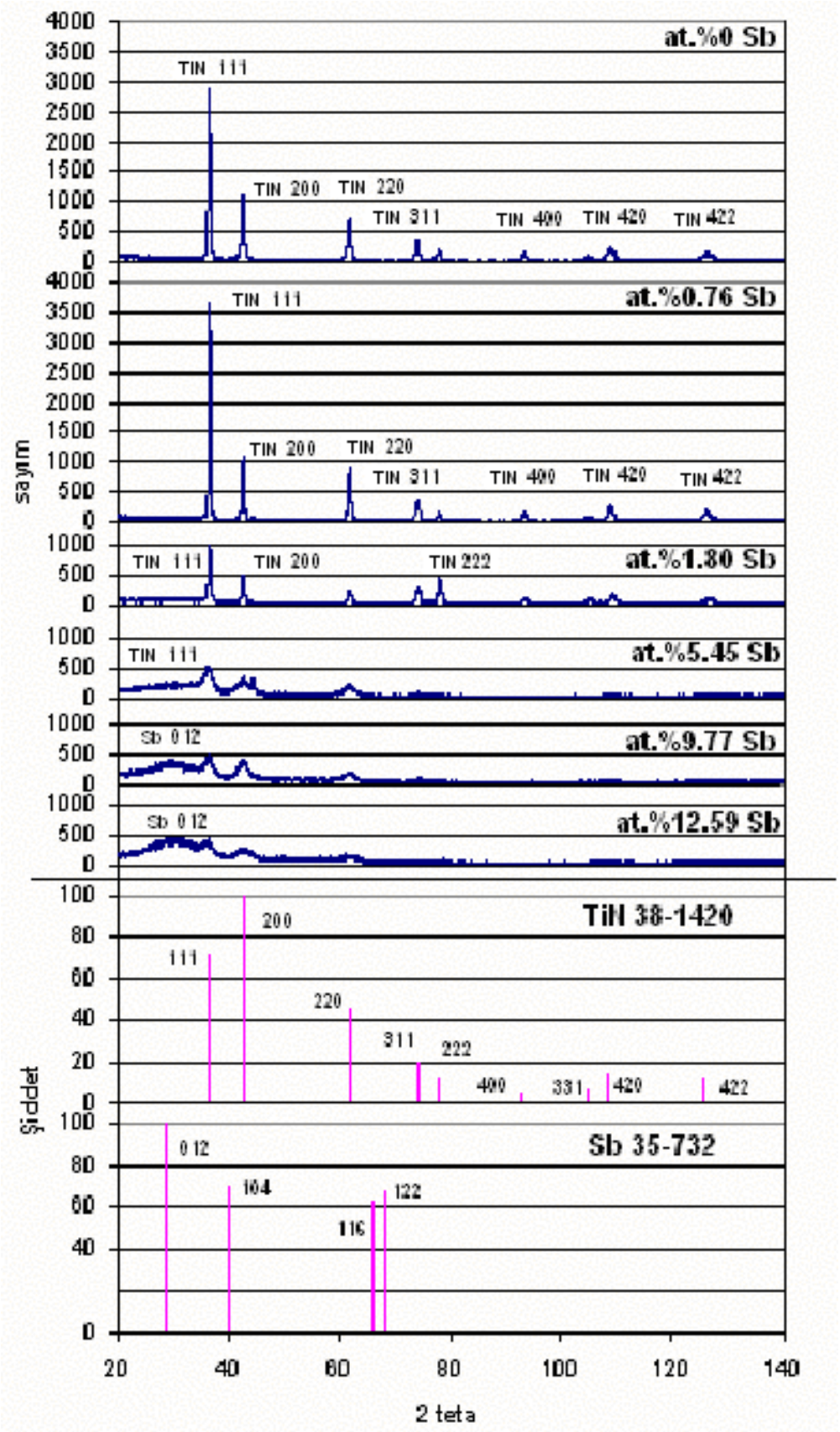
Maks. Yük (N)	50
Yükleme Hızı (N/dak.)	10
Tabla Hızı (mm/dak.)	1
Çizik Uzunluğu (mm)	5

4.3. Sonuçların İrdelenmesi

4.3.1 X-ışınları ile Faz Analizi

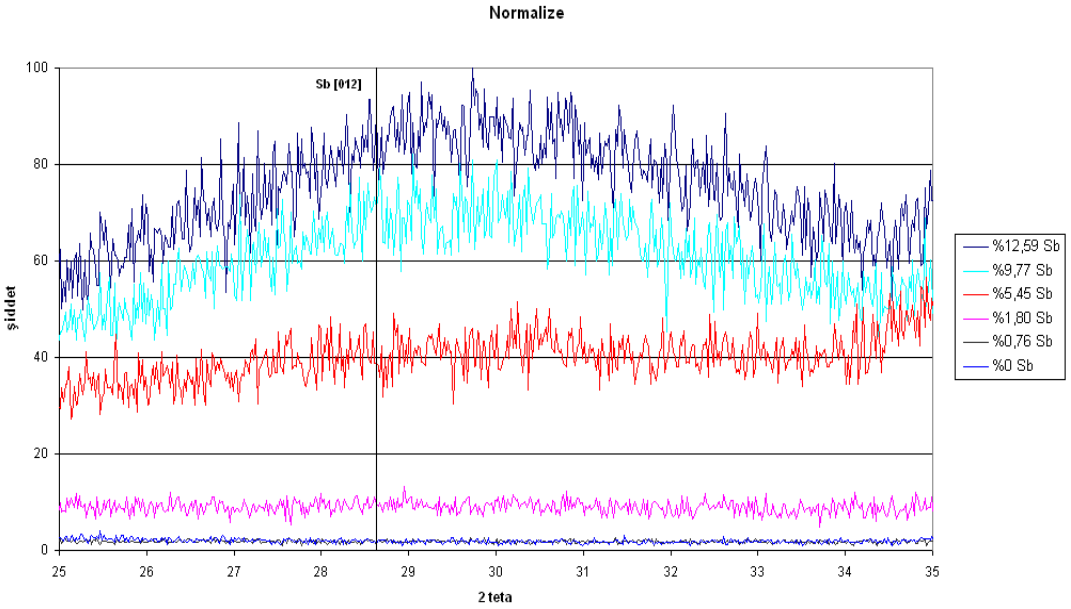
YHÇ altlıklara kaplanmış olan TiN ve TiN-Sb kaplamaların x-ışınları difraksiyonu sonuçları yapıdaki antimon miktarının artışına göre şekil 4.2. de verilmektedir. Yapıdaki antimon artışına bağlı olarak piklerin şiddeti azalmakta ve genişlikleri artmaktadır. Bu durum antimonun tane boyutunu küçültücü etki yaptığını göstermektedir.

Kaplama koşullarına bağlı olarak saf TiN'de en şiddetli pik (111) düzleminden alınmıştır. Diğer belirgin pikler sırası ile (200), (220), (311), (420), (422), (222), (400) ve (331) dir. % 0.76 antimon içeren kaplamada (111) ve (220) düzlemlerinden alınan difraksiyonun şiddetinde bir artış gözlenmektedir. Artan antimon oranı ile bu iki pikin şiddeti düşmüştür. %1.8 antimon içeren kaplamada diğer bütün piklerin şiddetlerinde artış gözlenirken, (222) düzleminden alına pikte dört katlık bir şiddet artışı gözlenmiştir.

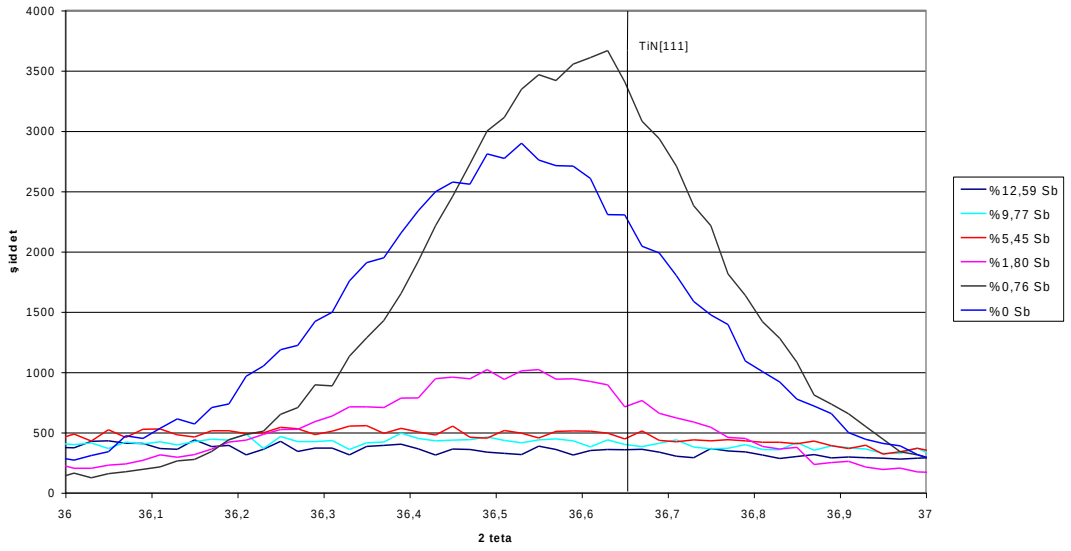


Şekil 4.2. TiN yapısındaki Sb miktarına bağlı x-ışını difraksiyonu sonuçları ve referans kartlarındaki difraksiyon veren düzlemler, açıları ve şiddetleri.

Antimon artışına bağlı olarak artan, 25 ile 35 dereceler arasında geniş bir pik görülmektedir. Şelil 4.3.'de de görüldüğü gibi antimon artışına bağlı olarak bu pikin şiddeti de artmaktadır. Antimonun (012) düzlemin alınan 100 piki 2 teta 28.691'de bulunmaktadır ve bu geniş pikin en yüksek şiddete ulaştığı açıya denk gelmektedir.



Şekil 4.3. Antimon bileşimine bağlı, 25-35 derece arasındaki normalize edilmiş x-ışınları pikleri.



Şekil 4.4. [111] düzleminden gelen TiN piklerinde antimon miktarına bağlı olarak oluşan düşük açılara doğru kayma.

Yapıya giren antimon ile birlikte titanyum nitrürün JCPDS katındaki difraksiyon açılarından daha düşük açılarda doğru kayma görünmektedir (şekil 4.4.). Kübik TiN yapısına, rombohedral yapıdaki antimonun girmesi ile kalıntı gerilmenin arttığını söyleyebiliriz. Antimonun yapıda yarattığı kalıntı gerilmeyi, dislokasyonları kitlemesine veya tane sınırlarında düzensizliğe sebep olmasına bağlayabiliriz.

4.3.2 Tane Boyutu Hesabı

Titanyum nitrürün (200) düzleminde verdiği difraksiyonlardan yararlanılarak Scherrer formülü ile tane boyutları hesaplanmıştır. Tablo 4.3.'de görüldüğü gibi %1.80'e kadar yapıya katılan antimonun tane boyutuna etkisi olmamaktadır. Daha yüksek antimon oranlarında ise tane boyutunu küçültücü etki göstermektedir.

Tablo 4.3. Antimonun miktarına bağlı TiN-Sb nanokompozitinin tane boyutunun değişimi.

At. % Antimon	Tane Boyutu (nm)
0	35, 65
0, 76	38, 53
1, 80	35, 60
5, 45	11, 16
9, 77	8, 59
12, 59	6, 97

4.3.3. Kaplama Bileşimlerinin Belirlenmesi (EDS)

Yapılan kaplamalardaki antimon miktarı EDS ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4.'de verilmektedir.

Tablo 4.4. EDS analizi sonuçları.

Kaplama	Sb		Ti		N	
	At%	Ağ%	At%	Ağ%	At%	Ağ%
TiN	0, 00	0, 00	57, 53	82, 24	42, 47	17, 76
TiN-Sb	0, 76	2, 73	55, 50	79, 05	43, 75	18, 23
TiN-Sb	1, 80	8, 83	25, 96	50, 27	72, 24	40, 90
TiN-Sb	5, 45	18, 22	48, 72	64, 15	45, 83	17, 63
TiN-Sb	9, 77	29, 77	45, 48	54, 53	44, 76	15, 71
TiN-Sb	12, 59	36, 72	41, 77	47, 71	45, 64	15, 57

4.3.4. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Tablo 4.5.'de de görüldüğü gibi kaplama pürüzlülüğü yapıya giren antimona bağlı olarak ilk önce artmaktadır. Tane yapısının küçülmesi ile birlikte yüzey pürüzlülüğü tekrar düşmektedir.

Tablo 4.5. Kaplama öncesi ve sonrasındaki yüzey pürüzlülüğü değerleri.

At. % Antimon	Kaplama Öncesi Yüzey Pürüzlülüğü (μm)	Kaplama Sonrası Yüzey Pürüzlülüğü (μm)
0	0, 08	0, 14
0, 76	0, 08	0, 31
1, 80	0, 08	0, 30
5, 45	0, 08	0, 17
9, 77	0, 08	0, 16
12, 59	0, 08	0, 17

4.3.5. Kalınlık Ölçümleri (Calotest)

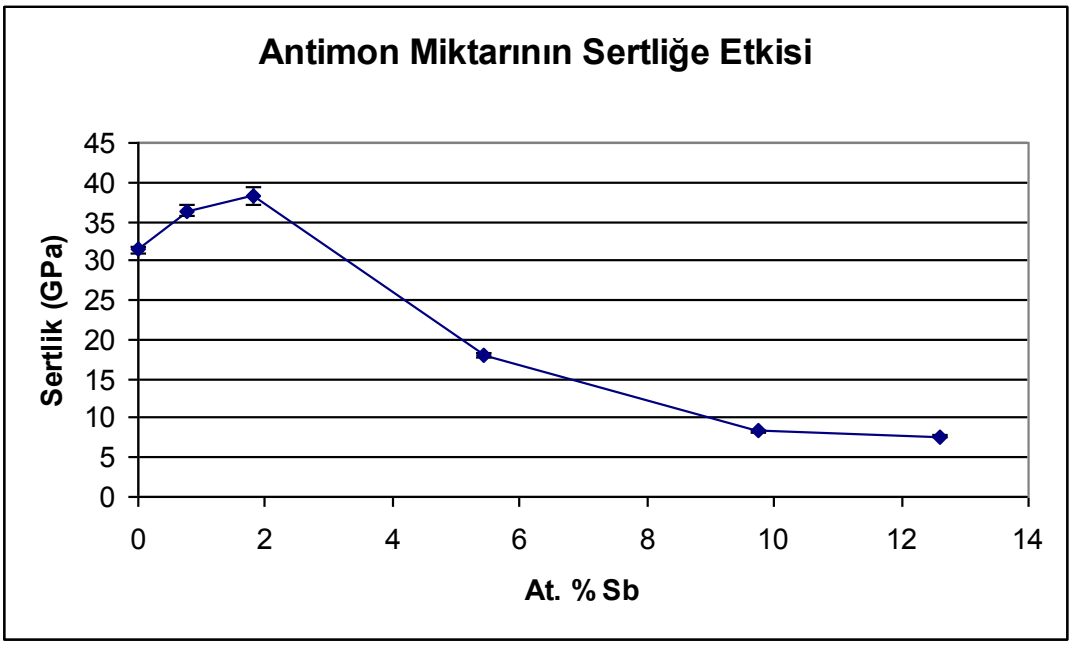
Tablo 4.6.'de de görüldüğü gibi TiN-Sb kaplamanın yapısındaki antimonun kaplama kalınlığı ile belirli bir ilişkisi görülmemektedir. Kaplamaların kalınlıklarının 1 ile 2 mikron arasında değiştiği görülmektedir.

Tablo 4.6. Üretilen TiN ve TiN-Sb kaplamaların kalınlıkları.

At. % Antimon	Kaplama Kalınlığı (μm)
0	1, 99
0, 76	1, 97
1, 80	1, 40
5, 45	1, 18
9, 77	1, 80
12, 59	1, 16

4.3.6. Mikrosertlik Deneyi

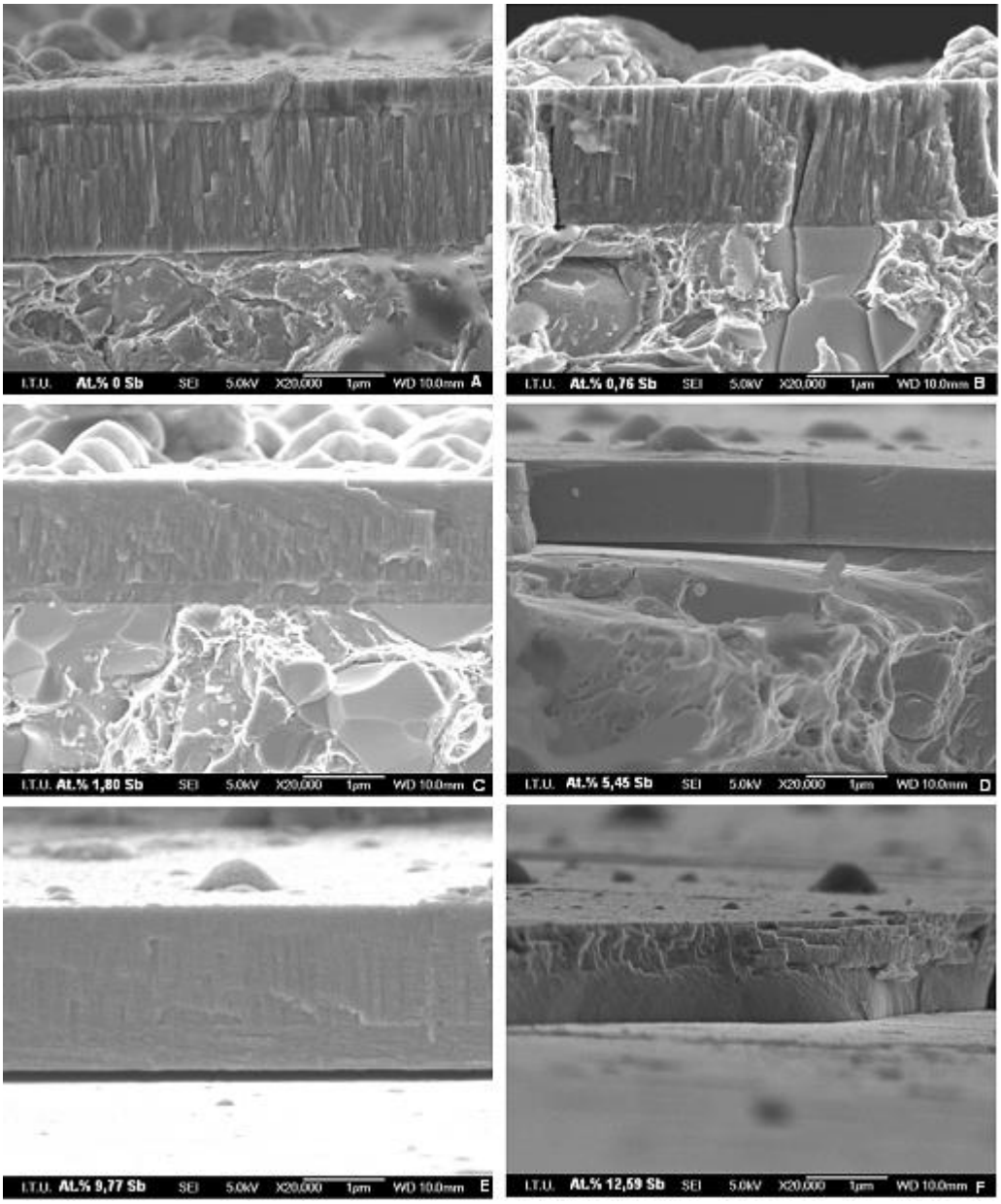
Şekil 4.5.'da da görüldüğü gibi artan antimon miktarının artışı ile sertlik ilk önce artmaktadır. Maksimum değerine ulaştıktan sonra artan antimon miktarı ile saf TiN'ün sertliğinin altına düşmektedir. Tane boyutunun düşmeye başladığı antimon miktarına kadar titanyum nitrür fazının etrafında oluşan yumuşak antimon fazının dislokasyonların oluşumunu ve ilerlemesini engellemesi yüzünden sertlik artmaktadır. Tane boyutunun düşmesi ile birlikte oluşan ters Hall-Petch etkisi ile sertlik düşmektedir.



Şekil 4.5. Sb miktarına bağlı TiN-Sb yapısının sertliğinin değişimi ve +/- sapması.

4.3.7. Kırık Yüzey Fotoğrafları

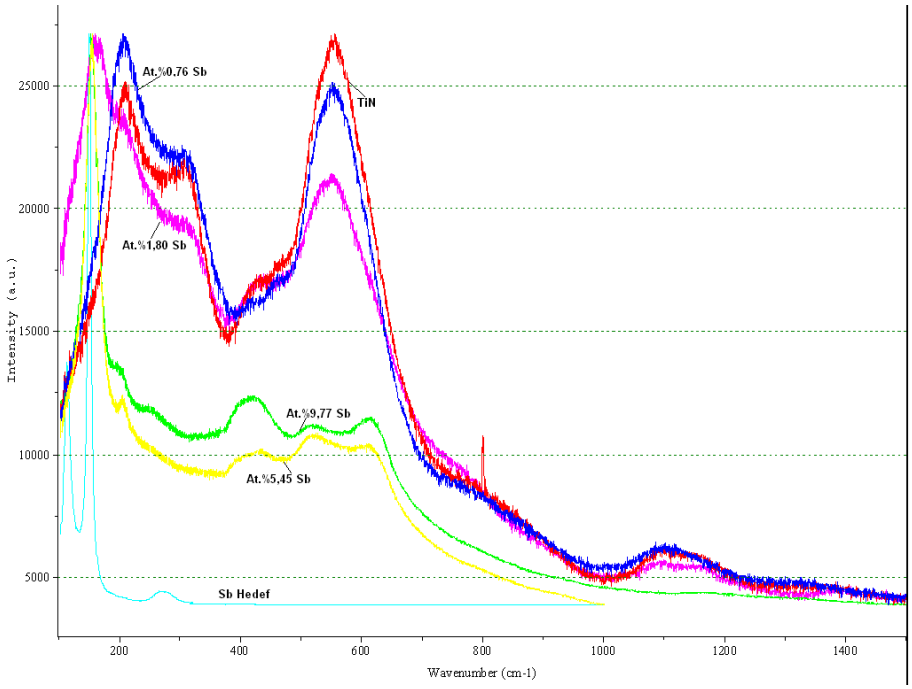
Artan antimon miktarı ile şekil 4.6.'de de görüleceği gibi TiN yapısındaki kolonsallık kaybolmaktadır. Yapıya giren antimonun tane sınırları gibi hatalı bölgelerde toplanması sonucu tane boyutu küçülmekte ve daha yoğun bir yapı oluşmaktadır.



Şekil 4.6. Elektron mikroskobu ile çekilmiş x 20.000 büyütmede artan antimon oranına göre sıralanmış kırık yüzey fotoğrafları (a) %0 Sb, (b) %0, 76 Sb, (c) %1, 80 Sb, (d) %5, 45 Sb, (e) %9, 77 Sb ve (f) %12, 59.

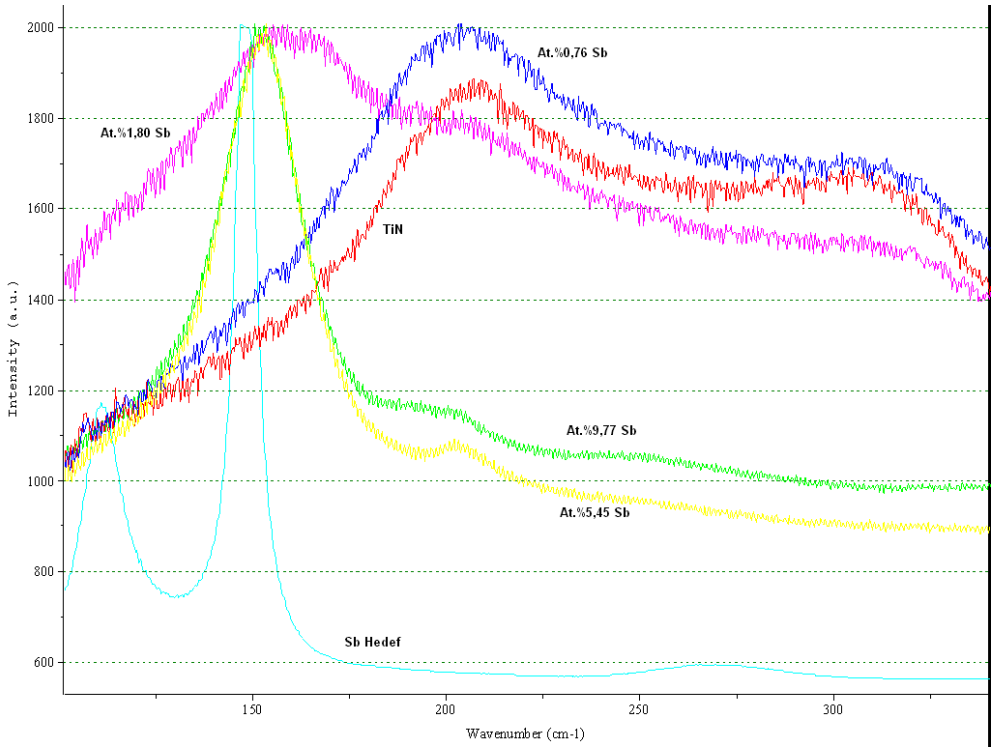
4.2.7. Raman Spektroskopisi

100-1500 cm^{-1} arasındaki pikler incelendiğinde artan antimon miktarına bağlı olarak TiN'de 590'da ve 1300'de görülen piklerinin yapıda artan antmimon ile kaybolduğu gözlenmektedir. 220'deki pikin ise öce artıp sonra azaldığı görünmektedir. Yapıya giren atomik % 1, 80 antimondan sonra yapıdaki en belirgin pik antimonun piki olan 150 cm^{-1}'deki piktir (Şekil 4.7.).



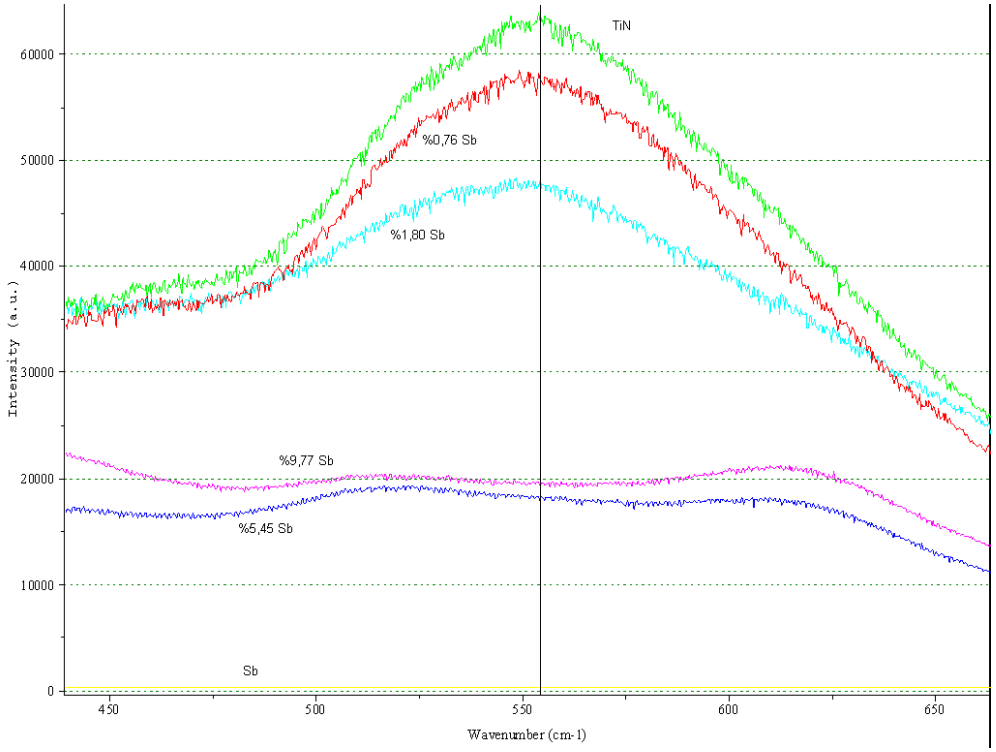
Şekil 4.7. 100-1500 cm^{-1} arasındaki antimon miktarına bağlı raman pikleri.

Raman spektroskopisi kullanılarak, yapılan kaplamaların ve hedef malzemenin verdikleri pikler incelendiğinde. Antimon hedef malzemenin piklerinin litaratür ile uyum gösterdiği gözlenmiştir [48]. Nanokristalin yapının oluşumu ile 120'deki pikin 150'deki pik ile birleştiği hem litaratürde hemde elde edilen sonuçlarda görünmektedir (Şekil 4.8.). Antimon pikinin raman spektroskopisi ile görülmesi, TiN-Sb nanokompozit kaplamasındaki antimonun üretim koşullarımızda metalik formda yapıya girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.8. 100-300 cm^{-1} arasındaki bileşime bağlı raman pikleri.

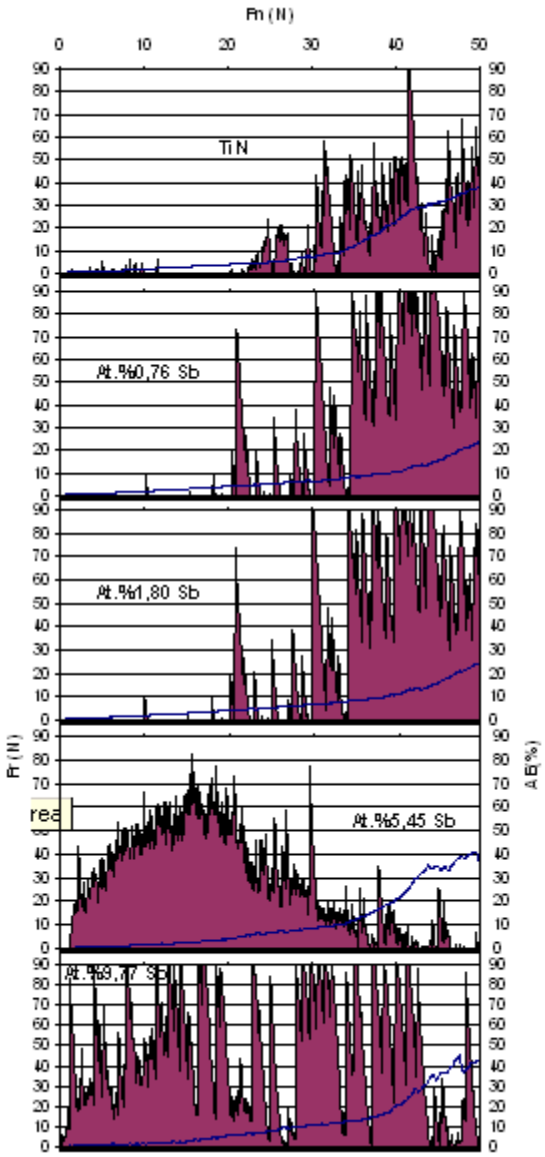
Constable ve arkadaşları kalıntı gerilmenin raman piklerinde kaymaya sebep olduğunu göstermektedir [49]. Şekil 4.9.'da da görülebileceği gibi yapıya giren antimon TiN piklerinde kaymaya sebep olmaktadır.



Şekil 4.9. 450-650 cm^{-1} arasındaki bileşime bağlı raman pikleri.

4.2.8. Kaplama Yapışma Davranışları (Çizik Testi)

1 ile 2 μm arasında değişen kalınlıklardaki TiN ve TiN-Sb numunelere uygulanan çizik testi sonucunda elde edilen Lc_1 değerleri tablo 4.7.'de verilmektedir. Kaplama kalınlıklarının aynı olmaması yüzünden Lc_2 değerlerinin yapışma özelliklerinin karşılaştırılmasında etkisi yoktur.



TiN
Kaplama Kalınlığı: 1,99μm

TiN-Sb (%0,76 Sb)
Kaplama Kalınlığı: 1,97μm

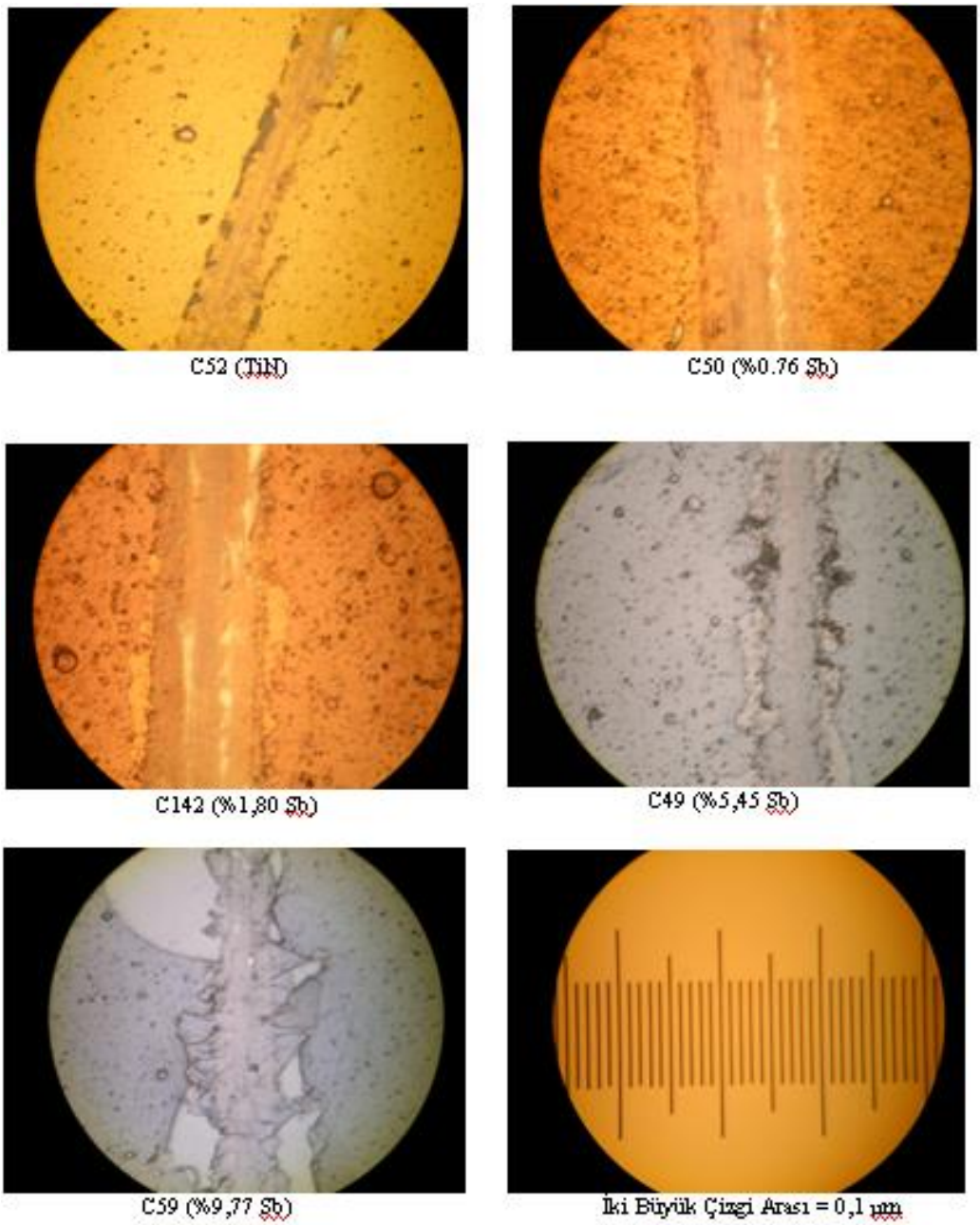
TiN-Sb (%1,80 Sb)
Kaplama Kalınlığı: 1,40μm

TiN-Sb (%5,45 Sb)
Kaplama Kalınlığı: 1,18μm

TiN-Sb (%9,77 Sb)
Kaplama Kalınlığı: 1,80μm

Şekil 4.10. Artan antimony miktarına göre TiN ve TiN-Sb kaplamaların normal kuvvet-sürtünme kuvveti ve akustik emisyon sinyalleri.

Şekil 4.11.'a bakıldığında titanyum nitrürde fazla çatlak oluşumu görülmemektedir. TiN yapısına giren antimon ile birlikte çizik içinde bölgesel atmalar oluşmaktadır. TiN yapısındaki antimon %5'in üzerine çıkmasıyla çizik kenarlarında çatlak oluşumu başlamaktadır ve Tablo 4.7.'de de görüldüğü gibi kaplamanın alt yüzeye yapışması kötüleşmektedir.



Şekil 4.11. Arta antimon miktarına göre sıralanmış çizik testi izlerinin x 500 büyütmede çekilmiş resimeleri ve ölçek resim.

Tablo 4.7. Çizik testi sonuçları.

At.% Sb	Kritik Yük Lc_1 (N)
0, 00	22
0, 76	21
1, 80	21
5, 45	2
9, 77	0

7. GENEL SONUÇLAR

- Yüksek hız çeliği altlıklara yapılan TiN-Sb nanokompozit kaplamalar Ti katot ve Sb hedef malzeme kullanılarak, katodik ark-manyetik alanda sıçratma hibrit sistemi kullanılarak üretilmiştir.

- Ana faz olan TiN yapısına farklı oranlarda Sb katılmıştır.

- Artan antimon miktarı ile birlikte TiN pikleri şiddetini kaybetmekte ve düşük şiddetteki geniş antimon pikleri oluşmaktadır. Tane boyutunun hesaplanmasının ardından, at. % 1, 80 antimon içeren kaplamada 35 nm olan TiN'ün tane boyutu % 5, 45 Sb içeren kaplamada 11 nm'ye düşmüştür.

- Titanyum nitrürün 111 düzleminden gelen en şiddetli pikte artan antimon miktarı ile birlikte, iç gerilmedeki artışı gösteren küçük açıya doğru bir kayma görülmektedir.

- TiN yapısına giren antimon, sertliği 31 GPa'dan at. % 1, 80 Sb içeren TiN-Sb nanokompozit kaplamada 38 GPa'a yükseltmiştir. Artan antimon miktarı ile tane boyutunun düşmesine bağlı olarak at. % 5, 45 antimon içeren kaplamada sertlik 18 GPa'a düşmüştür.

- Kırık yüzey fotoğraflarında artan antimon ile TiN'ün kolonsal yapısını kaybolduğu görülmüştür.

- Raman spektorskopisi yöntemi ile elde edilen TiN piklerinin şiddeti artan antimon miktarı ile nanokompozit oluşumuna bağlı olarak düşmektedir. Antimonun 115 ve 150 cm^{-1}'deki pikleri 150 cm^{-1}'de geniş tekbir pik halinde at. %1, 80 antimondan başlayarak görünür hale gelmektedir. 150 cm^{-1}'deki bu pik, kaplama içerisinde antimon miktarının % 5, 45'e ulaşması ile düşen TiN pikleri ile birlikte net hale gelmektedir. Yapıda görünen antimon piki, antimon metalik halde olduğunu göstermektedir.

- Artan antimon miktarı ile TiN-Sb nanokompozit filmin YHÇ altlık malzemeye yapışması kötüleşmektedir. % 1, 80 Sb içeren kaplamada 21 N olan Lc_1 değeri % 5, 45 Sb içeren kaplamada 2 N'a düşmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Siegel, R.W., Hu, E., Roco, M.C.,** 1999. Nanostructure Science and Technology – A Worldwide Study, Prepared under guidance of the IWGN, NSTC, WTEC, Loyola College in Maryland.

[2] **Eryılmaz L.**, 2002. Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile nanokompozit Mo-N-Cu kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[3] **Veprek, S.,** 1997. The Search for Novel Superhard Materials, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A17**, 2401-2420.

[4] **Musil, J., Hruby, H., Zeman, P., Zeman, H., Cerstvy, R., Mayrhofer, P.H., Mitterer, C.,** 2001. Hard and Superhard Nanocomposite Al-Cu-N Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 602-609.

[5] **Carl, H., Hager, J., Sanders, J., Zabinski, J**., 2004. Solid Lubrication of Ti_6Al_4V Surfaces Subjected to Gross Slip Fretting, *41st Annual SES Technical Meeting*, 16 Kasım.

[6] **Murray, J.T.**, 1987. Sb-Ti (Antimony-Titanium), *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, 1-2.

[7] **Musil J.**, 2000. Hard and süperhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **125**, 322-330.

[8] **Sung C. Sung M.**, 1996. Carbon nitride and other speculative superhard materials, **43**, 1-18.

[9] **Veprek, S.**, 1986. Plasma Chemical-Vapor-Deposition and Properties of Hard C_3N_4 Thin-Films, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A13**, 2914-2919.

[10] **Musil, J., Vlcek, J.**, 1998. Magnetron Sputtering of films with controlled texture and grain size, *Materials Chemistry and Physics*, **54**, 116-122.

[11] **Holmberg, J., Matthews, A.**, 1994. Coatings tribology properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, *Surface and Coatings Technology*.

[12] **Leyland, A., Matthews, A.**, 2000. On the Significance of the H/E ratio in Wear Control: A Nanocomposite Coating Approach to Optimised Tribological Behaviour, *Wear*, **246**, 1-11.

[13] **Smith D.L.,** 1995. Thin-Film Deposition - Principles & Practice, McGraw – Hill Inc. – New York.

[14] **Veprek, S.,** 2000. Ultra Hard Nanocomposite Coatings With Hardness of 80 to 105 GPa, Int. Cinf. On Trends and Appl. Of Thin Films, TAFT 2000, Nancy France, Societe Francaise du Vide, Paris March, **2000**, 185–195.

[15] **Shah, S. Chokshi A.H.,** 1998. The Significance of Diffusional Flow in Ultrafine-grained Materials, *Colloids and Surfaces*, **133**, 57-61.

[16] **Arzt, E.,** 1998. Size Effects in Materials Due to Microstructural and Dimensional Constraints: A Comparative Review, *Acta Materialia*, **46**, 5611-5626.

[17] **Hertzberg, R.W.,** 1989. Deformation and Fracture Mechanics of Enginearing Materials, 3rd ed., Willey, New York.

[18] **Hirth, J.P., Lothe, J.,** 1982. Theory of Dislocations, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.

[19] **Musil, J., Vleck, J.,** 2001. Magnetron Sputtering of Hard Nanocomposite Coatings and Their Properties, *Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 557-566.

[20] **Renevier, N. M., Oosterling, H.,** 2003. Performance and limitation of hybrid PECVD (hard coating) – PVD magnetron sputtering (MoS_2/Ti composite) coated inserts tested for dry high speed milling of steel and grey cast iron, *Surface & Coatings Technology*, **163-164**, 659-667.

[21] **Choi, S.R., Park, I., Park J. H., Kim, K. H.,** 2004. Influence of substrate bias voltage on deposition behavior and micro indentation hardness of Ti-Si-N coatings by a hybrid coating system of arc ion plating and sputtering techniques, *Surface & Coatings Technology*, **179**, 89-94.

[22] **Grigore, E., Ruset, C., Short, K.,** 2005.In situ investigation of the internal stress within the nc-Ti_2N/nc-TiN nanocomposite coatings produced by a combined magnetron sputtering and ion implantation metnhod, *Surface & Coatings Technology*.

[23] **Ma, D., Ma, S., Xu, K, Veprek, S.,** 2005. Effecting of Oxygen and chlorine on nano-structured TiN/Si_3N_4, *Surface and Coatings Technology*, **59**, 838-841.

[24] **Ma, D., Ma, S., Xu, K.,** 2005. Superhard Nanocomposite Ti-Si-C-N Coatings Prepared by Pulsed-dc Plasma Enhanced CVD, *Surface and Coatings Technology*.

[25] **Misina, M., Musil, J., Kadlec, S.,** 1998. Composite TiN-Ni Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputter Ion-plating, *Surface & Coatings Technology*, **110**, 168-172.

[26] **Shaginyan, L.R., Misina, M., Zemek, J., Musil, J.,** 2002. Composition, Structure, Microhardness and Residual Stress of W-Ti-N Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, **408**, 136-147.

[27] **Mitterer, C., Mayrhofer P.H., Musil, J., Vlcek, J.,** 1999. Microstructure and Properties of Nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C Coatings, *Surface & Coatings Technology*, **120-121**, 405-411.

[28] **Chen, C.C., Shi, J., Hashimoto, M.,** 2002. Preparation of Co-Ti-N Nanocomposite Films, *Surface & Coatings Technology*, **151-152**, 59-62.

[29] **Li, Z. G., Miyake, S., Kumagai, M., Saito, H., Muramatsu, Y.,** 2004. Hard Nanocomposite Ti-Cu-N Films Prepared by d.c. Reactive Magnetron Co-sputtering, *Surface & Coatings Technology*, **183**, 62-68.

[30] **Rebouta, L., Tavares, C.J., Aimo, R., Wang, Z., Pischow, K.,** 2000. Hard Nanocomposite Ti-Si-N Coatings Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering, *Surface & Coatings Technology*, **133-134**, 234-239.

[31] **Martinez D., Lopez J.C., Rojas, T.C., Fernandez, A. Eaton, P., Belin, M.,** 2005. Structural and Microtribological Studies of Ti-C-N Based Nanocomposite Coatings Prepared by Reactive Sputtering, *Thin Solid Films*, **472**, 64-70.

[32] **Arcos, T., Oelhafen P., Aebi, U., Hefti, A., Düggelin, M., Mathys, D., Guggenheim, R.,** 2002. Preparation and Characterization of TiN-Ag Nanocomposite Films, *Vacuum*, **67**, 463-470.

[33] **Grigore, E., Ruset, C., Short, K., Hoeft, D., Dong, H., Li, X.Y., Bell, T.,** 2005. In Situ Investigation of The Internal Stress Within The nc-Ti_2N/nc-TiN Nanocomposite Coatings Produced by a Combined Magnetron Sputtering and Ion Implantation Method, *Surface & Coatings Technology*, **151-152**, 338-343.

[34] **Baker, M.A., Klose, S., Rebholz, C., Leyland, A., Matthews, A.,** 2002. Evaluating The Microstructure and Performance of Nanocomposite PVD TiAlBN coatings, *Surface & Coatings Technology*.

[35] **Martin, P.J., Bendavid, A., Cairney, J.M., Hoffman, M.,** 2004. Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N Thin Film Coatings Deposited by Vacuum Arc Deposition, *Surface & Coatings Technology*.

[36] **Karvankova P., Veprek-Heijman, M.G.J., Zindulka, O., Bergmaier, A., 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 of Their Properties, *Surface & Coatings Technology*, **163-164**, 149-156.

[37] **Choi, S.R., Park, I., Park, J.H., Kim, K.H.,** 2004. Influence of Substrate Bias Voltage on Deposition Behavior and Microindentation Hardness of Ti-Si-N Coatings by A Hybrid Coating System of Arc Ion Plating and Sputtering Techniques, *Surface & Coatings Technology*, **179**, 89-94.

[38] **Kim, K.H., Choi, S., Yoon, S.,** 2002. Superhard Ti-Si-N Coatings by A Hybrid System of Arc Ion Plating and Sputtering Techniques, *Surface & Coatings Technology*, **298**, 243-248.

[39] **Park, I., Choi, S.R., Suh, J.H., Park, C.G., Kim, K.H.,** 2004. Deposition and Mechanical Evaluation of Superhard Ti-Al-Si-N Nanocomposite Films by A hybrid Coating System, *Thin Solid Films*, **477**, 443-448.

[40] **Myung, H.S., Lee, H.M., Shaginyan, L.R., Han, J.G.,** 2003. Microsturucture and Mechanical Properties of Cu Doped TiN Superhard Nanocomposite Coatings, *Surface & Coatings Technology*, **163-164**, 591-596.

[41] **Karpov, D. A.,** 1997. Cathodic arc sources and macroparticle filterig, *Surface & Coatings Technology*, **96**, 22-33.

[42] **Bunshata R.F.,** 1980. "High Rate Physical Vapour Deposition Processes", Agard Lecture Series No: 106, Material Coating Techniques, Hardford Hous, pp. 21-26.

[43] **Johnson, P.C.,** 1989. "Physical Vapour Deposition of Thin Films", *Plating and Surface Finishing*, pp. 30-33.

[44] **Anders, A.,** 1999. Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro and nanoparticles: a review, *Surface & Coatings Technology*, **120-121**, 319-330.

[45] **Karpov, D. A.,** 1997. Cathodic arc sources and macroparticle filterig, *Surface & Coatings Technology*, **96**, 22-33.

[46] **Sanders, D. M., Anders, A.,** 2000. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium, *Surface & Coatings Technology*, **133-134**, 78-90.

[47] **Martin P. J., Bendavid A.**, 2001. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition, *Thin Solid Films*, **394**, 1-15.

[48] **Roy, A., Komatsu, M., Matsuishi, K., Onari, S.**, 1997. Raman Spectroscopic Studies On Sb Nanoparticles in SiO_2 Matrix Prepared by RF-Cosputtering Technique, *J. Phys. Chem Solids*, **58**, 741-747.

[49] **Constable C.P., Lewis D.B., Yarwood, J., Münz, W.D.,** 2004. Raman Microscopic Studies of Residual And Applied Stress in PVD Hard Ceramic Coatings And Correlation With X-ray Diffraction Measurements, *Surface & Coatings Technology*, **184,** 291-297.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Barış Daryal, 19.04.1981 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladıktan sonra 1999 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne girdi. Lisans programını 2003 haziranında tamamladıktan sonar aynı yıl, İTU Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme mühendisliği ana bilim dalı, Malzeme Programında yüksek lisans yapmaya hak kazandı. 2003 yazından beri Favori Kuyumculuk'da çalışmaktadır.