

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TiCN KAPLAMALARIN ADEZYON VE TRİBOLOJİK
ÖZELLİKLERİNE Ta'NIN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Sedat ÇAVLAN

Danışman: Doç. Dr. Özlem BARAN

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN

2020

Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Özlem BARAN danışmanlığında, Sedat ÇAVLAN tarafından hazırlanan bu çalışma 03.02.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği (3/3) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

İmza:




Üye : Doç. Dr. Özlem BARAN

İmza:



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Mevra ASLAN

İmza:



Bu tez Enstitü Yönetim Kurulunun 14 / 02 / 2020 tarih ve 7 / 2 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mustafa Fatih ERTUGAY
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

“TiCN Kaplamaların Adezyon ve Tribolojik Özelliklerine Ta'nın Etkisinin Araştırılması” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımda intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim.
11/02/2020



Sedat ÇAVLAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TiCN KAPLAMALARIN ADEZYON VE TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİNE Ta'NIN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Sedat ÇAVLAN

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem BARAN

TiCN kaplamalar, yüksek sertlik ve tokluk gibi olumlu özellikleri nedeniyle takım ömrünü artırmak için takım çeliklerinin yüzeylerine uygulanmaktadır. TiCN'nin yapısına farklı alaşım elementlerinin ilave edilmesi mekanik ve tribolojik özelliklerinde önemli ölçüde iyileşmelere yol açmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada, AISI H13 takım çeliğinin ömrünü artırmak için; TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma (CFUBMS) sistemi ile kaplanmış ve Ta'nın TiCN kaplamaların yapısal, mekanik ve tribolojik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Kaplama sisteminde bir Ta ve bir Ti hedef kullanılmıştır. Ar, N₂ ve C₂H₂ gaz oranları sırasıyla 20 sccm, 5 sccm ve 5 sccm'de tutulmuştur. TiCN ve Ta-TiCN kaplamalar büyütülmeden önce; yapışmayı arttırmak için H13 takım çeliği üzerine Ti:TiN aratabaka kaplanmıştır. Proseste, Ta hedef akımı 0A, 3A ve 6A olarak değiştirilmiştir. Kaplamaların yapısal özellikleri SEM, XRD ve XPS ile belirlenmiştir. Kaplamaların mekanik özellikleri nanosertlik ve çizik (adezyon) testleri ile tespit edilmiştir. Tribolojik özelliklerin (sürtünme katsayısı ve aşınma oranı) belirlenmesinde ise pin-on-disk tribotest cihazı kullanılmıştır. TiCN'ye Ta ilave edilmesi ile kaplamaların kalınlığında artma ve tane boyutunda azalma gözlemlenmiştir. Artan Ta akımı ile TiCN kaplamalarda C-C (sp³) miktarı artmıştır. Artan sp³ miktarı ile kaplamaların sertliğinde artma meydana gelmiştir. Sonuçlar artan Ta miktarının, TiCN kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. Ayrıca TiCN ve Ta-TiCN kaplamalar H13 çeliğinin mekanik ve tribolojik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmiştir.

2020, 49 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Adezyon, Aşınma, Ta, TiCN, XPS

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF EFFECT OF Ta ON ADHESION AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF TiCN COATINGS

Sedat ÇAVLAN

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assoc. Dr. Özlem BARAN

TiCN coatings are applied to the surfaces of tool steels to increase tool life due to their favorable properties such as high hardness and toughness. The addition of different alloy elements to the structure of TiCN leads to significant improvements in their mechanical and tribological properties. Therefore, in this study, to increase the life of AISI H13 tool steel; TiCN and Ta added TiCN coatings were deposited with closed area unbalanced magnetron sputtering (CFUBMS) system and the effects of Ta on the structural, mechanical and tribological properties of TiCN coatings were investigated. One Ta and one Ti target were used in the coating system. Ar, N₂ and C₂H₂ gas ratios were maintained at 20 sccm, 5 sccm and 5 sccm, respectively. Before TiCN and Ta-TiCN coatings were grown; Ti: TiN interlayer was deposited on H13 tool steel to increase adhesion. In the process, the Ta target current has been changed to 0A, 3A and 6A. Structural properties of coatings were determined by SEM, XRD and XPS. Mechanical properties of coatings were obtained by nanoindentation and adhesion tests. Pin-on-disc tribotest device was used to determine tribological properties (friction coefficient and wear rate). With the addition of Ta to TiCN, an increase in the thickness of the coatings and a decrease in grain size were observed. The amount of C-C (sp³) increased in TiCN coatings with increasing Ta target current. Increased sp³ amount increased the hardness of the coatings. The results show that the increasing amount of Ta improves the mechanical and tribological properties of TiCN coatings. In addition, TiCN and Ta-TiCN coatings significantly improved the mechanical and tribological properties of H13 steel.

2020, 49 Pages

Keywords: Adhesion, Ta, TiCN, Wear, XPS

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezinin hazırlanmasında, yol gösterici ve destekleyici olan ayrıca değerli bilgi ve fikirleriyle bana büyük katkılar sağlayan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen kıymetli danışmanım Sayın Doç. Dr. Özlem BARAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sırasında verdikleri destekler nedeniyle Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümünden Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na ve Sayın Araştırma Görevlisi Dr. Ayşenur KELEŞ'e ve emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Son olarak gösterdikleri özveri ve manevi destekten dolayı sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Sedat ÇAVLAN

Şubat, 2020

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Geçiş Metal Karbürleri, Nitrürleri ve Karbonitrürleri	5
2.1.1. TiN Kaplama.....	5
2.1.2. TiC Kaplama	6
2.1.3. TiCN Kaplama	7
2.1.4. Metal ilave edilmiş TiCN (Me-TiCN) kaplamalar	8
2.2. Yüzey Kaplama Teknikleri	9
2.2.1. Fiziksel Buhar Kaplama (PVD)	10
2.2.1.1. Sıçratma Yöntemi	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM	17
3.1. Materyal	17
3.2. Yöntem.....	17
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	22
4.1. Yapısal Analizler (SEM, XRD ve XPS)	22
4.2. Mekanik Test (Sertlik ve Çizik) Sonuçları.....	29
4.3. Tribolojik Test Sonuçları	32
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	36
KAYNAKLAR	38
EKLER	48
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar	49
ÖZGEÇMİŞ	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Yüzey kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması	10
Şekil 2.2. Temel sıçratma işlemi	12
Şekil 2.3. Geleneksel ve dengesiz mıknatıslarda gözlenen plazma bağlantısının şematik gösterimi	15
Şekil 2.4. Çift dengesiz magnetron konfigürasyonu	16
Şekil 3.1. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemi	18
Şekil 3.2. Kaplama sistemindeki magnetronların düzeninin sistematik gösterimi	18
Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS)	19
Şekil 3.4. XRD cihazı	19
Şekil 3.5. Nanosertlik cihazı	20
Şekil 3.6. Çizik test cihazı	20
Şekil 3.7. Aşınma test cihazı	21
Şekil 4.1. R1 kaplama parametreleri ile büyütülmüş TiCN kaplamanın kesit SEM görüntüsü	22
Şekil 4.2. R2 kaplama parametreleri ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplamanın kesit SEM görüntüsü	23
Şekil 4.3. R3 kaplama parametreleri ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplamanın kesit SEM görüntüsü	23
Şekil 4.4. H13 taban malzeme ile TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalara ait XRD grafiği	24
Şekil 4.5. XPS analizleri sonucu elde edilen C 1s fotoelektron spektrumları	25
Şekil 4.6. XPS analizleri sonucu elde edilen N 1s fotoelektron spektrumları	26
Şekil 4.7. XPS analizleri sonucu elde edilen Ti 2p _{3/2} fotoelektron spektrumları	27
Şekil 4.8. XPS analizleri sonucu elde edilen Ta 4d _{5/2} fotoelektron spektrumları	28
Şekil 4.9. R1 kaplama şartları ile büyütülmüş TiCN kaplama için çizik testinden elde edilen Normal Yük-Sürtünme grafiği	30
Şekil 4.10. R2 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplama için çizik testinden elde edilen Normal Yük-Sürtünme grafiği	30

Şekil 4.11. R3 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplama için çizik testinden elde edilen Normal Yük-Sürtünme grafiği	31
Şekil 4.12. Çizik testleri sonucu elde edilen optik mikroskop görüntüleri	32
Şekil 4.13. H13 taban malzeme, TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için aşınma testleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı-yol grafiği.....	33
Şekil 4.14. H13 taban malzeme için aşınma testinden elde edilen aşınma izinin SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.15. R1 kaplama şartları ile büyütülmüş TiCN kaplama için aşınma testinden elde edilen aşınma izinin SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.16. R2 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplama için aşınma testinden elde edilen aşınma izinin SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.17. R3 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplama için aşınma testinden elde edilen aşınma izinin SEM görüntüsü.....	35

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. AISI H13 takım çeliğinin kimyasal kompozisyonu (%wt.)	17
Tablo 3.2. TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar için kaplama parametreleri.....	18
Tablo 4.1. XPS analizleri sonucu elde edilen bağ enerjileri	28
Tablo 4.2. TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların (R2 ve R3) elementel oranları (%at.).....	29
Tablo 4.3. H13 takım çeliği, TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için sertlik ve elastisite modülü değerleri	29
Tablo 4.4. H13 taban malzeme, TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için sürtünme katsayısı ve aşınma oranları değerleri.....	33

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

A	Akım Birimi
Å	Angstrom
I_c	Kritik Yük
f	Frekans
Λ	Dalga Boyu
R	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü
T	Peryod
V	Gerilim Birimi, Volt
β	Tam Genişlik Yarı Maksimum
eV	Elektrik Birimi
θ	Kırınım Açısı
μ	Sürtünme Katsayısı

Kısaltmalar

AISI	Amerikan Demir Çelik Enstitüsü
CFUBMS	Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma
CVD	Kimyasal Buhar Kaplama
DC	Doğru Akım
EDS	Enerji Dağılım Spektrometre
PVD	Fiziksel Buhar Kaplama
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	X Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X ışını Kırınım Ölçer
YMK	Yüzey Merkezli Kübik

1. GİRİŞ

Metallerin ve metalik olmayan bileşiklerin işlenmesinde, modern kesici aletlerin kısa işlem döngüleri ve yüksek üretkenlik sağlamak için çok çeşitli termal, mekanik ve kimyasal yüklere dayanması beklenir. Çoğu durumda, temel takım malzemeleri (örneğin yüksek hızlı çelikler (HSS) veya sementite karbürler) bu yükleri karşılamak için yeterli değildir ve koruyucu kaplamalarla desteklenmesi gerekir. Dünya çapında muazzam miktarda araştırma faaliyeti ya zaten var olan aşınmaya dayanıklı kaplamaların optimizasyonu ya da mükemmel sertlik, oksidasyon direnci, ısıl stabilite, kırılma tokluğu ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda taban malzemeye iyi bir yapışma (adezyon) gösteren yeni kaplama türlerinin geliştirilmesine yönelmiştir (Köpf vd., 2017).

Kesme hızını yükselterek ve daha zor hizmet koşulları uygulayarak üretkenliği artırma talebinin kesici takım üzerinde önemli bir etkisi vardır. Kesme hızını arttırmanın sonucu, takım-iş parçası etkileşiminin yanı sıra sıcaklık ve malzemenin aşınması artar. Geliştirilmiş takımlar, daha yüksek kesme hızlarında, daha zorlu kesme koşullarında ve daha uzun bir süre boyunca (yani takım ömrü) öngörülebilir bir aşınma oranıyla tutarlı bir şekilde kullanılabilir (Inspektor ve Salvador, 2014).

Sert ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar, genellikle şartların yüksek sıcaklıklara, mekanik yüklere ve belirgin aşınmaya neden olduğu kesme, biçimlendirme ve döküm uygulamaları için kullanılan takımlara uygulanmaktadır (Tkadletz vd., 2016).

Sertlik ve aşınma direnci özellikleri nedeniyle ince sert kaplamaların mekanik parça ve takımların üretiminde çok önemli olduğu düşünülmektedir (Huang vd., 1994; Ceschini vd., 1999; Rodriguez vd., 2002; Tanno ve Azushima, 2009). Kimyasal Buhar Kaplama (CVD) ve Fiziksel Buhar Kaplama (PVD) yöntemleri ile takım kaplamaları, 1970'lerden bu yana modern kesim işlemlerinin performansındaki artışlara büyük katkı sağlamıştır. Bu amaçla, sementite karbür üzerine piyasaya sürülen ilk CVD takım kaplaması 1969'da TiC kaplama olmuştur (Rebenne vd., 1994; Ettmayer vd., 2014). Bu kaplama ile hızlı bir şekilde elde edilen başarı, TiCN, TiN ve Al₂O₃ kaplama malzemelerinin yanı sıra CVD işlemlerinin dinamik bir gelişim ile ilerlemesine yol açmıştır (Liu vd., 2005; Haubner vd., 2016). 1980 yılında, TiN, endüstride uygulanan ilk PVD kaplama olmuştur (Matthews, 1985). Dokuz yıl sonra, TiAlN kaplama bunu takip etmiştir

(Leyendecker vd., 1991). Sonrasında, PVD işleminin sırasındaki düşük kaplama sıcaklıkları, takım çeliklerinin kaplanmasını mümkün kılmıştır. Her ne kadar sayısız kaplama malzemesi üzerine araştırmalar 1970'lerde ve 1980'lerde yapılsa da, TiC, TiCN, TiN, TiAlN, Al₂O₃, günümüzde en sık uygulanan takım kaplamaları olmaya devam etmektedir. Uygulanan diğer malzemeler, daha az da olsa, CrN, CrAlN, TiB₂, ZrN ve elmas veya DLC gibi karbon kaplamalardır (Bobzin, 2017).

Nitrür kaplamalar, taban malzemeye yüksek yapışma dayanımı (adezyon) ile aşınma, erozyon ve korozyona karşı mükemmel direnç gibi özellikleri bir araya getirmeleri sebebiyle en sık kullanılan kaplamalardır (Jianxin vd., 2012; Jianxin ve Aihua, 2013). Özellikle, geçiş metal nitrürleri; iyi iletkenlik, sertlik, yüksek erime noktası, kimyasal stabilite ve aşınma direnci gibi mükemmel içsel özellikleri nedeniyle sert, aşınmaya dayanıklı ve korozyon önleyici kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Santecchia vd., 2015).

TiN ve diğer refrakter element nitrürleri gibi sert kaplamalar, özellikle kesici takım, frezeleme, tornalama ve metal şekillendirme kalıp uygulamaları gibi gelişmiş tribolojik davranışın gerekli olduğu birçok mühendislik alanında kullanılmaktadır. Geleneksel olarak, bu bileşenlerin iyileştirilmiş servis ömrü, parçaların yüzeyi üzerine ince sert bir filmin (birkaç mikron) kaplanmasıyla elde edilmiştir. Bununla birlikte, mühendislik sektöründen artan talepleri karşılamak için, TiN gibi geleneksel sistemleri geliştirmede araştırma metodlarının artırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Mevcut çözümlere alternatif olarak, çok katmanlı ve çok bileşenli sistemlere ve kaplama yüzeyinin değiştirilmesine odaklanmıştır. Geleneksel TiN kaplamaların, TiAlN ve TiCN gibi varyasyonları geliştirilmiş ve büyük başarı ile ticari uygulamalarda kullanılmıştır (Antunes vd., 2010; Wang vd., 2014; Ward vd., 2016, 2019).

TiC, yüksek erime noktası, yüksek termal kararlılık, olağanüstü sertlik, üstün aşınma direnci ve iyi korozyon direnci gibi birçok özel özelliğe sahiptir. Bu özellikler; kesme ve taşlama takımlarında aşınmaya dayanıklı kaplamalar, termal bariyerler ve metalik yapıda korozyon direnci gibi birçok alanda ilgi çekmektedir (Qi vd., 2012).

TiN ve TiC kaplamalar yukarıdaki talepler için iyi adaylardır ancak katı çözeltilisinin (TiCN) daha iyi özelliklere ve dolayısıyla daha iyi performansa sahip olduğu görülmüştür (Shafyei ve Ashiri, 2019). TiCN bazlı metalik seramikler üstün kimyasal

kararlılık, yüksek sertlik, mükemmel aşınma direnci ve yüksek tokluk gibi olumlu özelliklere sahiptir (Peng vd., 2013; Rajabi vd., 2014, 2015). Bu özellikler TiCN'yi metal yüzeyler için sert koruyucu bir kaplama olarak geleceği parlak bir kaplama yapmaktadır (Narasimhan vd., 1995; Wang vd., 2015). Bununla birlikte, yüksek içgerilmeleri nedeniyle TiCN sermetleri aşınma direnci gerektiren şiddetli koşullar altında ki dejenerasyona karşı hala savunmasızdır (Fang vd., 2004; Zheng vd., 2005). Son zamanlarda yapılan çalışmalar, Ni (Bapu vd., 2012), Al (Zhang vd., 2014), Fe (Chen vd., 2017), Cr (Jining vd., 2018), Mo (Zhang vd., 2019) gibi metalik bağlayıcıların eklenmesinin, TiCN sermetlerinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesine ve aşınma performansına katkıda bulunduğunu ortaya koymaktadır. Bunlar, geliştirilmiş tokluk ve dayanıklılığa sahip TiCN-metal kompozit kaplamaların hazırlanması için bir yol sağlamaktadır (Zhang vd., 2019).

H13 takım çeliği, sıcak ve soğuk iş takım uygulamalarında yaygın olarak kullanılan çok yönlü bir krom-molibden-vanadyum sıcak iş çeliğidir. H13 çeliği genellikle alüminyum ekstrüzyon kalıpları, civata kalıpları, döküm kalıpları, dövme kalıpları, şekillendirme zımbaları, ağır hizmet tipi sıkıştırma araçları, derin oyuklara sahip sıcak dövme aletleri, sıcak delme zımbaları ve yüksek tokluk gerektiren bileşenleri yapmak için kullanılır. H13'ün sıcak sertliği (sıcak gücü), sıcak iş takım uygulamalarında döngüsel ısıtma ve soğutma döngüleri sonucunda oluşan termal yorulma çatlaklarına dayanır. Yüksek tokluk ve ısıl yorulma çatlaklarına karşı direncinin (ısı kontrolü olarak da bilinir) mükemmel birleşimi nedeniyle H13, diğer tüm takım çeliklerinden daha fazla sıcak iş takım uygulamaları için kullanılır. Yüksek sertliği ve ısıl işlemde çok iyi kararlılığı nedeniyle de, H13 çeşitli soğuk iş takım uygulamalarında da kullanılır (Babu, 2013). Arain (1999) metal kesme takımı olarak da H serisi çeliklerin kullanıldığını rapor etmiştir. Ancak çalışma koşullarında bu takımlar aşınma, deformasyon, çatlaklar gibi yüzey arızalarına maruz kalır (Bhawar vd., 2017). Yüksek sıcaklık dayanımı ve aşınma direncinin bir kombinasyonuna sahip AISI H13 takım çeliği, karbon çeliklerine kıyasla çok daha düşük bir termal iletkenliğe ve daha yüksek plastikliğe sahiptir. Bu durum, talaş-takım arayüzünde güçlü yüksek sıcaklık etkisi ile sonuçlanır, bu da kesici takımın aşınma oranını önemli ölçüde artırır (Komarov, 2015). H13'den yapılmış takımların özellikle temas yüzeyi, yüksek yükler, sıcaklık ve korozyon ortamlar altında diğer bölgelerden daha fazla aşınma eğilimindedir. Bu nedenle, sertlik ve aşınma direnci dahil tüm yüzey özelliklerini iyileştirmek için çeşitli yüzey işlemleri ve yüzey kaplamaları uygulanır.

Genel olarak, H13 takım çeliğinin sertleştirilmesi için ısıtma işlemi uygulanırken, yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla da nitritleme gibi yüzey işlemleri ya da CVD ve PVD gibi kaplama teknikleri ile büyütülen kaplamalar kullanılır (Polat vd., 2012).

Yarı kıymetli, refrakter bir metal olan Ta (Tantalyum), elektronikten mekanik ve kimyasal sistemlere kadar birçok uygulama için yararlı olan özelliklere sahiptir. Ta'nın, yüksek erime noktası, tokluk ve kimyasal saldırılara karşı olağanüstü direnci, yüksek sıcaklığa, aşınmaya ve sert kimyasal ortamlara maruz kalan bileşenler için çekici bir kaplama malzemesi olmasını sağlar (Gladczuk vd., 2004). Yüzeylerin aşınmaya karşı korunmasında kullanılan Ta filmler (Gladczuk vd., 2005) bu özelliklerinden dolayı takım çeliklerinde sert kaplama olarak kullanılmaktadır (Matson vd., 2000; Valletti vd., 2008).

Daha ağır hizmet koşulları giderek daha fazla aşınma ve kesici kenarın bozulmasına neden olmakta ve gelişmiş kesme performansı için yeni aletler ve yeni kaplamalar tasarlanırken ele alınması gerekmektedir (Inspektor ve Salvador, 2014). Bu nedenle, bu çalışmada mekanik ve tribolojik özelliklerini iyileştirmek amacıyla; kesici uçlarda kullanılan AISI H13 çeliğinin üzerine TiCN ve farklı oranlarda Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar büyütülmüş ve TiCN ve farklı oranlarda Ta'nın ilave edildiği TiCN kaplamaların mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Geçiş Metal Karbürleri, Nitrürleri ve Karbonitrürleri

Geçiş metal karbürleri, nitrürleri ve karbonitrürleri, olağanüstü sertlik, yüksek erime noktası, canlı renklerle birleştirilmiş metalik parlaklık ve basit metalik yapılar gibi olağanüstü özelliklerin olağandışı kombinasyonunu gösteren bir malzeme sınıfına aittir. Ayrıca yüksek elektriksel ve termal iletkenlik gösterirler. Bu özellik kombinasyonu büyük ilgi görmesi nedeniyle çok sayıda teknik uygulama ve teorik araştırma ile sonuçlanmıştır (Lengauer, 2000). WC ve TiC gibi karbürler, TiN gibi nitrürler ve Ti (C, N) gibi karbonitrürler metal matris kompozitlerde (sert metaller) sert bileşenler olarak ve kesici takımlar üzerine katmanlar (kaplamalar) şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kral vd., 1998).

2.1.1. TiN Kaplama

B1 NaCl (Sodyum klorür) yapılı Titanyum nitrür (TiN), düşük yoğunluğa ($5,22 \text{ g/cm}^3$) ve yüksek erime noktasına ($2930 \text{ }^\circ\text{C}$) sahip altın sarısı refrakter bir bileşiktir (Zhang ve Zhu, 1993). TiN sert ve çok yönlü bir seramik malzemedir. TiN, aşınma ve korozyona dayanıklı özelliklere sahiptir ve kullanım ömrünü uzatmak için kesici aletlere yaygın olarak uygulanır. Ayrıca, TiN, biyouyumlu özelliğın yanı sıra yüksek süneklik ve sertlik kombinasyonuna da sahiptir (Santecchia vd., 2015).

TiN ince filmler, manyetik alanda sıçratma, iyon demeti destekli kaplama ve e-ışın buharlaştırma gibi fiziksel buhar kaplama (PVD) teknikleri ve kimyasal buhar kaplama (CVD) teknikleri de dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle büyütülebilirler (Wu vd., 2017).

Manyetik alanda sıçratma ile büyütülen TiN kaplamalar, düşük kirlilik seviyeleri ve kaplama oranının kolay kontrolü gibi diğer yöntemlere göre spesifik avantajlara sahip olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ek olarak, bu yöntem aynı zamanda çeşitli morfoloji ve kristalografik yapılara sahip ince kaplama üretimini de mümkün kılar (Saoula vd., 2009).

TiN ince filmlerin özelliklerinin geliştirilebilmesi ve kaplama parametreleri ile film özellikleri arasındaki ilişkiyi iyi anlamak için birçok çalışma yapılmıştır (Musil vd.,

1988; Lim vd., 2000). Literatür çalışmaları, TiN kaplamaların mekanik özelliklerinin tercih edilen yönelimlerinden güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermiştir ki bu da taban malzeme sıcaklığına, azot kısmi basıncına, iyon enerjisine ve gelen iyon-metal akı oranına bağlıdır (Greene vd., 1995; Mayrhofer vd., 2009).

2.1.2. TiC Kaplama

B1 NaCl (Sodyum klorür) yapılı Titanyum karbür (TiC), 4,91 g/cm³ yoğunluğa ve 3067 °C erime noktasına sahip refrakter bir bileşiktir (Pierson, 1996). TiC bilinen en önemli ve en sert saf refrakter karbürlerden biridir (Li vd., 2008). TiC, sertlik, yüksek mukavemet ve olağanüstü aşınma direnci gibi spesifik özellikleri nedeniyle özeldir. Düşük sürtünme katsayısına ve orta derecede elastisite modülüne sahiptir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta iyi stabiliteye sahiptir. Bu nedenlerle, birçok uygulama için önemli bir sanayi ve araştırma malzemesi haline gelmiştir (Galevsky vd., 2015).

TiC'nin en çok kullanıldığı alanlar aşağıda verilmiştir:

- Semente karbürlerde ikincil karbür bileşeni
- Kesme ve frezeleme takımlarının kaplamalarında
- Damgalama, pah kırma ve basma araçları kaplamalarında
- Bilyalı rulmanların kaplamalarında
- Ekstrüzyon ve püskürtme tabancası nozulları kaplamalarında
- Kimya endüstrisi için pompa milleri, salmastra kovanları ve besleme vidaları kaplamalarında
- Plastik kalıplama aletleri ve karıştırma elemanları kaplamalarında
- Füzyon-reaktör uygulamaları için kaplama malzemesi olarak (Pierson, 1996).

Titanyum karbür (TiC) esaslı kaplamaların popülaritesi, farklı kaplama teknikleri ve kaplama kompozisyonları yoluyla elde edilebilen çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerden kaynaklanmaktadır (Thompson vd., 2019). TiC ince filmler kimyasal buhar kaplama (CVD) (Zergiotivd., 1995; Konyashin, 1996), darbeli lazer kaplama (Santerre vd.,1999), ark iyon kaplama (Randhawa, 1987) ve sıçratma (Kusano vd., 1999; Inoue vd., 2000; Stüber vd., 2002; Fogarassy vd., 2018) gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenmiştir. Literatür çalışmaları TiC filmlerin mikro-yapısının kaplama sıcaklığına büyük ölçüde bağlı olduğunu göstermiştir. Tek kristalli TiC filmlerin sentezi yüksek

sıcaklık gerektirir. Daha düşük kaplama sıcaklığı genellikle amorf veya polikristalin filmlere yol açar (Norin vd., 1997; Högberg vd., 1999). Endüstride yaygın olarak kullanıldığı için TiC kaplamaların oda sıcaklığında sıçratılması çok önemlidir. Bu nedenle manyetik alanda sıçratma endüstriyel TiC kaplama için standart bir yöntem olarak kabul edilmiştir (Tang vd., 1997; Kusano vd., 1999; Inouevd., 2000; Zehnder ve Patscheider, 2000; Zehnder vd., 2004; Zhang vd., 2005).

2.1.3. TiCN Kaplama

Geçtiğimiz on yıllar boyunca, TiN ve TiC filmler koruyucu tabakalar olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır ancak bu filmlerin nispeten düşük sertlikleri ve yüksek sürtünmelerinden dolayı tribolojik özellikleri hala tatmin edici değildir. TiN ve TiC filmlerin tribolojik özelliklerinin geliştirilmesi için etkili bir yol sertliğin artması ve sürtünmenin azalması ile sonuçlanan, nispeten uyumlu amorf bir matris içine seramik nanokristallerini katmak ve yüksek yoğunluğa sahip ara yüzeyler oluşturmaktır. Bu nedenle, TiN ve TiC filmlerden daha yüksek sertlik ve daha düşük sürtünmeye yol açan nanokristaller için, amorf matrisine sahip TiCN nanokompozit kaplamaların üretimi ve tribolojik özellikleri için bir hayli çaba gösterilmiştir (Chen vd., 2011). TiCN kaplamaların, düşük sürtünme katsayısı, yüksek sertlik, yüksek tokluk, yüksek erime noktası ve yüksek aşınma direnci gibi üstün mekanik ve tribolojik özelliklere sahip olduğu kadar üstün kimyasal kararlılığa da sahip olduğu görülmüştür (Tillmann ve Momeni, 2016). Bu özellik kombinasyonları TiCN kaplamaları havacılık, otomotiv ve petrol alanlarında koruyucu tabaka olarak potansiyel adaylar haline getirmektedir (Qina vd., 2018). Ayrıca TiCN kaplamalar kesici takımlar gibi yüzeylerin aşınma direncini arttırmak için de yaygın olarak uygulanmaktadır (Polcar vd., 2006). TiCN, TiN ve TiC'nin katı çözeltilisidir ve her ikisinin de avantajlarını ve özelliklerini içermektedir. Özellikle aşınma mekanizmasının baskın olduğu tribolojik uygulamalarda, TiCN kaplamalar, TiN'den daha yüksek sertliğe sahip olması ve içerdiği karbon ile sürtünmeyi azaltıp yağlayıcı olarak aşınması nedeniyle daha üstün özellikler sergilemektedir (Shan vd., 2013). TiCN kaplamalarda azot içeriğinin artışı, kaplama matrisine dâhil edilen ayrışmamış öncü moleküllerin artan sayısına bağlı olarak sertliğin azalmasına neden olur. Ayrıca, filmlerde azot içeriğinin artmasıyla TiCN kaplamalarının kalınlığının arttığı da bildirilmiştir. Karbon içeriğinin artırılması ise sertliği artırarak, TiCN kaplamaların sürtünme katsayısının azalmasına ve böylece

aşınma direncinin artmasına neden olur. Bu nedenle, bu kaplamalarda, karbon ve azot miktarını ayarlayarak, mekanik ve tribolojik davranışlarının uyarlanması mümkün olabilmektedir (Tillmann ve Momeni, 2016).

Tribolojik davranışın taban malzeme, kaplama metodu, kaplama stokiometrisi, kaplama kalınlığı, kaplama-taban malzeme yapışması, çalışma koşulları vb. ile değiştiği bulunmuştur (Polcar vd., 2005). Günümüzde, TiCN kaplamanın üretilmesi için fiziksel buhar kaplama (PVD) (manyetik alanda sıçratma gibi) ve kimyasal buhar kaplama (CVD) gibi birçok teknik uygulanmıştır (Qin vd., 2017). Manyetik alanda sıçratma yöntemi, düşük seviyelerde safsızlığa ve biriktirme hızının kolay kontrolüne sahip olması nedeniyle takım ömrünü artıran TiCN filmlerin sert kaplamalarını hazırlamak için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Proses parametrelerine bağlı olarak bu yöntem ayrıca çeşitli morfolojilere ve kristalografik yapıya sahip kaplamaların üretilmesine de izin verir. Nitekim, TiCN filmler, manyetik alanda sıçratma yönteminde kullanılan reaktif gaz basıncı, toplam basınç ve taban malzeme bias voltaj gibi proses parametrelerine bağlı olarak farklı özellikler göstermektedir (Saoula vd., 2016).

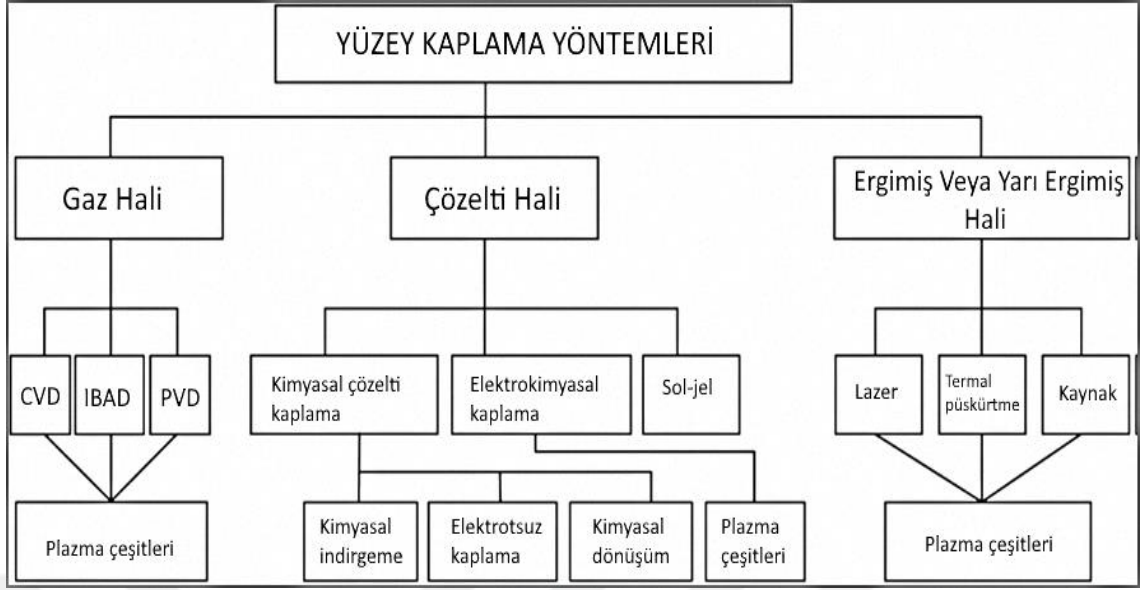
2.1.4. Metal ilave edilmiş TiCN (Me-TiCN) kaplamalar

Yüksek sertlikleri ve düşük sürtünme katsayıları nedeniyle, çok çeşitli yüzeylere uygulanan TiCN kaplamalar, çeşitli uygulamaları amaçlayan birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Spesifik uygulamalara yönelik iyileştirilmiş özellikler elde etmek için TiCN kaplamalarda genellikle C veya N içerikleri değiştirilmiştir (Pruncua vd., 2019). Bunun yanısıra, yapılan araştırmalar; TiCN'nin yapısına farklı alaşım elementlerinin eklenmesinin mekanik ve tribolojik özelliklerinde iyileşmelere yol açtığını göstermiştir. Nb bu elementlerden biridir. Nb'nin ilave edilmesiyle elde edilen TiNbCN kaplamaların, TiCN kaplamalar ile kıyaslandığında yüksek sertlik ve daha yüksek korozyon direnci sergilediği rapor edilmiştir (Caicedo vd., 2010; Borrell vd., 2012). Hf'nin ilave edilmesiyle elde edilen TiHfCN kombinasyonun, TiCN kaplamalara kıyasla sertlik ve tribolojik özelliklerde iyileşmeye yol açtığı belirtilmiştir (Lugscheider vd., 1997; Chicot vd., 2012, 2014). TiAlCN, 41 GPa sertliğe ve iyi aşınma direncine sahip sert nanokristalin ve amorf bileşiklerin bir karışımını oluşturabilen bir başka potansiyel alternatif kaplamadır (Lackner vd., 2004; Stueber vd., 2005; Zhang vd., 2008; Choe vd., 2013; Zeng vd., 2015). Bir TiN matris sistemine aynı anda Al ve C

ilavesiyle oluşturulan TiAlCN kaplamalar, yüksek termal stabiliteye sahiptir (Zhang vd., 2008) ve yüksek karbon içeriği seviyelerinde kendi kendini yağlayan özelliklere yol açan serbest bir karbon fazının varlığına yol açar (Rodríguez-Reyes vd., 2009). Constantin ve arkadaşları (2016), TiCN kaplama ile Zr, Nb ve Si'yi ayrı ayrı ilave ederek elde ettiği TiZrCN, TiNbCN ve TiSiCN kaplamaların mikroyapısal, mekanik ve korozyon özelliklerini incelemiştir. Çalışmanın sonucunda; TiCN kaplamanın tane boyutu 11,6 nm olarak elde edilirken, TiCN'ye alaşım elementlerinin ilave edilmesiyle elde edilen TiZrCN, TiNbCN ve TiSiCN kaplamalar için tane boyutları sırasıyla 7,8 nm, 9,0 nm ve 6,7 nm olarak edilmiştir. Alaşım elementlerinin ilave edilmesi ile TiCN kaplamanın tane boyutunda küçülme meydana gelmiştir. TiCN kaplama (yaklaşık $L_c=26$ N) ile kıyaslandığında, Zr ve Nb ilave edilmiş TiZrCN (yaklaşık $L_c=28$ N) ve TiNbCN (yaklaşık $L_c=30$ N) kaplamalarda taban malzemeye adezyon artarken, Si ilave edildiğinde elde edilen TiSiCN kaplamada (yaklaşık $L_c=25$ N) adezyonda bir miktar azalma meydana gelmiştir. TiZrCN, TiNbCN ve TiSiCN kaplamaların, TiCN ile kıyaslandığında daha iyi korozyon direnci sergilediği ve Nb ilave edilmiş TiNbCN filmlerin en iyi korozyon direncine sahip olduğu rapor edilmiştir (Constantin vd., 2016). Zhang ve arkadaşları (2018) reaktif plazma sprey yöntemiyle farklı oranlarda Cr'yi TiCN'ye ilave ederek, TiCN ile TiCN-Cr kaplamaların mikroyapı ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Cr ilave edilen TiCN kaplamaların, TiCN'den daha düşük sertlik, daha yüksek sürtünme katsayısı sergilerken, TiCN kaplamalardan daha iyi aşınma direnci sergilediği rapor edilmiştir.

2.2. Yüzey Kaplama Teknikleri

Tribolojik kaplamaların hızlı gelişimi, büyük ölçüde, daha önce ulaşılamayan morfoloji, kompozisyon, yapı, kohezyon ve adezyon (yapışma) gibi özelliklerde iyileştirmeler sağlayabilen yeni kaplama yöntemlerinin mevcudiyetinden kaynaklanmaktadır. Bu alana ilginin artmasına neden olan kaplama teknikleri, plazma ve iyon bazlı yöntemlerdir. Yüzey kaplama yöntemlerinin genel bir sınıflandırması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Yüzey kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması (Holmberg ve Matthews, 2009).

2.2.1. Fiziksel Buhar Kaplama (PVD)

Fiziksel buhar kaplama (PVD) işlemleri, bir katı kaynaktan malzemenin atomizasyonunu veya buharlaştırılmasını ve bir kaplama oluşturmak için bu malzemenin taban malzeme üzerine birikmesini içerir. Bu işlemlerde, malzemeler, kinetik enerjinin transferi veya termal enerji girişi ile kaynaktan veya hedeften çıkarılabilir (Holmberg ve Matthews, 2009).

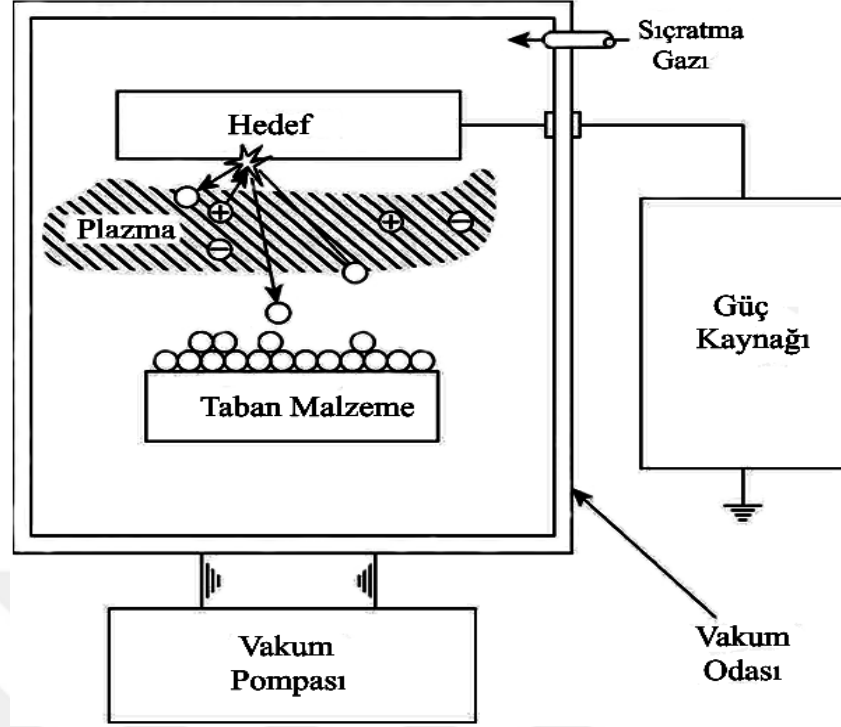
PVD teknikleri ile dekoratiften yüksek sıcaklık süper iletken filmlere kadar çok çeşitli uygulamalar yapılabilmektedir. Kaplamaların kalınlığı angstromdan milimetreye kadar değişebilir. Metaller, alaşımlar, bileşikler ve karışımları gibi çok sayıda inorganik malzeme ve bazı organik malzemeler PVD teknolojileri kullanılarak kaplanabilirler (Bunshah, 2000).

PVD yöntemleri genellikle buharlaştırma ve sıçratma olmak üzere 2'ye ayrılır. Buharlaştırma; kaplama malzemesi kaynağının termal buharlaştırılmasını içerir. Sıçratma; kaynak materyalin veya hedefin katodik hale getirildiği ve genellikle asal gazın atomlarıyla bombalandığı kinetik olarak kontrol edilen bir işlemdir. Bu, momentumun hedefte bulunan atomlara aktarılmasıyla sonuçlanır, bu da kaplama atomlarının saçılmasına yol açar.

Hem sıçratma hem de buharlaştırma teknikleri yaklaşık olarak aynı zamanda ortaya çıkmıştır. İlk sıçratma deneyleri Grove (1852) tarafından rapor edilirken, buharlaştırma kaplamanın ilk raporları Faraday (1857) tarafından yapılmıştır. Son zamanlarda, bu termal ve kinetik yöntemlerin melezleri olan bir dizi yeni PVD tekniği geliştirilmiştir. PVD başlangıçta temel metalik kaplamaların biriktirilmesi için bir araç olarak kullanılabilmese de, alaşım ve seramik birikimi için giderek daha fazla kullanılmaktadır. Ayrıca, ya seramik bir kaynak kullanılarak ya da örneğin oksijen, azot veya metan gibi reaktif bir gazla kombinasyon halinde bir metal kaynağı kullanılarak oksit, nitrür veya karbür kaplamalar başarıyla üretilmektedir. Ek olarak, çok katmanlı alaşımlar ve kompozit metal/seramik kaplamalar da PVD yöntemleriyle büyütülebilmektedir (Holmberg ve Matthews, 2009).

2.2.1.1. Sıçratma Yöntemi

Temel sıçratma işleminde (Şekil 2.2), bir hedef (veya katot) plakası, hedefin önünde bulunan bir ışılı boşalma (glow discharge) plazmasında üretilen enerjik pozitif gaz iyonları (genellikle argon iyonları) tarafından bombardımana tutulur. Bombardıman işlemi, daha sonra ince bir film olarak bir taban malzeme üzerinde yoğunlaşabilen hedef atomların uzaklaştırılmasına, yani "sıçratılmasına" neden olur (Rosnagel, 1995; Martin, 2009). İyon bombardımanı sonucunda ikincil elektronlar da hedef yüzeyden yayılır ve bu elektronlar plazmanın korunmasında önemli bir rol oynar. Temel sıçratma işlemi uzun yıllardır bilinmektedir ve birçok malzeme bu teknik kullanılarak başarıyla kaplanmıştır (Behrisch, 1981; Townsend vd., 1976). Ancak, işlem düşük çökeltme oranları, plazmada düşük iyonizasyon verimleri ve yüksek taban malzeme ısıtma etkileri nedeniyle sınırlıdır. Bu sınırlamalar, manyetik alanda sıçratma ve daha yakın zamanda da dengesiz manyetik alanda sıçratma tekniklerinin geliştirilmesiyle aşılmıştır (Kelly ve Arnell, 2000).



Şekil 2.2. Temel sıçratma işlemi (Martin, 2009).

Manyetik Alanda Sıçratma

Manyetik alanda sıçratma, endüstriyel öneme sahip çok çeşitli kaplamaların biriktirilmesi için tercih edilen bir işlem olarak ortaya çıktığı andan itibaren hızla gelişmiştir. Bu gelişmenin arkasındaki itici güç, birçok farklı sektörde yüksek kaliteli fonksiyonel filmlere olan talebin artması olmuştur. Birçok durumda, manyetik alanda sıçratma ile büyütülmüş filmler, diğer fiziksel buhar kaplama (PVD) işlemleri tarafından büyütülen filmlerden daha iyi performans gösterir ve diğer yüzey kaplama teknikleri ile üretilen daha kalın filmler ile aynı işlevselliği sunabilir. Manyetik alanda sıçratma; sert, aşınmaya dayanıklı kaplamalar, düşük sürtünmeli kaplamalar, korozyona dayanıklı kaplamalar, dekoratif kaplamalar ve spesifik optik veya elektriksel özelliklere sahip kaplamalar dahil olmak üzere çeşitli uygulama alanlarında önemli bir etkiye sahiptir (Rosnagel vd., 1995).

Manyetik alanda sıçratma yönteminde; hedef yüzeye paralel olarak yapılandırılmış bir manyetik alanda kullanılan magnetronlar (mıknatıslar), ikincil elektron hareketini hedefin çevresinde sınırlayabilir. Magnetronlar; bir kutup hedefin merkezi eksenine konumlanacak ve ikinci kutup hedefin dış kenarı etrafında bir manyetik alan halkası oluşturulacak şekilde düzenlenmiştir. Elektronları bu şekilde hapsetmek, iyonlaştırıcı

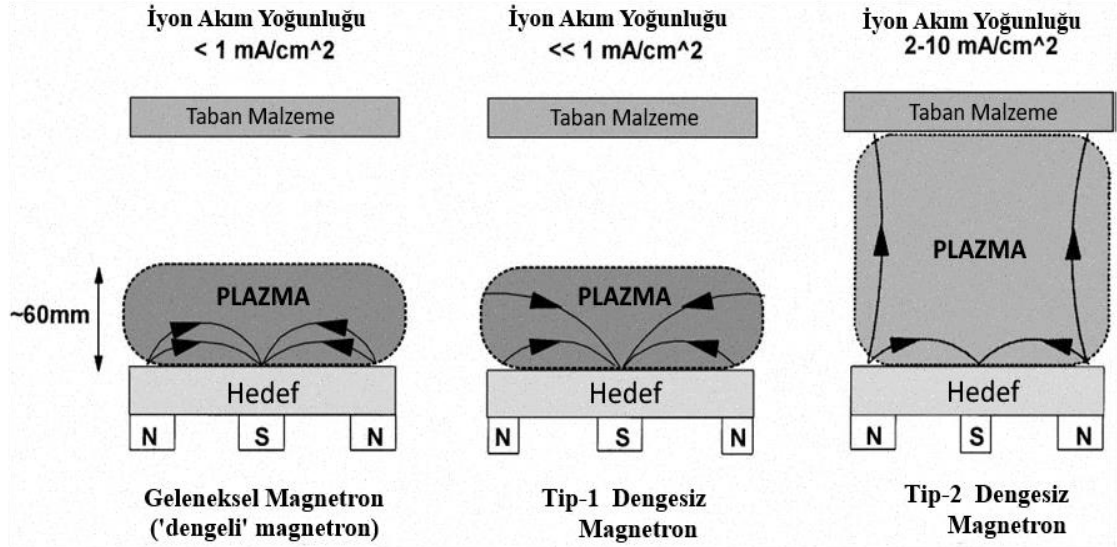
bir elektron-atom çarpışması olasılığını önemli ölçüde artırır. Bir magnetronun artan iyonizasyon verimliliği, hedef bölgede yoğun bir plazma ile sonuçlanır. Bu da, hedefin iyon bombardımanının artmasına yol açarak daha yüksek sıçratma oranları ve dolayısıyla taban malzemedede daha yüksek birikme oranları verir. Ek olarak, magnetron modunda elde edilen artan iyonizasyon verimliliği, deşarjın daha düşük çalışma basınçlarında (tipik olarak 10^{-2} mbar ile karşılaştırıldığında 10^{-3} mbar) ve temel sıçratma modunda mümkün olandan daha düşük çalışma voltajlarında korunmasına izin verir.

Geleneksel (dengeli) manyetik alanda sıçratma ile dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemleri arasındaki tasarım farklılıkları çok azdır. Bununla birlikte, bu iki tip arasındaki performans farkı çok önemlidir. Geleneksel manyetik alanda sıçratmada; plazma yoğunluğu hedef bölgeyle sınırlıdır. Yoğun plazma bölgesi tipik olarak hedef yüzeyden yaklaşık 60 mm'ye uzanır. Bu bölgede konumlandırılan taban malzemeler üzerinde büyütülen filmler eş zamanlı iyon bombardımanına maruz kalacaktır ki bu durum büyüyen filmin yapısını ve özelliklerini önemli ölçüde etkileyecektir. Bununla birlikte, bu bölgenin dışına yerleştirilen taban malzemeler düşük plazma yoğunluğuna sahip bir alanda olacaktır. Sonuç olarak, taban malzemeye çekilen iyon akımı (tipik olarak 1 mA/cm^2) genellikle filmin yapısını değiştirmek için yetersizdir. Bombardıman iyonlarının enerjisi, taban malzemeye uygulanan negatif bias artırılarak artırılabilir. Ancak, bu işlem, filmde kusurlara ve kalıcı gerilmelerin artmasına yol açabilir ve dolayısıyla, filmin yapısal, mekanik vb. özelliklerine zarar verebilir. Bu nedenle, konvansiyonel (geleneksel) magnetronlar kullanarak büyük veya karmaşık bileşenler üzerine tamamen yoğun filmler biriktirmek zordur (Musil ve Kadlec, 1990). Aşırı iç gerilmelere yol açmadan yoğun filmlerin biriktirilmesi için genellikle nispeten düşük enerjili (100 eV) iyonların yüksek akısı ($>2 \text{ mA/cm}^2$) tercih edilir (Adibi vd., 1993). Bu koşullar, dengesiz magnetronlar tarafından kolayca sağlanır (Kelly ve Arnell, 2000).

Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma

Dengesiz manyetik alanda sıçratmada, magnetronların dış halkası merkezi kutba göre güçlendirilir. Bu durumda, tüm alan çizgileri magnetrondaki merkezi ve dış kutuplar arasında kapalı değildir, bazıları taban malzemeye yönlendirilir ve bazı ikincil elektronlar bu alan çizgilerini takip edebilir. Sonuç olarak, plazma artık yoğun bir şekilde hedef bölge ile sınırlı değildir, plazmanın aynı zamanda taban malzemeye doğru akmasına da izin verilir. Böylece, yüksek iyon akımları, taban malzemeye harici olarak

bias voltaj gereği duymadan plazmadan elde edilebilir. Daha önceki çalışmalar, bazı magnetron tasarımlarında tüm alan çizgilerinin kendi üzerine kapanmadığını göstermiştir (Nyaiesh, 1981). Bununla birlikte, Window ve Savvides (1986) başka bir şekilde konvansiyonel bir magnetronun manyetik konfigürasyonunu sistematik olarak değiştirdiklerinde bu etkinin önemini ilk kez ortaya koymuştur. Onlar ve diğer araştırmacılar daha sonra dengesiz bir manyetik alan kullanıldığında rutin olarak, geleneksel bir manyetik alandan daha yüksek bir büyüklükte olan 5 mA/cm^2 ve daha yüksek taban malzeme iyon akımı yoğunluklarının üretilebileceğini göstermiştir (Savvides and Window, 1986; Sproul, 1998). Farklı magnetron modlarında elde edilen plazma kapanmaları arasındaki bir karşılaştırma Şekil 2.3’de şematik olarak gösterilmiştir. Yüksek bir kaplama atomu akışı (temel sıçratma kaynağına kıyasla) sağlamanın yanı sıra, dengesiz manyetik alan ayrıca çok etkili bir iyon kaynağı görevi görür. Ayrıca, taban malzemeye çekilen iyon akımı, hedef akımı ile doğru orantılıdır. Kaplama oranı (hızı) da hedef akımıyla doğru orantılıdır. Bunun bir sonucu olarak, diğer iyon kaplama işlemlerinin aksine (Bunshah ve Junt, 1972; Hecht ve Mullaly, 1975) taban malzemeye ulaşan iyon-atom oranı, artan kaplama oranı (hızı) ile sabit kalır (Kelly ve Arnell, 1997). Bahsi geçen bu dengesiz manyetik alan tasarımı Window ve Savvides (1986) tarafından “Tip-2” olarak adlandırılmıştır. Bununla birlikte, Window ve Savvides (1986) merkezi kutbun dış kutba göre güçlendirildiği zıt durumu da (“Tip-1”) dikkate almıştır. Bu durumda, kendi kendine kapanmayan alan çizgileri, vakum odası (chamber) duvarlarına doğru yönlendirilir ve taban malzeme bölgesindeki plazma yoğunluğu düşüktür. Bu tasarım, taban malzemedede ortaya çıkan düşük iyon akımları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaz.

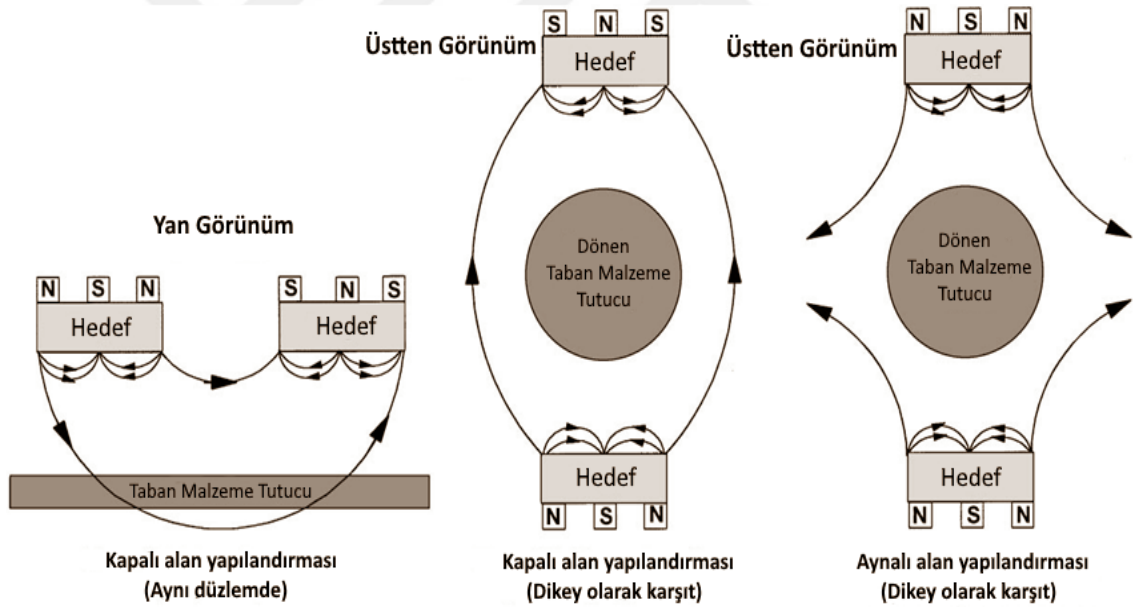


Şekil 2.3. Geleneksel ve dengersiz mıknatıslarda gözlenen plazma bağlantısının şematik gösterimi (Kelly ve Arnell, 2000).

Kapalı Alan Dengersiz Manyetik Alanda Sıçratma (CFUBMS)

Dengesiz mıknatısların sunduğu faydalara rağmen, karmaşık bileşenleri tek bir kaynaktan kabul edilebilir oranlarda düzgün bir şekilde kaplamak zordur. Bu nedenle, bu teknolojiye ticari olarak yararlanmak için çoklu magnetron sistemleri geliştirilmiştir. Çoklu magnetron sisteminde, komşu magnetronlardaki manyetik dizilim aynı veya zıt manyetik kutuplarla yapılandırılabilir. İlk durumda konfigürasyon "aynalı" olarak (Şekil 2.4) ve son durumda "kapalı alan" olarak (Şekil 2.4) tanımlanır. Aynalı durumda, alan çizgileri vakum odası (chamber) duvarlarına doğru yönlendirilir. Bu çizgileri takip eden ikincil elektronlar kaybolur, bu da taban malzeme bölgesinde düşük bir plazma yoğunluğuna neden olur. Kapalı alan konfigürasyonunda ise alan çizgileri magnetronlar arasında bağlanır. Vakum odası (chamber) duvarlarındaki kayıplar düşüktür ve taban malzeme yüksek yoğunluklu bir plazma bölgesinde yer alır (Kelly ve Arnell, 2000). Ayrıca, kapalı alan modunda çalışmanın, taban malzeme, aynalı veya tek dengersiz magnetron konfigürasyonlarında aynı koşullar altında elde edilenden 2-3 kat daha fazla iyon/atom oranına neden olduğu ve kapalı manyetik alanın iyon/atom oranı üzerindeki etkisinin, hedeften uzaklık arttıkça daha belirgin hale geldiği rapor edilmiştir (Kelly ve Arnell, 1998). İngiltere'de Teer Coatings Ltd., çoklu magnetron sistemlerinin potansiyelini hızla farketmiş ve 1990'ların başında ticari ve araştırma ölçekli kapalı alan dengersiz manyetik alanda sıçratma (CFUBMS) sistemlerinin patentli bir tasarımını geliştirmiştir (Teer, 1996). Bu ve başka yerlerde geliştirilen diğer benzer

sistemlerde (Sproul vd., 1990; Munz vd., 1991), dönen taban malzeme tutucuyu çevreleyen dikey olarak birbirine zıt birkaç magnetron bulunur. Komşu mıknatıslar zıt manyetik kutuplara sahiptir ve alan çizgileri kapalıdır. Bu nedenle, bu tür sistemler yüksek iyon akılarını taban malzemeye taşıyabilir. Bununla birlikte, magnetron tasarımındaki son gelişmeler ve manyetik dizilimde yüksek mukavemetli nadir toprak mıknatıslarının kullanımı, taban malzemeye çekilen iyon akısı büyüklüğünde önemli artışlara yol açmıştır. İlk mıknatıslarda genellikle hedef yüzeyde 300-500 g mertebesinde maksimum alan kuvveti veren ferrit mıknatıslar kullanılmıştır (Rohde vd., 1992; Kelly ve Arnell, 1998). Geliştirilmiş magnetron tasarımı ve nadir toprak mıknatıslarının piyasaya sürülmesi ile artık hedef yüzeyinde 1 kg'dan fazla alan kuvvetleri elde edilmiştir. Artan alan mukavemeti, plazmada iyonlaşma verimliliğini arttırmış ve bu da taban malzemede çok daha yüksek iyon akısına neden olmuştur (Teer, 1996).



Şekil 2.4. Çift dengersiz magnetron konfigürasyonu (Kelly ve Arnell, 2000).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların yapısal analizlerinin belirlenebilmesi için cam malzemeler kullanılmıştır. Kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerini belirlemek için ise 5 mm kalınlığında ve 30 mm çapında AISI H13 takım çeliği kullanılmıştır. AISI H13 takım çeliği taban malzemeler kaplanmadan önce yüzey pürüzlülük değeri $Ra \approx 0,07 \mu\text{m}$ elde edilinceye kadar sırasıyla 80, 220, 400, 600, 800 ve 1200 mesh SiC zımparalar ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Parlatılan taban malzemeler nital çözeltisi içinde dağlandıktan sonra etil alkol içerisinde yıkayıp kurutulmuştur. AISI H13 takım çeliğinin kimyasal kompozisyonu Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. AISI H13 takım çeliğinin kimyasal kompozisyonu (%wt.)

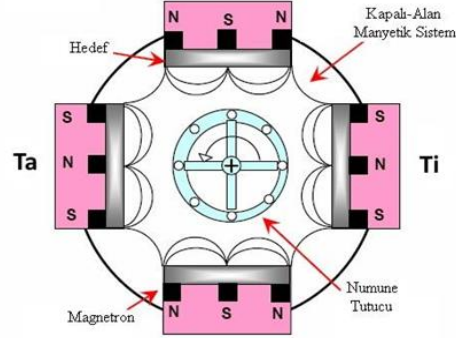
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W
AISI H13	0,39	1,00	0,40	5,1	1,30	-	1,00	-

3.2. Yöntem

TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma (CFUBMS) cihazı (Şekil 3.1) kullanılarak büyütülmüştür. Kaplama sistemindeki magnetronların düzeninin sistematik gösterimi ise Şekil 3.2'de verilmiştir. Kaplama anında 1 adet Ti ve 1 adet Ta hedef kullanılmıştır. İyonizasyonu sağlamak için Ar gazı, nitrür faz için N_2 gazı ve karbür faz için C_2H_2 gazı kullanılmıştır. Taban malzeme yüzeyindeki kirlilikleri temizlemek için kaplama öncesi -800V taban malzeme geriliminde 20 dk iyon temizleme yapılmıştır. TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar büyütülmeden önce taban malzeme ile kaplama arasındaki adezyonu artırmak için H13 takım çeliği üzerine Ti:TiN ara tabaka kaplanmıştır. Ti ara tabaka için kaplama parametreleri olarak -250 V taban malzeme geriliminde, 3 A Ti hedef gerilimi 5 dk uygulanmıştır. TiN ara tabakasında -250 V taban malzeme geriliminde, 5sccm N_2 gazı ve 3 A Ti hedef gerilimi 5 dk uygulanmıştır. TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) 60 dk kaplanmıştır. Kaplama parametreleri Tablo 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma sistemi.



Şekil 3.2. Kaplama sistemindeki magnetronların düzeninin sistematik gösterimi.

Tablo 3.2. TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar için kaplama parametreleri

Değişken Parametreler		Sabit Parametreler	
	Ta hedef akımı (A)	Ti hedef akımı	= 3 A
R1	0	Taban malzeme gerilimi	= -50 V
R2	3	Ar	= 20 sccm
R3	6	N₂	= 5 sccm
		C₂H₂	= 5 sccm

FEI Quanta FEG-450 SEM-EDS (Şekil 3.3) sistemi kullanılarak cam malzemelerin yüzeyine kaplanmış TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların kırılma yüzeylerinden film kalınlıkları belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS)

Kaplamaları oluşturan fazların bağ yapıları, 600 W ışınlama gücünde, Al-K α (1476 eV) anot kaynaklı ve yüksek çözünürlüklü X-ışını monokromatör spektrometresi (Spec-Flex XPS) ile belirlenmiştir. XPS analizi ile C 1s, N 1s, Ti 2p $_{3/2}$ ve Ta 4d $_{5/2}$ elementlerinin fotoelektron spektrumları incelenmiştir. Fotoelektron spektrumları Gaussian/Lorentzian eğrisi kullanılarak uygun olan birçok tepe ile elde edilmiştir. Ayrıca kaplamaların stokiyometrik analizleri de XPS cihazı ile belirlenmiştir.

TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların kristal yapıları Cu-K α radyasyon kaynaklı Panalytical Empyrean-XRD cihazı (Şekil 3.4) ile $2\theta=10-110^\circ$ tarama açısında ve $0,2^\circ \text{ dk}^{-1}$ tarama hızında elde edilmiştir. XRD sonuçları ICDD (The International Centre for Diffraction Data) pik dosyaları kullanılarak mukayese edilmiştir.



Şekil 3.4. XRD cihazı

Ayrıca, XRD analizinden tam genişlik yarı maksimum değerleri ölçülmüş ve filmlerin ortalama tane boyutları aşağıdaki eşitlikte verilen Scherrer formülü ile belirlenmiştir. Bu

formülde, λ bakır hedefin dalga boyu, β tam genişlik yarı maksimum ve θ kırınım açısıdır.

$$T = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

H13 taban malzeme ve kaplamaların sertlik ve elastisite modülü değerlerinin belirlenmesinde ise Bruker-UMT2 nanosertlik test cihazı (Şekil 3.5) kullanılmıştır. Taban malzemedan ve kaplamalardan 5'er ölçüm alınmıştır.



Şekil 3.5. Nanosertlik cihazı

TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların taban malzemeye adezyonunu belirlemek için CSM-Revetest çizik test cihazı (Şekil 3.6) kullanılmıştır. Adezyon testleri Rockwell-C elmas çizici uç kullanılarak 10 mm/dk kayma hızında ve 100 N/dk yük altında yapılmıştır.



Şekil 3.6. Çizik test cihazı

H13 taban malzeme ve kaplamaların sürtünme katsayısı ve aşınma zellikleri CSM pin-on-disk aşınma test cihazı (ekil 3.7) kullanılarak belirlenmiştir. Aşınma testleri, 6 mm çaplı Al_2O_3 (alümina) bilye kullanılarak, 2 N yük altında, 5 cm/s kayma hızında ve normal atmosfer şartları altında yapılmıştır. Aşınma iz çapı 5 mm ve toplam aşınma mesafesi 20 m'dir. Aşınma hacimleri 3D optik profilometre kullanılarak belirlenmiştir. Aşınma oranları Archard eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, aınmı yüzeyler SEM ile karakterize edilmiştir.



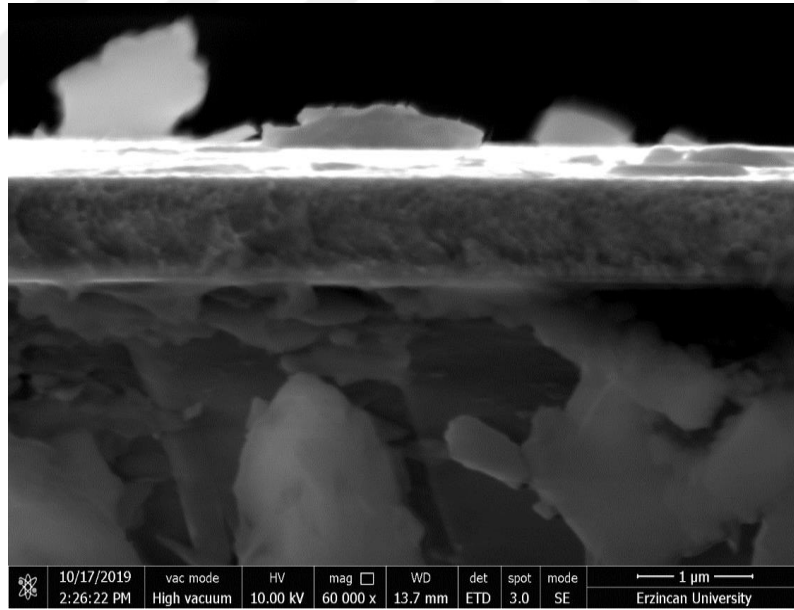
Şekil 3.7. Aşınma test cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

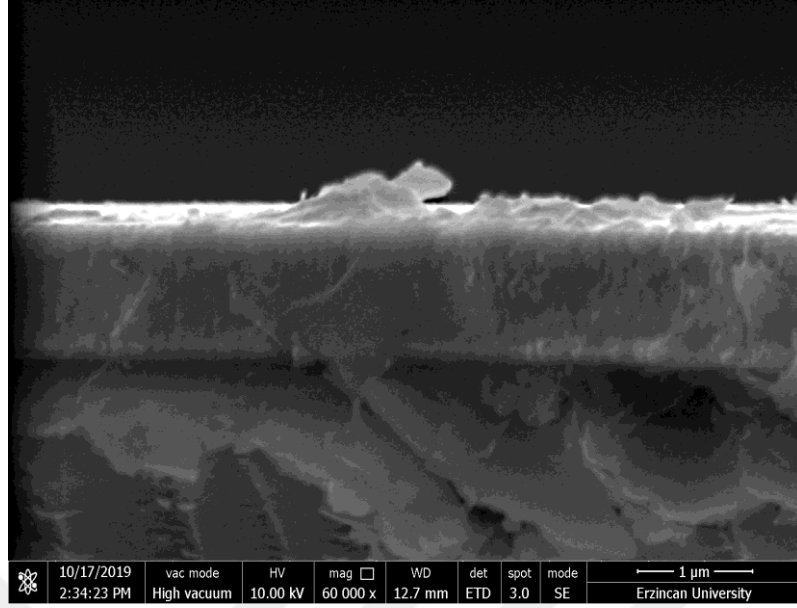
4.1. Yapısal Analizler (SEM, XRD ve XPS)

CFUBMS sistemi ile cam taban malzemeler üzerine büyütülen TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların (R2 ve R3) kırılmış yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.1-4.3'de verilmiştir. TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar yoğun bir yapı sergilemiştir (Thornton, 1988).

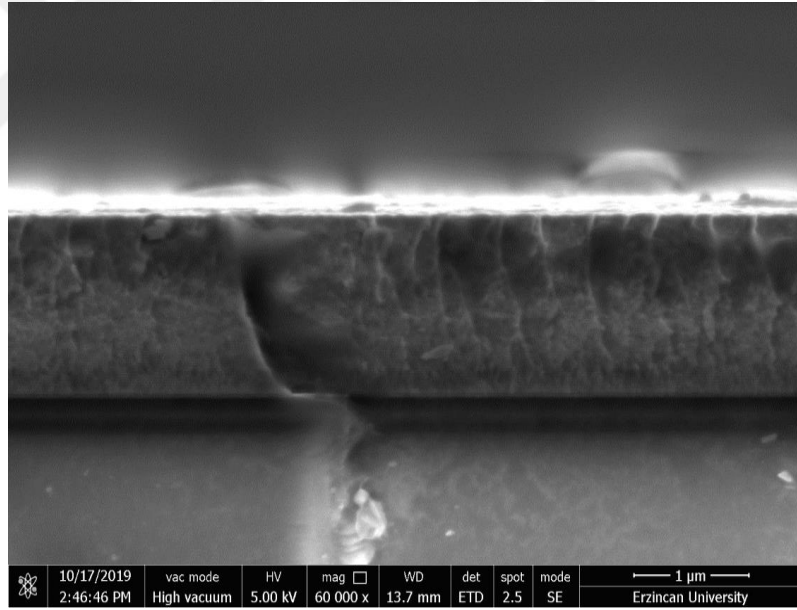
Kaplama kalınlıkları R1, R2 ve R3 kaplama parametreleri ile büyütülmüş kaplamalarda sırasıyla 1 µm, 1,2 µm ve 1,5 µm olarak elde edilmiştir. TiCN kaplamanın (R1) Ta ilave edilmesiyle (R2 ve R3) kalınlık değeri artmıştır. Ta ilave edilmiş kaplamalarda artan Ta hedef akımı ile birlikte kaplamaların kalınlığı artmıştır. Sıçratma gücü, hedef akımının artması ile artar ve bunun sonucunda artan kaplama oranı ile birlikte kaplama kalınlığı artar (Zia vd., 2019).



Şekil 4.1. R1 kaplama parametreleri ile büyütülmüş TiCN kaplamanın kesit SEM görüntüsü.

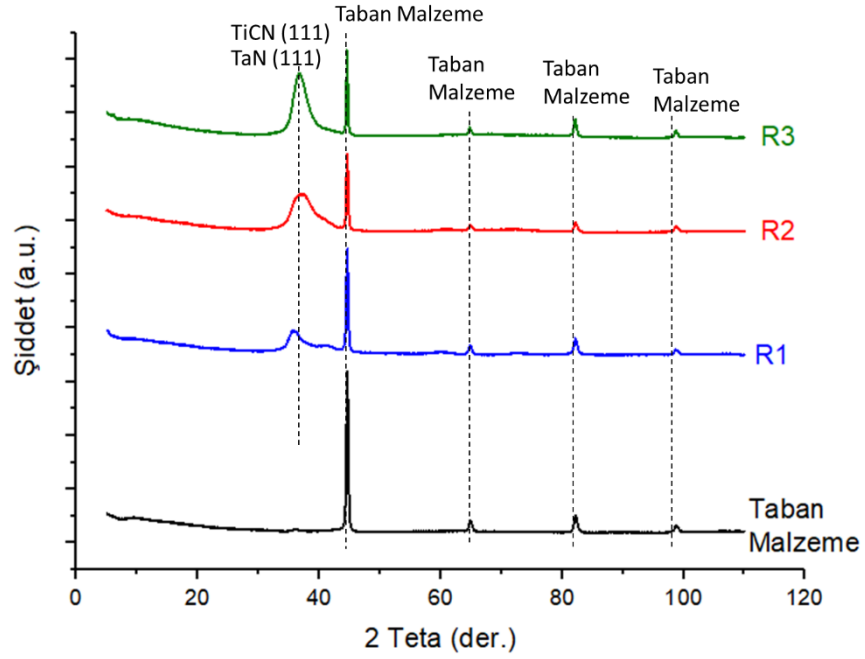


Şekil 4.2. R2 kaplama parametreleri ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplamamın kesit SEM görüntüsü.



Şekil 4.3. R3 kaplama parametreleri ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplamamın kesit SEM görüntüsü.

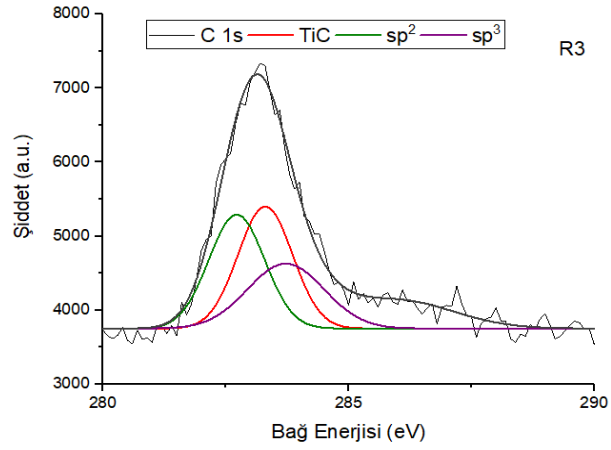
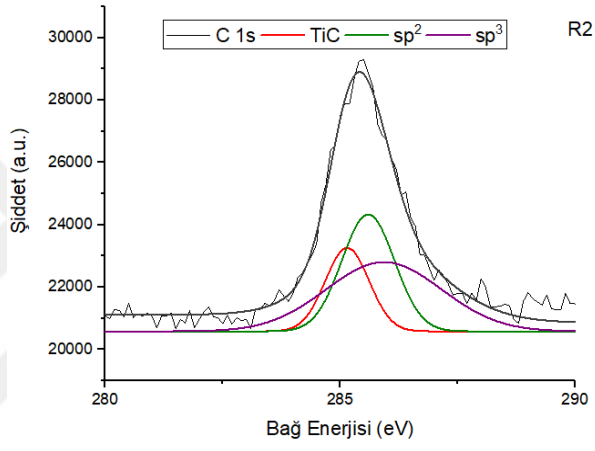
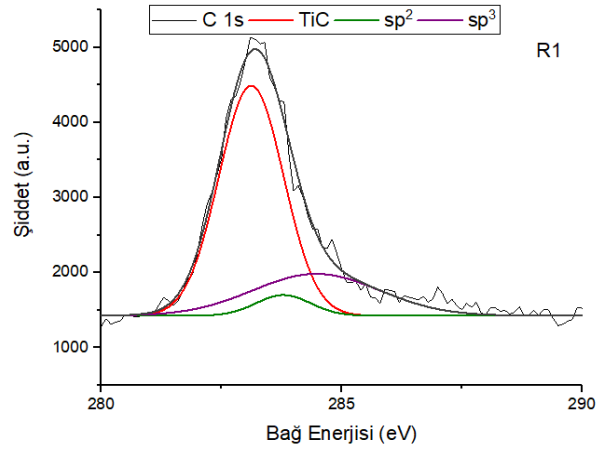
H13 taban malzeme ile TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalara (R2 ve R3) ait XRD grafiği Şekil 4.4’de verilmiştir. XRD grafiği incelendiğinde Ta içeren R2 ve R3 kaplamalarında TaN (111) fazı oluşurken, bütün kaplamalarda TiCN (111) fazı meydana gelmiştir. TiCN’ye Ta’nın ilave edilmesi ile XRD pik yoğunluğunda artma meydana gelmiştir (Deelearn vd., 2012) ve TaN (111) ile TiCN (111) piklerinde keskinlik artmıştır.



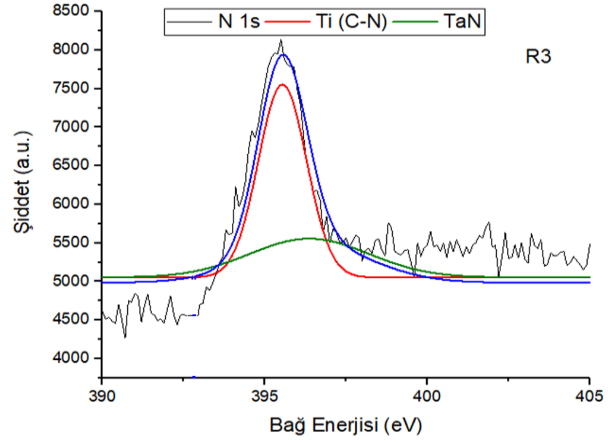
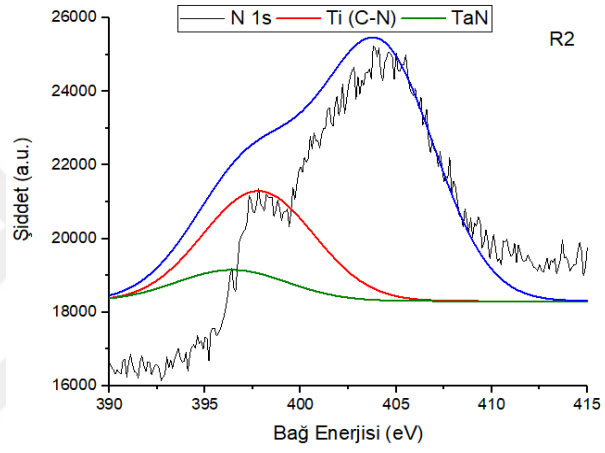
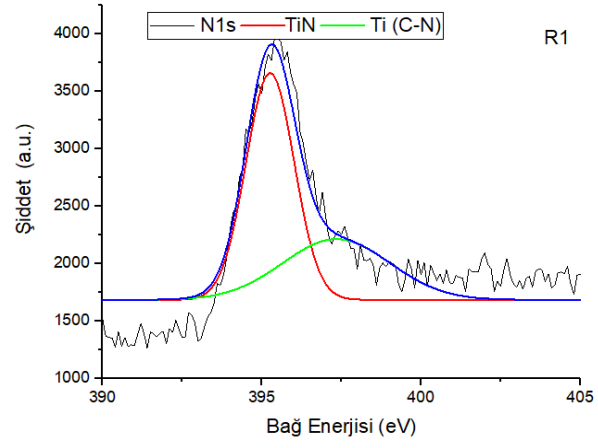
Şekil 4.4. H13 taban malzeme ile TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalara ait XRD grafiği

TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalara (R2 ve R3) ait XRD analizleri sonucu elde edilen ortalama tane boyutları; TiCN (R1) kaplama için 2,86 nm, R2 kaplama parametreleri ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar için 2,47 nm ve R3 kaplama parametreleri ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar için 1,97 nm'dir. Ta'nın ilave edilmesi TiCN kaplamaların tane boyutunun küçülmesine neden olmuştur. Ayrıca artan Ta hedef akımı ile birlikte artan Ta oranı da tane boyutunda küçülme meydana getirmiştir. Constantin ve arkadaşları (2016); Zr, Nb ve Si elementlerini TiCN'ye ilave ettiğinde benzer bir etkiyi rapor etmiştir.

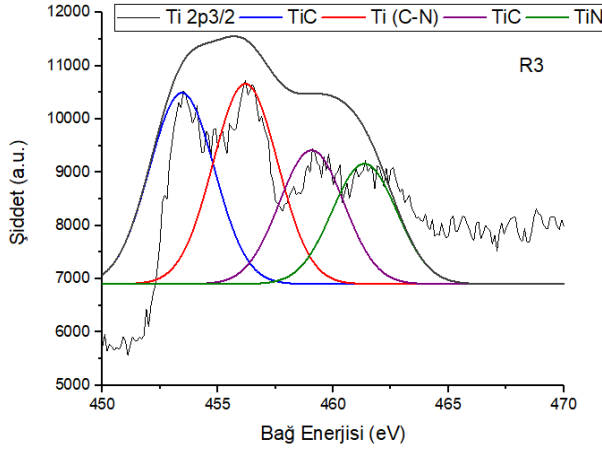
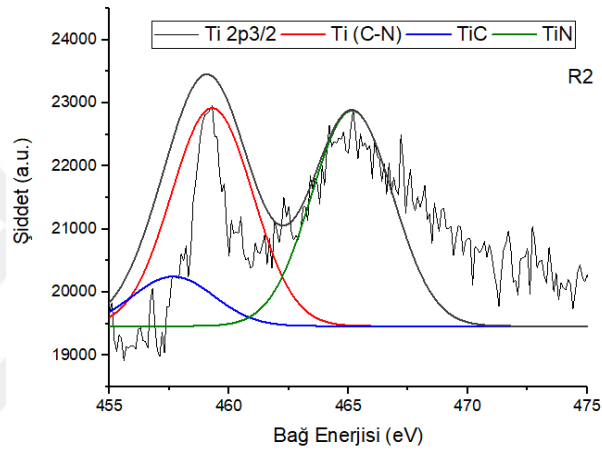
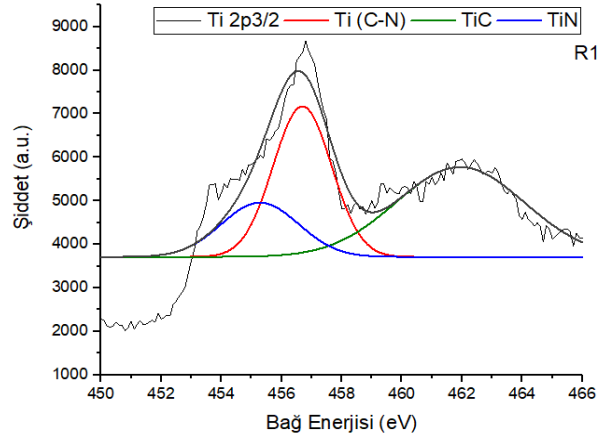
XPS analizleri sonucu elde edilen fotoelektron spektrumlarına ait grafikler Şekil 4.5-4.8'de ve spektrumlardan belirlenen bağ enerji değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. C 1s fotoelektron spektrumlarına ait grafikler (Şekil 4.5) incelendiğinde, Ta ilave edilmesiyle TiCN kaplamalarda C-C (sp^3) miktarında artma meydana gelmiştir. N 1s fotoelektron spektrumlarına ait grafikler (Şekil 4.6) incelendiğinde, R1 kaplamasında TiN bileşiği meydana gelirken, R2 ve R3 kaplamalarında ise TaN bileşiği meydana gelmiştir. Ti 2p_{3/2} fotoelektron spektrumlarından elde edilen grafikler (Şekil 4.7) incelendiğinde ise R3 kaplamasında diğer kaplamalardan farklı olarak 453,5 eV'da TiC bileşiği meydana gelmiştir. Ta 4d_{5/2} fotoelektron spektrumlarına ait grafikler (Şekil 4.8) incelendiğinde ise Ta eklenmesiyle TaN bileşiği meydana gelmiştir.



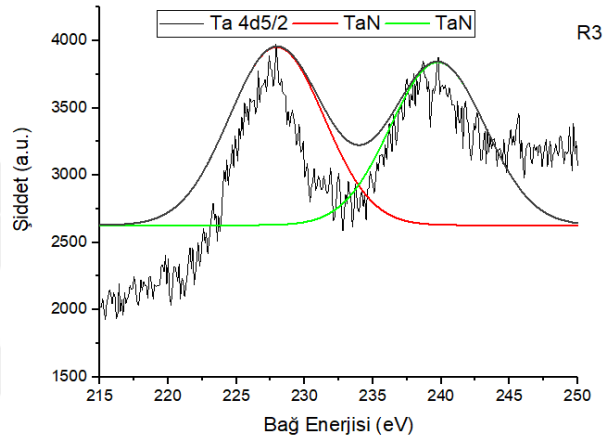
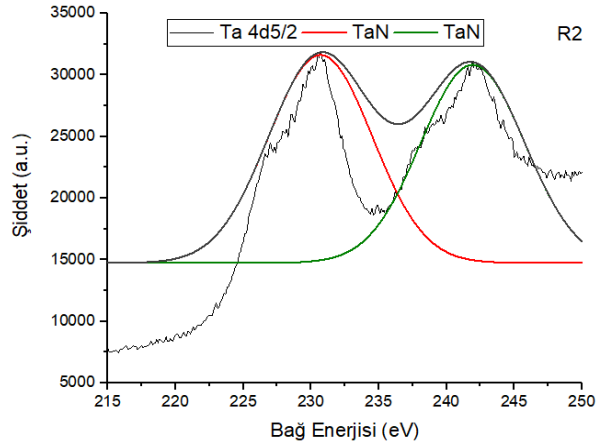
Şekil 4.5. XPS analizleri sonucu elde edilen C 1s fotoelektron spektrumları



Şekil 4.6. XPS analizleri sonucu elde edilen N 1s fotoelektron spektrumları



Şekil 4.7. XPS analizleri sonucu elde edilen Ti 2p_{3/2} fotoelektron spektrumları



Şekil 4.8. XPS analizleri sonucu elde edilen Ta 4d5/2 fotoelektron spektrumları

Tablo 4.1. XPS analizleri sonucu elde edilen bağ enerjileri

	C 1s	N 1s	Ti 2p3/2	Ta 4d5/2
R1	Sp ² 283,7 eV Sp ³ 284,6 eV TiC 283 eV	TiN 395 eV Ti(C-N) 397,3 eV	Ti(C-N) 456,7 eV TiC 461,7 eV TiN 455 eV	-
R2	Sp ² 285,6 eV Sp ³ 286 eV TiC 285 eV	TaN 396,4 eV Ti (C-N) 397,6 eV	Ti(C-N) 459,3 eV TiC 457,7 eV TiN 465,2 eV	TaN 230,6 eV 242 eV
R3	Sp ² 282,6 eV Sp ³ 283,7 eV TiC 283,3 eV	TaN 396,4 eV Ti (C-N) 397,5 eV	Ti(C-N) 456 eV TiC 453,5 eV, 459 eV TiN 461,4 eV	TaN 228 eV 239,7 eV

TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için XPS analizi sonucu elde edilen elementel oranlar (%at.) Tablo 4.2’de verilmiştir. Elementel oranlar incelendiğinde, Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalarda (R2 ve R3), artan Ta miktarı ile Ti, C ve N miktarlarında azalma meydana gelmiştir.

Tablo 4.2. TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların (R2 ve R3) elementel oranları (%at.)

	Ti	C	N	Ta
R1	29,883	37,475	32,642	-
R2	24,339	31,585	25,545	13,946
R3	23,397	27,087	21,911	27,605

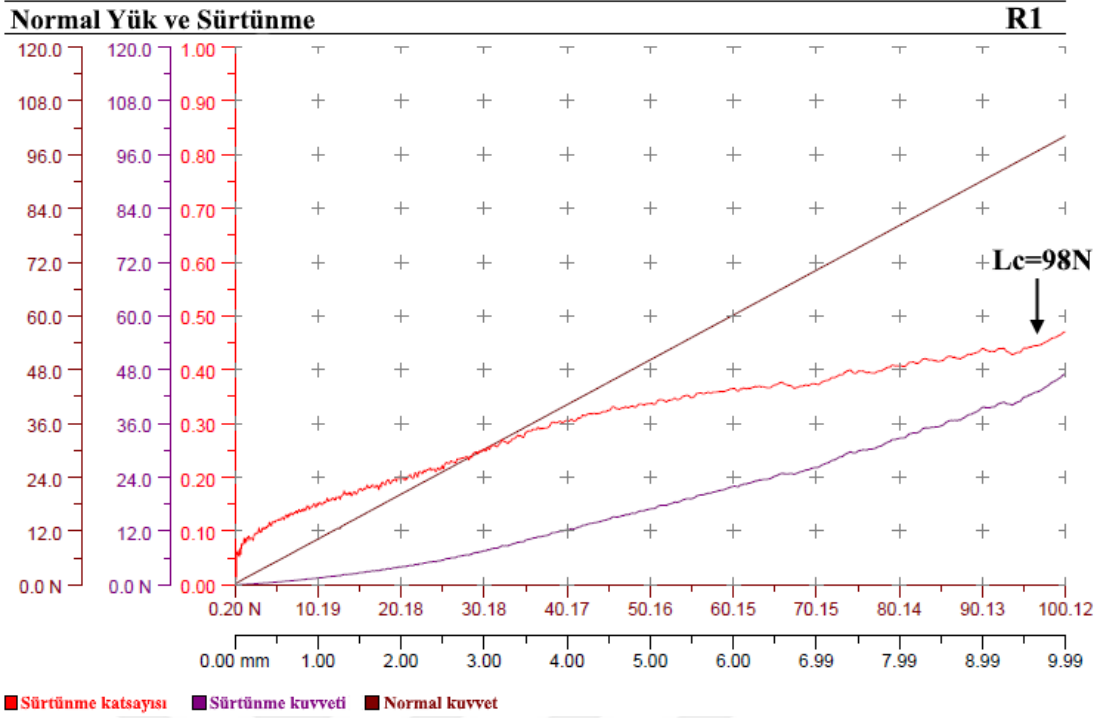
4.2. Mekanik Test (Sertlik ve Çizik) Sonuçları

H13 taban malzeme, TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için nanosertlik testleri sonucu elde edilen sertlik ve elastisite modülü değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir. TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar, H13 çeliğinin yüzey sertliğini önemli oranda artırmıştır. Ayrıca, R1 parametreleri ile kaplanmış TiCN kaplama ile kıyaslandığında, R2 ve R3 parametreleri ile kaplanmış Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların sertlik ve elastisite modülü değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Ta’nın ilave edilmesi ile C elementinin en sert fazı olan sp^3 (elmas) miktarının artması kaplamalarda sertliği artırmıştır (Sun vd., 2018). Literatür çalışmaları incelendiğinde TaN pikinin oluşumu da kaplamalarda sertliğin artmasına yol açmaktadır (An ve Zhang, 2007).

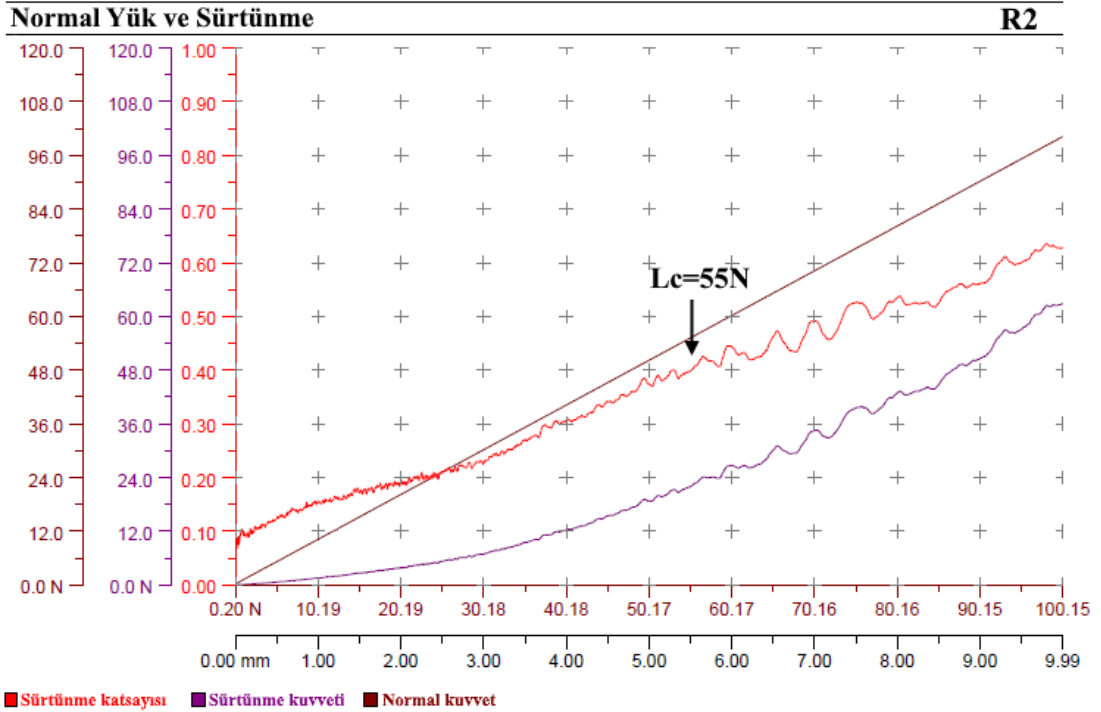
Tablo 4.3. H13 takım çeliği, TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için sertlik ve elastisite modülü değerleri

	Sertlik (GPa)	ElastisiteModülü (GPa)
AISI H13	5	261,202
R1	30,56	463,735
R2	34,47	492,718
R3	44,14	590,806

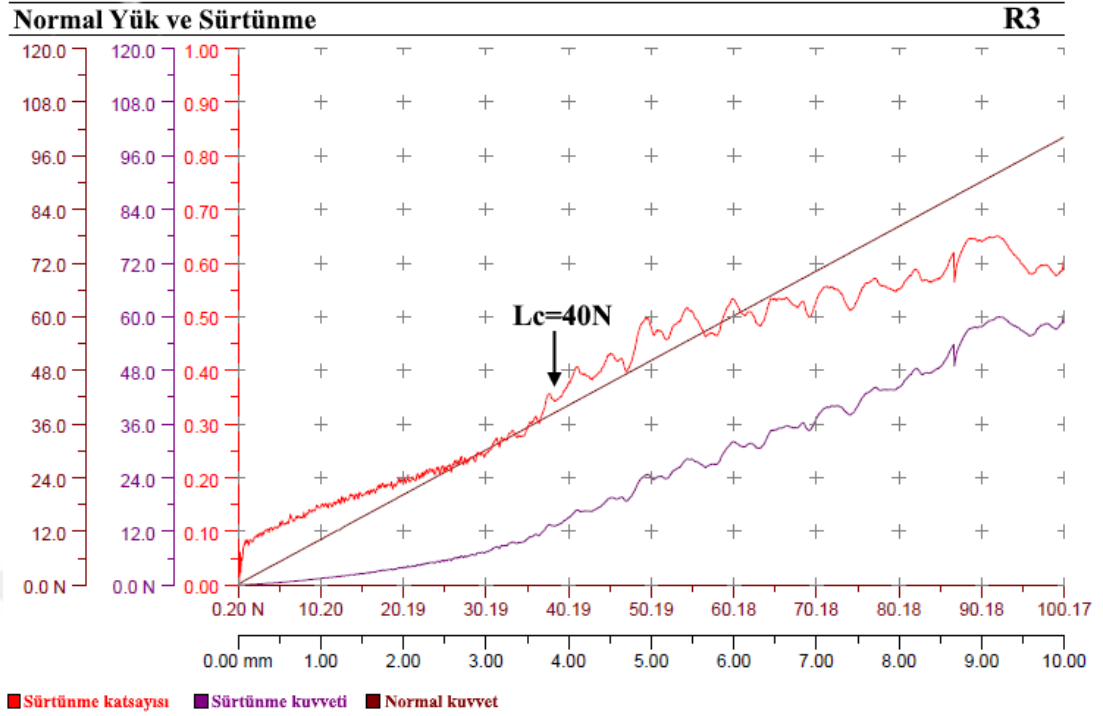
TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar için çizik testlerinden elde edilen Normal Yük-Sürtünme grafikleri Şekil 4.9-4.11’de verilmiştir. Normal Yük-Sürtünme grafikleri incelendiğinde; R1 kaplama şartlarında büyütülen TiCN kaplamanın kritik yük değeri yaklaşık olarak 98 N, R2 ve R3 kaplama şartlarında büyütülen Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların kritik yük değerleri ise sırasıyla yaklaşık 55 N ve 40 N olarak elde edilmiştir. Ta’nın ilave edilmesiyle TiCN kaplamanın kritik yük değerinde düşme meydana gelmiştir.



Şekil 4.9. R1 kaplama şartları ile büyütülmüş TiCN kaplama için çizik testinden elde edilen Normal Yük-Sürtünme grafiği



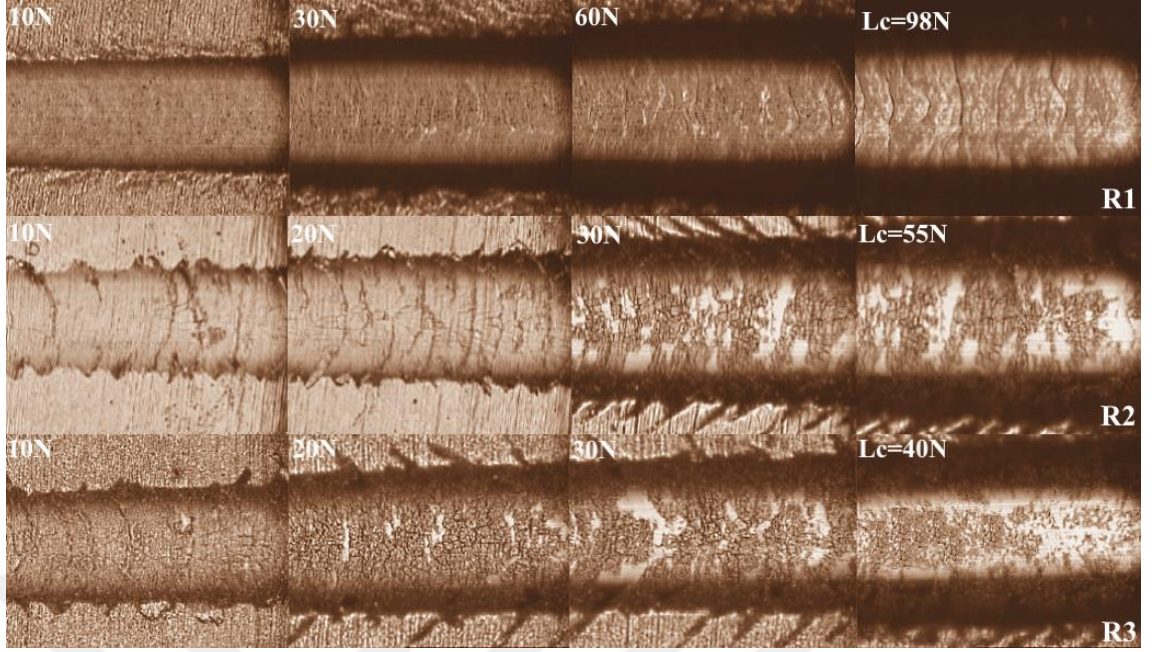
Şekil 4.10. R2 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplama için çizik testinden elde edilen Normal Yük-Sürtünme grafiği



Şekil 4.11. R3 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplama için çizik testinden elde edilen Normal Yük-Sürtünme grafiği

TiCN'ye Ta'nın ilave edilmesiyle R2 ve R3 kaplamalarında artan sertlik ile birlikte kaplamaların kritik yük değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Kaplamada artan sertlikle iç gerilmelerinde artması sonucu adezyonun azaldığı rapor edilmiştir (Spaeth vd., 1999).

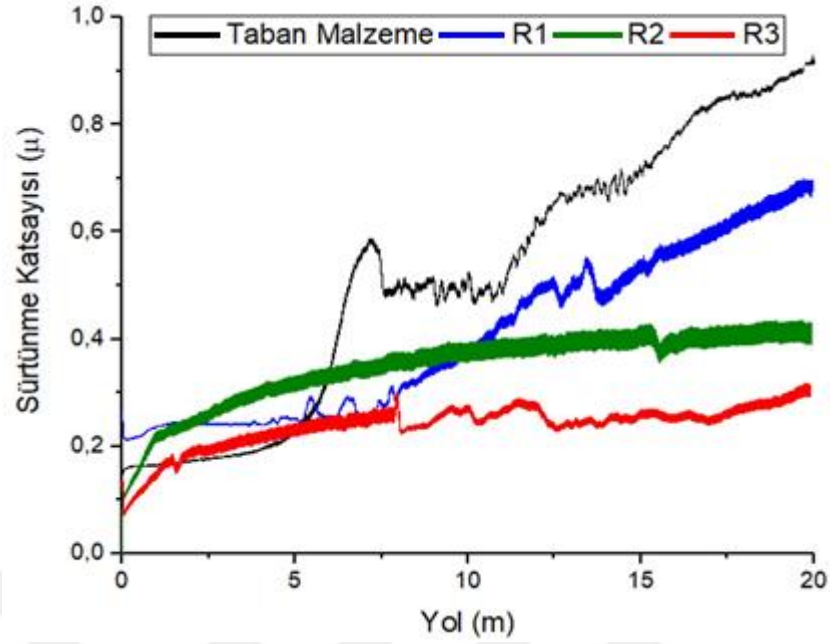
Şekil 4.12'de çizik tesleri sonucu TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için elde edilen optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. R1 kaplama şartları ile büyütülmüş TiCN kaplamada 30 N'dan itibaren çok ince adeziv kopmalar meydana gelmiştir. R2 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalarda 10 N'dan itibaren konformal çatlaklar meydana gelirken, 30 N'da çizik boyunca içte adeziv kopmalar ve çizik kenarında adeziv çatlaklar meydana gelmiştir. R3 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalarda ise 10 N'dan itibaren konformal çatlaklar, çizik boyunca içte ince adeziv kopmalar ve çizik kenarında adeziv çatlaklar meydana gelirken, 20 N'da adeziv kopmalar ve çizik kenarında adeziv çatlaklar meydana gelmiş ve 30 N'da ise kenar çatlaklarının yanısıra çizik içinde büyük miktarda adeziv kopmalar oluşmuştur (Ding vd., 2019).



Şekil 4.12. Çizik testleri sonucu elde edilen optik mikroskop görüntüleri

4.3. Tribolojik Test Sonuçları

H13 taban malzeme, TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için aşınma testleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı-yol grafiği Şekil 4.13’de ve sürtünme katsayısı değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir. Tüm kaplamalar H13 takım çeliğinin sürtünme katsayısını azaltmıştır. Ayrıca R1 kaplama şartlarında kaplanmış TiCN kaplama ile kıyaslandığında, Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) daha düşük sürtünme katsayısı değerleri sergilemiştir. Taban malzeme ve R1 kaplama şartlarında kaplanmış TiCN kaplamanın sürtünme katsayısı değerleri sırasıyla 5 metre ve 7 metrede artarak kararsız bir halde ilerlerken R2 ve R3 kaplama şartlarında kaplanmış Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar kararlı bir sürtünme katsayısı değeri sergilemiştir. Artan kaplama sertliğinin sürtünme katsayısı üzerindeki etkisi pek çok araştırmacı tarafından çalışılmış ve sertlik arttıkça sürtünme katsayısının azaldığı belirtilmiştir (Miyake ve Wang, 2011). H13 taban malzeme, TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için aşınma oranları Tablo 4.4’de verilmiştir. Tüm kaplamalar H13 taban malzemenin aşınma oranını önemli oranda azaltmıştır. Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların (R2 ve R3), TiCN (R1) ile kıyaslandığında aşınma direncini önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Ayrıca artan Ta miktarı da (R3) aşınma direncinin artmasına yol açmıştır (Yang vd., 2006).

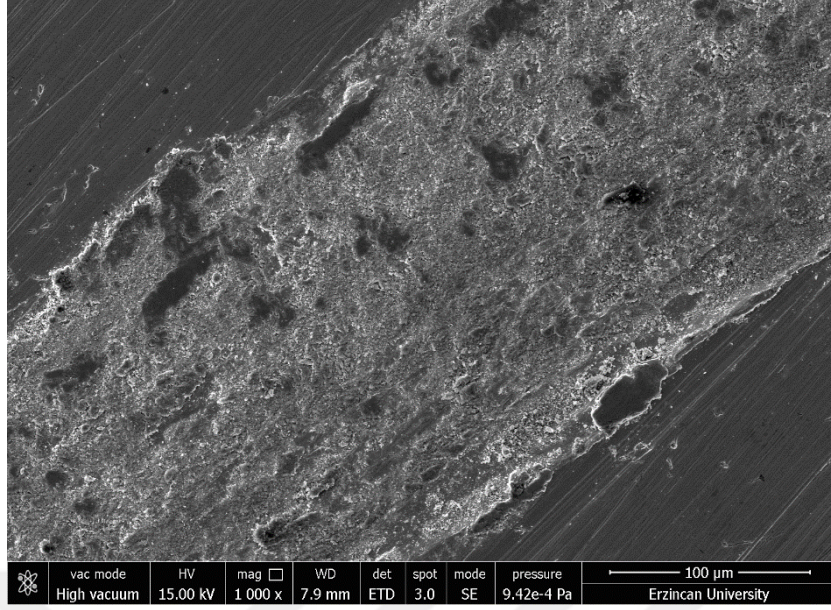


Şekil 4.13. H13 taban malzeme, TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için aşınma testleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı-yol grafiği

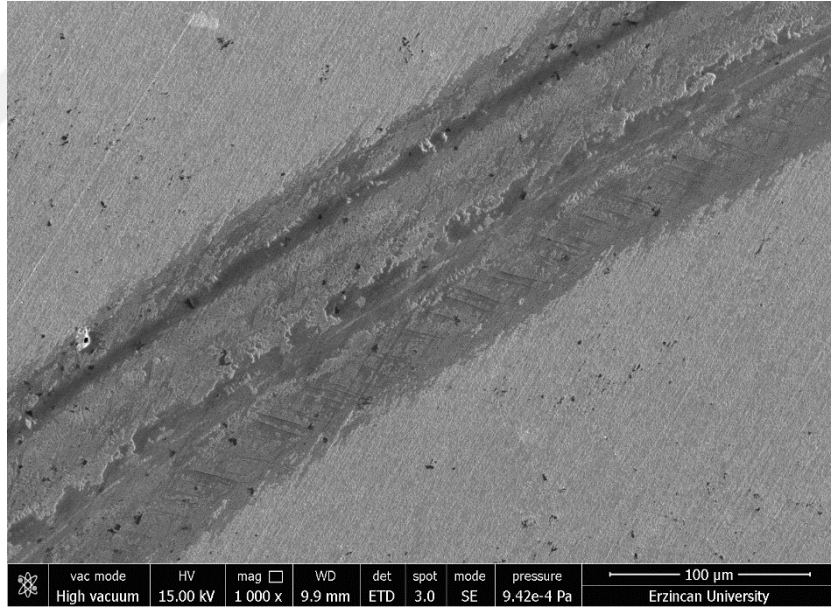
Tablo 4.4. H13 taban malzeme, TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için sürtünme katsayısı ve aşınma oranları değerleri

	Sürtünme Katsayısı, μ	Aşınma Oranı (mm^3/Nm)
AISI H13	0,52	$4,8 \cdot 10^{-3}$
R1	0,405	$5,2 \cdot 10^{-5}$
R2	0,347	$6,7 \cdot 10^{-6}$
R3	0,239	$3,1 \cdot 10^{-7}$

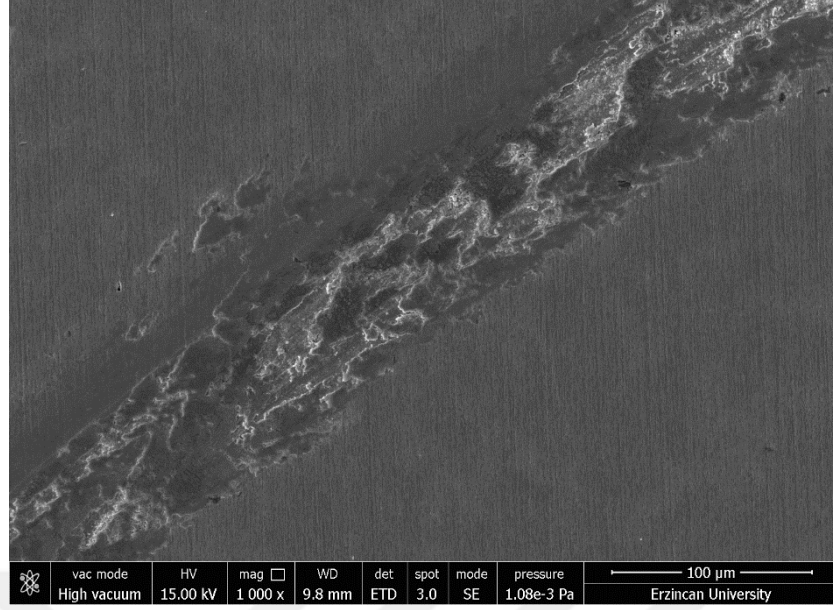
H13 taban malzeme, TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) için aşınma testlerinden elde edilen aşınma izlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.14-4.17’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde H13 taban malzemedeki (Şekil 4.14) önemli miktarda abrasiv aşınmanın meydana geldiği gözlemlenmiştir. R1 kaplama şartları ile büyütülmüş TiCN kaplama için aşınma testinden elde edilen aşınma izinin (Şekil 4.15) SEM görüntüsü incelendiğinde; kaplamada adeziv ve abrasiv aşınmanın meydana geldiği gözlemlenmiştir. R2 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplama için aşınma testinden elde edilen aşınma izinin (Şekil 4.16) SEM görüntüsü incelendiğinde ise kaplamanın adeziv aşındığı görülmüştür. R3 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplama için aşınma testinden elde edilen aşınma izinin (Şekil 4.17) SEM görüntüsü incelendiğinde ise kaplamada aşınma hasarının olmadığı sadece incelleme meydana geldiği gözlemlenmiştir.



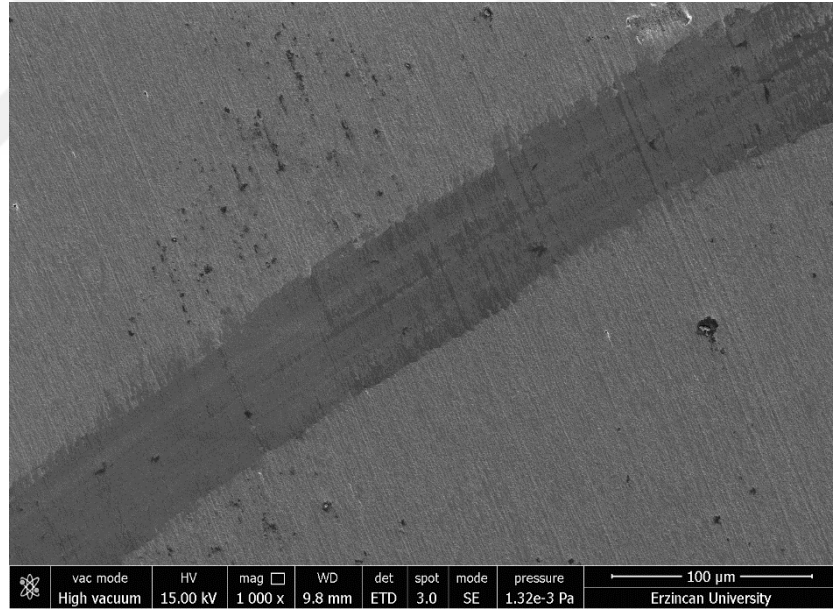
Şekil 4.14. H13 taban malzeme için aşınma testinden elde edilen aşınma izinin SEM görüntüsü



Şekil 4.15. R1 kaplama şartları ile büyütülmüş TiCN kaplama için aşınma testinden elde edilen aşınma izinin SEM görüntüsü



Şekil 4.16. R2 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplama için aşınma testinden elde edilen aşınma izinin SEM görüntüsü



Şekil 4.17. R3 kaplama şartları ile büyütülmüş Ta ilave edilmiş TiCN kaplama için aşınma testinden elde edilen aşınma izinin SEM görüntüsü

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

AISI H13 takım çeliği üzerine kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma (CFUBMS) yöntemiyle büyütülmüş TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar için elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- TiCN (R1) ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar (R2 ve R3) yoğun bir yapı sergilemiştir.
- Artan Ta hedef akımı ile birlikte TiCN kaplamaların (R2 ve R3) kalınlığı artmıştır. En yüksek kaplama kalınlığı R3 kaplama parametreleri ile büyütülmüş kaplamada 1,5 μm olarak elde edilmiştir.
- Ta içeren R2 ve R3 kaplamalarında TaN (111) fazı oluşurken, bütün kaplamalarda TiCN (111) fazı meydana gelmiştir. TiCN kaplamasına eklenen Ta ile XRD pik yoğunluğunda artma meydana gelmiştir.
- TiCN kaplamanın tane boyutu, Ta'nın ilave edilmesiyle önemli ölçüde küçülmüştür. TiCN kaplamanın (R1) tane boyutu 2,86 nm iken, R2 ve R3 kaplamalarında Ta'nın ilave edilmesiyle elde edilen Ta-TiCN kaplamaların tane boyutları sırasıyla 2,47 nm ve 1,97 nm olarak belirlenmiştir.
- XPS analizleri ile elde edilen C 1s, N 1s, Ti 2p_{3/2} ve Ta 4d_{5/2} fotoelektron spektrumları incelendiğinde; TiCN'ye Ta ilave edilmesi ile kaplamalarda C-C (sp³) miktarında artma meydana gelmiştir. R2 ve R3 kaplamalarında Ta'nın ilave edilmesiyle TaN bileşiği meydana gelmiştir.
- Elementel oranlar (%at.) incelendiğinde Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalarda (R2 ve R3), artan Ta miktarı ile Ti, C ve N miktarlarında azalma meydana gelmiştir.
- TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar AISI H13 çeliğinin yüzey sertliğini önemli oranda artırmıştır. Ayrıca, TiCN kaplama (R1) ile kıyaslandığında Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların (R2 ve R3) sertlik ve elastisite modülü değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalarda C-C (sp³) miktarında artma ve TaN pikinin oluşumu sertlikte artmaya neden olmuştur.
- Çizik testleri sonucu TiCN kaplama en yüksek kritik yük değerine sahipken, artan sertlikleri ile birlikte Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların kritik yük

değerlerinde düşme meydana gelmiştir. Ta'nın ilave edilmesi TiCN kaplamanın adezyonunu azaltmıştır.

- TiCN ve Ta ilave edilmiş TiCN kaplamalar AISI H13 çeliğinin sürtünme katsayısı ve aşınma oranını önemli ölçüde azaltmıştır. Ayrıca TiCN kaplamaya (R1) Ta'nın ilave edilmesiyle de sürtünme katsayısı ve aşınma oranının azaldığı ve böylece Ta'nın TiCN kaplamaların tribolojik özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Ta ilave edilmiş TiCN kaplamaların kesici takımlar üzerinde koruyucu kaplamalar üretmek için iyi bir seçim olabileceği öngörülmüştür.
- H13 takım çeliği, TiCN kaplama ve Ta'nın yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılması nedeniyle H13 takım çeliği üzerine kaplanmış Ta-TiCN kaplamaların yüksek sıcaklıklarda aşınma deneylerinin yapılması gelecek çalışmalar için önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Adibi, F., Petrov, I., Greene, J.E., Hultman, L. and Sundgren, J.E. (1993) "Effects of high-flux low-energy (20-100 eV) ion irradiation during deposition on the microstructure and preferred orientation of $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ alloys grown by ultra-high-vacuum reactive magnetron sputtering", *Journal of Applied Physics*, 73 (12), 8580-8589.
- An, J. and Zhang, Q. Y. (2007) "Structure, hardness and tribological properties of nanolayered TiN/TaN multilayer coatings", *Materials Characterization*, 58 (5), 439-446.
- Antunes, R.A., Rodas, A.C.D., Lima, N.B., Higa, O.Z. and Costa, I. (2010) "Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316 L austenitic stainless steel for orthopaedic applications", *Surface and Coatings Technology*, 205, 2074-2081.
- Arain, A. (1999) "Heat treatment and toughness behavior of tool steels (D2 and H13) for cutting blades", Master Thesis, *Department of Metallurgy and Materials Science University of Toronto*, Toronto.
- Bapu, G.N.K.R. and Jayakrishnan, S. (2012) "Development and characterization of electro deposited Nickel-TitaniumCarboNitride (TiCN) metal matrix nanocomposite deposits", *Surface and Coatings Technology*, 206 (8-9), 2330-2336.
- Babu, P.S. (2013) "Effects of cryogenic treatment on H13 tool steel – an experimental investigation", *International Journal of Metallurgical & Materials Science and Engineering (IJMMSE)*, 3 (2), 53-58.
- Behrisch, R. (1981) "Sputtering by particle bombardment", *Applied Physics*, Berlin, 47.
- Bhawar, V., Khot, S., Kattire, P., Mehta, M. and Singh, R. (2017) "Influence of deep cryogenic treatment (DCT) on thermo mechanical performance of AISI, H13 tool steel", *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 5, 91-101.
- Bobzin, K. (2017) "High-performance coatings for cutting tools", *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 18, 1-9.
- Borrell, A., Salvador, M.D., Garcia-Rocha, V., Fernandez, A., Chicardi, E. and Gotor, F.J. (2012) "Spark plasma sintering of $Ti_yNb_{1-y}C_xN_{1-x}$ monolithic ceramics obtained by mechanically induced self-sustaining reaction", *Materials Science and Engineering A*, 54, 173-179.
- Bunshah R.F. (2000) Handbook of Hard Coatings: Deposition technologies, properties and applications, *William Andrew Publishing*, New York.
- Bunshah, R.F. and Juntz, R.S. (1972) "The influence of ion bombardment on the microstructure of thick deposits produced by high rate physical vapor deposition process", *Journal of Vacuum Science and Technology*, 9, 1404.

- Caicedo, J.C., Amaya, C., Yate, L., Aperador, W., Zambrano, G., Gómez, M.E., Alvarado-Rivera, J., Muñoz-Saldaña, J. and Prieto, P. (2010) "Effect of applied bias voltage on corrosion-resistance for $TiC_{1-x}N_x$ and $Ti_{1-x}Nb_xC_{1-y}N_y$ coatings", *Applied Surface Science*, 256, 2876-2883.
- Chen, R., Tu, J.P., Liu, D.G., Mai, Y.J. and Gu, C.D. (2011) "Microstructure, mechanical and tribological properties of TiCN nanocomposite films deposited by DC magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 205, 5228-5234.
- Chen, M., Zhuang, Q., Lin, N. and He, Y. (2017) "Improvement in microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-Fe cermets with the carbon additions", *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 408-415.
- Chicot, D., N'Jock, M.Y., Puchi-Cabrera, E.S., Lost, A., Staia, M.H., Louis, G., Bouscarrat, G. and Aumaitre, R. (2014) "A contact area function for Berkovich nanoindentation: application to hardness determination of a TiHfCN thin film", *Thin Solid Films*, 558, 259-266.
- Chicot, D., Puchi-Cabrera, E.S., Aumaitre, R., Bouscarrat, G., Dublanche-Tixier, C., Roudet, F. and Staia, M.H. (2012) "Elastic modulus of TiHfCN thin films by instrumented indentation", *Thin Solid Films*, 522, 304-313.
- Choe, H.J., Kwon, S.H. and Lee, J.J. (2013) "Tribological properties and thermal stability of TiAlCN coatings deposited by ICP-assisted sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 228, 282-285.
- Ceschini, L., Lanzoni, E., Palombarini, G. and Sambogna, G. (1999) "Frictional behaviour and wear resistance of TiN-based PVD coatings dry sliding against aTiN coated tool steel", *La Metallurgia Italiana*, 91 (4), 45-51.
- Constantin, L., Braic, M., Dinu, M., Balaceanu, M., Braic, V., Farcau, C. and Vladescu, A. (2016) "Effects of Zr, Nb, or Si addition on the microstructural, mechanical, and corrosion resistance of TiCN hard coatings", *Materials and Corrosion*, 67 (9), 929-938.
- Deeleard, T., Buranawong, A., Choeysupaket, A., Wititanun, N., Chaiyakun, S. and Limsuwan, P. (2012) "Structure and Composition of TiVN Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Co-sputtering", *Procedia Engineering*, 32, 1000-1005.
- Ding, Y., Zhang, F., Yan, S., Li, H., He, J. and Yin, F. (2019) "Microstructure, micro-indentation, and scratch behavior of Cr films prepared on Al alloys by using magnetron sputtering", *Metals*, 9, 1330-1343
- Ettmayer, P., Kolaska, H. and Ortner, H.M. (2014) "History of hardmetals", *Comprehensive Hard Materials*, ed. V.K. Sarin, *Elsevier Limited*.
- Fang, T.H., Jian, S.R. and Chuu, D.S. (2004) "Nano mechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation", *Applied Surface Science*, 228 (1), 365-372.

- Faraday, M. (1857) "Experimental relations of a gold (and other metals) to light", *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 147, 145.
- Fogarassy, Z., Oláha, N., Cora, I., Horváth, Z. E., Csanádi, T., Sulyok, A. and Balázs, K. (2018) "The structural and mechanical characterization of TiC and TiC/Ti thin films grown by DC magnetron sputtering", *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 2886-2892.
- Galevsky, G.V., Rudneva, V.V., Garbuzova, A.K. and Valuev, D.V.(2015) "Titanium carbide: nanotechnology, properties, application", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 91, 012017.
- Gladczuk, L., Patel, A., Paur, C.S. and Sosnowski, M. (2004) "Tantalum films for protective coatings of steel", *Thin Solid Films*, 467, 150-157.
- Gladczuk, L., Patel, A., Demaree, D., J., and Sosnowski, M. (2005), "Sputter deposition of bcc tantalum films with TaN under layers for protection of steel", *Thin Solid Films*, 476 (2), 295-302.
- Greene, J.E., Sundgren, J.-E., Hultman, L., Petrov, I. and Bergstrom, D.B. (1995) "Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layer grown by ultrahigh-vacuum reactive magnetron sputtering", *Applied Physics Letters*, 67, 2928-2930.
- Grove, W.R. (1852) "On the electrochemical polarity of gases", *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 142, 87.
- Haubner, R., Lessiak, M., Pitonak, R., Köpf, A. and Weissenbacher, R., (2017) "Evolution of conventional hard coatings for its use on cutting tools", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials B*, 62, 210-218.
- Hecht, R.J. and Mullaly JR. (1975) "Deposition rate and substrate temperature effects on the structure and properties of bulk-sputtered OFHC Cu and Cu–O.15 Zr", *Journal of Vacuum Science and Technology*, 12, 836.
- Holmberg, K. and Matthews, A. (2009) *Coatings Tribology-Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Second Edition, *Tribology and Interface Engineering Series*, 56.
- Howson, R.P., Ja'afar, H.A. and Spencer, A.G. (1990) "Substrate effects from an unbalanced magnetron", *Thin Solid Films*, 193-194 (1), 127-137.
- Högberg, H., Norin, L., Lu, J., Malm, J.O. and Jansson, U. (1999) "Deposition of epitaxial titanium carbide films on MgO (001) and 6H–SiC (0001) by coevaporation of Ti and C₆₀", *Journal of Materials Research*, 14 (4), 1589-1596.
- Huang, Z.P., Sun, Y. and Bell, T. (1994) "Friction behaviour of TiN, CrN, (TiAl)N coatings", *Wear*, 17 (1-2), 13-20.
- Inspektor, A. and Salvador, P. A. (2014) "Architecture of PVD coatings for metal cutting applications: A review", *Surface and Coatings Technology*, 257, 138-153.

- Inoue, S., Wada, Y. and Koterazawa, K. (2000) "Deposition of TiC films by dual source DC magnetron sputtering", *Vacuum*, 59 (2-3), 735-741.
- Jianxin, D., Fengfang, W., Yunsong, L., Youqiang, X. and Shipeng, L. (2012) "Erosion wear of CrN, TiN, CrAlN, and TiAlN PVD nitride coatings", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 35, 10-16.
- Jianxin, D. and Aihua, L. (2013) "Dry sliding wear behavior of PVD TiN, Ti55Al45N, and Ti35Al65N coatings at temperatures upto 600°C", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41, 241-249.
- Kelly, P.J. and Arnell, R.D. (1997) "Characterization studies of the structure of Al, Zr, and W coatings deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 97 (1-3), 595-602.
- Kelly, P.J. and Arnell, R.D. (1998) "The influence of magnetron configuration on ion current density and deposition rate in a dual unbalanced magnetron sputtering system", *Surface and Coatings Technology*, 108-109, 317-322.
- Kelly, P.J. and Arnell, R.D. (2000) "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", *Vacuum*, 56, 159-172.
- Konyashin I.Y. (1996) "Thin TiC_x films chemically vapour deposited onto cemented carbides from the TiCl₄-CCl₄-H₂ mixture", *Thin Solid Films*, 278 (1-2), 37-44.
- Komarov, A. (2015) "Nano-mechanical characteristics of wear resistant PVD coatings in relation to wear performance of cutting tools during hard end milling of H13 tool steel", *Department Of Mechanical Engineering University of McMaster*, Hamilton.
- Köpf, A., Keckes, J., Todt, J., Pitonak, R. and Weissenbacher, R. (2017) "Nanostructured coatings for tooling applications", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 62, 219-224.
- Kral, C., Lengauer, W., Rafaja, D. and Etmayer, P. (1998) "Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides", *Journal of Alloys and Compounds*, 265 (1-2), 215-233.
- Kusano, E., Sato, A., Kikuchi, N., Nanto, H. and Kinbara, A. (1999) "Preparation of TiC films by alternate deposition of Ti and C layers using a dual magnetron sputtering source", *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 378-382.
- Kusano, E., Satoh, A., Kitagawa, M., Nanto, H. and Kinbara, A. (1999) "Titanium carbide film deposition by DC magnetron reactive sputtering using a solid carbon source", *Thin Solid Films*, 343-344, 254-256.
- Lackner, J.M., Waldhauser, W., Ebner, R., Bakker, R.J., Schöberl, T. and Major, B. (2004) "Room temperature pulsed laser deposited (Ti,Al)C_xN_{1-x} coatings-chemical, structural, mechanical and tribological properties", *Thin Solid Films*, 468, 125-133.

- Lengauer, W. (2000) "Transition metal carbides, nitrides, and carbonitrides" Handbook of Ceramic Hard Materials, ed. R. Riedel, **Wiley-VCH**, Weinheim, Germany, 7, 202.
- Leyendecker, T., Lemmer, O., Esser, S. and Ebberink, J. (1991) "The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools", **Surface and Coatings Technology**, 48, 175-178.
- Li, X., Dong, Z., Westwood, A., Brown, A., Zhang, S., Brydson, R., Li, N. and Rand, B. (2008) "Preparation of a titanium carbide coating on carbon fibre using a molten salt method", **Carbon**, 46 (2), 305-309.
- Lim, J.-W., Park, H.-S., Park, T.-H. and Lee, J.-J. (2000) "Mechanical properties of titanium nitride coatings deposited by inductively coupled plasma assisted direct current magnetron sputtering", **Journal of Vacuum Science and Technology A**, 18, 524-528.
- Liu, Z.-J., Liu, Z.-K., Mc Nerny, Ch., Mehrotra, P. and Inspektor, A. (2005) "Investigations of the bonding layer in commercial CVD coated cemented carbide inserts", **Surface and Coatings Technology**, 198 (1-3), 161-164.
- Lugscheider, E., Knotek, O., Barimani, C. and Zimmermann, H. (1997) "Arc PVD-coated cutting tools for modern machining applications", **Surface and Coatings Technology**, 94-95, 641-646.
- Martin, P. (2009) Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology, **Elsevier**, 141.
- Matson, D.W., McClanahan, E.D., Rice, J.P., Lee, S.L. and Windover, D. (2000), "Effect of sputtering parameters on Ta coatings for gun bore applications", **Surface and Coatings Technology**, 133-134, 411-416.
- Matthews, A. (1985) "Titanium Nitride PVD coating technology", **Surface Engineering**, 1 (2), 93-104.
- Mayrhofer, P., Geier, M., Löcker, C. and Chen, L. (2009) "Influence of deposition conditions on texture development and mechanical properties of TiN coatings", **International Journal of Materials Research**, 100, 1052-1058.
- Miyake, S. and Wang, M. (2011) "Deposition and tribology of carbon and boron nitride nanoperiod multilayer hard and solid lubricating films", New Tribological Ways, ed. Taher Ghrib, **Intech Open**, Croatia.
- Munz, W.D., Hauzer, F.J.M., Schulze, D. and Buil, B. (1991) "A new concept for physical vapor-deposition coating combining the methods of arc evaporation and unbalanced-magnetron sputtering", **Surface and Coatings Technology**, 49, 161-167.
- Musil, J. and Kadlec S. (1990) "Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances", **Vacuum**, 40 (5), 435-44.

- Musil, J., Kadlec, S., Vyskočil, J. and Valvoda, V.(1988) “New results in d.c. reactive magnetron deposition of TiN_x films”, *Thin Solid Films*, 167, 107-119.
- Narasimhan, K., Boppana, S.P. and Bhat, D.G. (1995) “Development of a graded TiCN coating for cemented carbide cutting tools-a design approach”, *Wear*, 88 (1-2), 123-129.
- Norin, L., McGinnis, S., Jansson, U. and Carlsson, J.-O. (1997) “Low temperature deposition of epitaxial titanium carbide on MgO (001) by co-evaporation of C60 and Ti”, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 15, 3082.
- Nyaiesh, AR. (1981) “The characteristics of a planar magnetron operated at a high power input”, *Thin Solid Films*, 86, 267-277.
- Peng, Y., Miao, H. and Peng, Z. (2013) “Development of TiCN-based cermets: mechanical properties and wear mechanism”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 39, 78-89.
- Pierson, H.O. (1996) Handbook of Refractory Carbides and Nitrides Properties, Characteristics, Processing and Applications, *Noyes Publications*, USA, 71-72.
- Polcar, T., Kubart, T., Novak, R., Kopecky, L. and Siroky, P. (2005) “Comparison of tribological behaviour of Tin, TiCN and CrN at elevated temperatures”, *Surface and Coatings Technology*, 193, 192-199.
- Polcar, T., Novak, R. and Siroky, P. (2006) “The tribological characteristics of TiCN coating at elevated temperatures”, *Wear*, 260, 40-49.
- Polat, Ş., Atapek Ş.H. and Gümüş, F. (2012) “Gasnitriding of a hot work tool steel and its characterization”, *International Iron & Steel Symposium*, Karabük.
- Pruncua, C.I., Vladescuc, A., Parau, A.C., Braic, M., Dearn, K.D., Constantin, L.R. and Braic, V. (2019) “Multi functional Ti based carbonitride coatings for applications in severe environments”, *Thin Solid Films*, 682, 63-75.
- Qi, Q., Zhang, W.Z., Shi, L.Q., Zhang, W.Y., Zhang, W. and Zhang, B. (2012) “Preparation of single-crystal TiC (111) by radio frequency magnetron sputtering at low temperature”, *Thin Solid Films*, 520, 6882-6887.
- Qin, Y., He, J., Yin, F., Liu, B. and Zhang, F. (2017) “Effect of Ti particle size on mechanical and tribological properties of TiCN coatings prepared by reactive plasma spraying”, *Ceramics International*, 43, 16548-16554.
- Qin, Y., Jiao, Q., Zheng, G., Zhang, F., He, J. and Yin, F. (2018) “Effects of spray distance on the microstructure and mechanical properties of reactive plasma sprayed TiCN coatings”, *Ceramics International*, 44, 17230-17239.
- Randhawa, H. (1987) “Cathodic arc plasma deposition of TiC and TiC_xN_{1-x} films”, *Thin Solid Films*, 153 (1-3), 209-218.
- Rajabi, A., Ghazali, M.J., Syarif J. and Daud, A.R. (2014) “Development and application of tool wear: a review of the characterization of TiC-based cermets with different binders”, *Chemical Engineering Journal*, 255 (5), 445-452.

- Rajabi, A., Ghazali, M.J. and Daud, A.P. (2015) “Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermeta review”, *Materials and Design*, 67, 95-106.
- Rebenne, H.E. and Bhat, D.G., (1994) “Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance”, *Surface and Coatings Technology*, 63 (1-2), 1-13.
- Rodríguez-Reyes, J.C.F., Ni, C., Bui, H.P., Beebe, T.P. and Teplyakov, A.V. (2009) “Reversible tuning of the surface chemical reactivity of titanium nitride and nitride-carbide diffusion barrier thin films”, *Chemistry of Materials*, 21, 5163-5169.
- Rodriguez, R.J., Garcia, J.A., Medrano, A., Rico, M., Sanchez, R., Martinez, R., Labrugère, C., Lahaye, M. and Guette, A. (2002) “Tribological behaviour of hard coatings deposited by arc-evaporation PVD”, *Vacuum*, 67559-67566.
- Rohde, S.L., Hultman, L. Wong, M.S. and Sproul, W.D. (1992) “Dual Unbalanced Magnetron Deposition of TiN Films”, *Surface and Coatings Technology*, 50, 255-262.
- Rosnagel, S.M. (1995) “Sputter Deposition” Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering, eds. W.D Sproul, K.O. Legg, *Technomic Publishing Company*, Switzerland.
- Santecchia, E., Hamouda, A.M.S., Musharavati, F., Zalnezhad, E., Cabibbo, M. and Spigarelli, S. (2015) “Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings”, *Ceramics International*, 41, 10349-10379.
- Santerre, F., El Khakani, M.A., Chaker, M. and Dodelet, J.P. (1999) “Properties of TiC thin films grown by pulsed laser deposition”, *Applied Surface Science*, 148, 24.
- Saoula, N., Henda, K. and Kesri, R. (2009) “Influence of nitrogen content on the structural and mechanical properties of TiN thin films”, *Journal of Plasma and Fusion Research*, 8, 1403-1407.
- Saoula, N., Madaoui, N., Tadjine, R., Erasmus, R.M., Shrivastava, S. and Comins, J.D. (2016) “Influence of substrate bias on the structure and properties of TiCN films deposited by radio-frequency magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, 616, 521-529.
- Savvides, N. and Window, B. (1986) “Unbalanced magnetron ion assisted deposition and property modification of thin films”, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 4 (2), 504-508.
- Shafyei, H. and Ashiri, R. (2019) “Electron beam assisted physical vapor deposition of very hard TiCN coating with nanoscale characters”, *Ceramics International*, 45 (12), 14821-14828.
- Shan, L., Wang, Y., Li, J., Li, H., Wu, X. and Chen, J. (2013) “Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater”, *Surface and Coatings Technology*, 226, 40-50.

- Spaeth, C., Kühn, M., Chudoba, T. and Richter F. (1999) “Mechanical properties of carbon nitride thin films prepared by ion beam assisted filtered cathodic vacuum arc deposition”, *Surface and Coatings Technology*, 112, 140-145.
- Sproul, W.D., Rudnick, P.J., Graham, M.E. and Rohde S.L. (1990) “High Rate Reactive Sputtering an Opposed Cathode Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering System”, *Surface and Coatings Technology*, 4-44, 270-278.
- Sproul, W.D. (1998) “High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings”, *Vacuum*, 51 (4), 641-646.
- Stueber, M., Barna, P.B., Simmonds, M.C., Albers, U., Leiste, H., Ziebert, C., Holleck, H., Kovács, A., Hovsepian, P. and Gee, I. (2005) “Constitution and microstructure of magnetron sputtered nanocomposite coatings in the system Ti-Al-N-C”, *Thin Solid Films*, 493, 104-112.
- Sun, Z., Zhao, W. and Kong, D. (2018) “Microstructure and Mechanical Property of Magnetron Sputtering Deposited DLC Film”, *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science Edition*, 33 (3), 579-584.
- Stüber, M., Leiste, H., Ulrich, S., Holleck, H. and Schild, D. (2002) “Microstructure and properties of low friction TiC-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, 150, 218-226.
- Tang, J., Zabinski, J.S. and Bultman, J.E. (1997) “TiC coatings prepared by pulsed laser deposition and magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, 91, 69-73.
- Tanno, Y., and Azushima, A. (2009) “Effect of counter materials on coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations”, *Wear*, 266, 1178–1184.
- Teer, D.G. (1996) “Magnetron sputter ion plating”, UK patent No. 2 258 343, USA patent No. 5 554 519, European patent No. 0 521 045.
- Tillmann, W. and Momeni, S. (2016) “Tribological development of TiCN coatings by adjusting the flowing rate of reactive gases”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 90, 45-53.
- Tkadletz, M., Schalk, N., Daniel, R., Keckes, J., Czettel, C. and Mitterer, C., (2016) “Advanced characterization methods for wear resistant hard coatings: A review on recent progress”, *Surface and Coatings Technology*, 285, 31-46.
- Thompson, F.C., Kustas, F. M. and Crawford, G. A. (2019) “Influence of hexamethyldisilazane vapor on the structure and mechanical properties of TiC-based coatings”, *Surface and Coatings Technology*, 374, 264-275.
- Thornton, J. A. (1988) “Structure-Zone Models of Thin Films”, *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)*, 0821.
- Townsend, P.D., Kelly, J.C. and Hartley, N.E.W. (1976) “Ion Implantation, sputtering and their applications”, *Academic Press*, London.

- Valleti, K., Subrahmanyam, A. and Joshi, S. V. (2008) “Growth of nano crystalline near a phase Tantalum thin films at room temperature using cylindrical magnetron cathode”, *Surface and Coatings Technology*, 202 (14), 3325-3331.
- Wang, Q., Zhou, F., Zhou, Z., Li, L.K.-Y. and Yan, J. (2014) “Electrochemical performance of TiCN coatings with low carbon concentration in simulated body fluid”, *Surface and Coatings Technology*, 253, 199-204.
- Wang, Q., Zhou, F., Gao, S., Zhou, Z., Li, L.K.-Y. and Yan, J. (2015) “Effect of counterparts on the tribological properties of TiCN coatings with low carbon concentration in water lubrication”, *Wear*, 328-329, 356-362.
- Ward, L.P., Pilkington, A. and Dowey, S.J. (2016) “Corrosion studies on surface treated TiAlN and AlCrN coatings in 3.5% NaCl”, *Processor Corrosion and Prevention Conference 2016 (CAP16)*, Auckland, NZ, 13-6, 090, 1-11.
- Ward, L.P., Purushotham, K.P. and Manory, R.R. (2019) “MEVVA ion implantation of TiCN coatings; structural and tribological properties”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 449, 40-48.
- Window, B. and Savvides, N. (1986) “Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources”, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 4 (2), 196-202.
- Window, B. and Savvides, N. (1986) “Unbalanced DC magnetrons as sources of high ion fluxes”, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 4 (2), 453-456.
- Wu, J., Wa, B.H., Ma, D.L., Xie, D., Wu, Y.P., Chen, C.Z., Li, Y.T., Sun, H., Huang, N. and Leng, Y.X. (2017) “Effects of magnetic field strength and deposition pressure on the properties of TiN films produced by high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS)”, *Surface and Coatings Technology*, 315, 258-267.
- Yang, Q., Zhao, L.R., Patnaik, P.C. and Zeng, X.T. (2006) “Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron sputtering”, *Wear*, 261, 119-125.
- Zeng, Y., Qiu, Y., Mao, X., Tan, S., Tan, Z., Zhang, X., Chen, J. and Jiang, J. (2015) “Super hard TiAlCN coatings prepared by radio frequency magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, 584, 283-288.
- Zergioti, I., Hatziapostolou, A., Hontzopoulos, E., Zervaki, A. and Haidemenopoulos, G.N. (1995) “Pyrolytic laser-based chemical vapour deposition of TiC coatings”, *Thin Solid Films*, 271 (1-2), 96-100.
- Zehnder, T. and Patscheider, J. (2000) “Nanocomposite TiC/a-C:H hard coatings deposited by reactive PVD”, *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 138-144.
- Zehnder, T., Schwaller, P., Munnik, F., Mikhailov, S. and Patscheider, J. (2004) “Nanostructural and mechanical properties of nanocomposite nc-TiC/a-C:H films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering”, *Journal of Applied Physics*, 95, 4327.

- Zhang, S., Bui, X.L., Jiang, J. and Li, X. (2005) “Microstructure and tribological properties of magnetron sputtered nc-TiC/a-C nanocomposite”, *Surface and Coatings Technology*, 198, 206-211.
- Zhang, X., Jiang, J., Yuqiao, Z., Lin, J., Wang, F. and Moore, J.J. (2008) “Effect of carbon on TiAlCN coatings deposited by reactive magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, 203, 594-597.
- Zhang, X., Qiu, Y., Tan, Z., Lin, J., Xu, A., Zeng, Y., Moore, J. J. and Jiang, J. (2014) “Effect of Al content on structure and properties of TiAlCN coatings prepared by magnetron sputtering”, *Journal of Alloys and Compounds*, 617, 81-85.
- Zhang, F., He, J., Chen, K., Qin Y., Li, C. and Yin, F.(2018) “Microstructure evolution and mechanical properties of TiCN-Cr nano/micro composite coatings prepared by reactive plasma spraying”, *Applied Surface Science*, 427, 905-914.
- Zhang, F., Li, C., Yan, S., He, J., Liu, B. and Yin, F. (2019) “Microstructure and tribological properties of plasma sprayed TiCN-Mo based composite coatings”, *Applied Surface Science*, 464, 88-98.
- Zhang, S. and Zhu, W. (1993) “TiN coating of tool steels: a review”, *Journal of Materials Processing Technology*, 39, 165-177.
- Zheng, Y., Wang, S., You, M., Tan, H. and Xiong, W. (2005) “Fabrication of nanocomposite Ti (C, N)-based cermet by spark plasma sintering”, *Materials Chemistry and Physics*, 92 (1), 64-70.
- Zia, A.W., Zhou, Z. and Li, L. K.-Y. (2019) “Structural, mechanical and tribological characteristics of diamond-like carbon coatings”, *Nanomaterials Based Coatings: Fundamentals And Applications*, eds. P.N. Tri, S. Rtimi, C.M. Ouellet-Plamondon, *Elsevier*, 181.



EKLER

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

Çavlan, S., Baran, Ö., Keleş, A. ve Efeoğlu, İ. “TiCN Kaplamaların Yapısal ve Mekanik Özelliklerine Ta'nın Etkisi”, *5. Uluslararası Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Kongresi*, İstanbul, TÜRKİYE, 21-22 Aralık 2019, 917-924.



ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Erzincan'da doğdu. İlk ve ortaokul eğitimini bitirdikten sonra, 2010 senesinde Erzincan Atatürk Lisesinden ikincilik ile mezun oldu. 2011 yılında Balıkesir Üniversitesi veterinerlik bölümünü kazandı ancak eğitimini devam ettirmedi. 2012 yılında girdiği Erzincan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği bölümünden 2017 senesinde mezun oldu ve aynı yıl Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana bilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

