



**INCONEL ÜZERİNE KAPLANMIŞ  
CrYAIN VE CrYN KAPLAMALARIN  
YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYON  
DİRENCİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Fatih SERT**

**Yüksek Lisans Tezi  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı  
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı  
Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
2019**

**Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İNCONEL ÜZERİNE KAPLANMIŞ CrYAIN VE CrYN  
KAPLAMALARIN YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYON  
DİRENCİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Fatih SERT**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı**

**ERZURUM  
2019**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

INCONEL ÜZERİNE KAPLANMIŞ CrYAIN VE CrYN KAPLAMALARIN  
YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYON DİRENCİNİN ARAŞTIRILMASI

Prof. Dr. İhsan EFEÖĞLU danışmanlığında, Fatih SERT tarafından hazırlanan bu çalışma, 18/11/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı – Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / ~~oy~~ çokluğu (3./2)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İhsan EFEÖĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yaşar TOTİK

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hikmet ÇİÇEK

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 21/11/2019 tarih ve 45/11 nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Mehmet KARAKAN**  
Enstitü Müdürü

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

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### INCONEL ÜZERİNE KAPLANMIŞ CrYAIN VE CrYN KAPLAMALARIN YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYON DİRENCİNİN ARAŞTIRILMASI

Fatih SERT

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı  
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Süperalaşım; gaz türbinleri, fırınlar, roket tahrik sistemleri vb. yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren uygulamalarda son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Genel itibariyle süperalaşımın talaşlı işlenebilirlik özellikleri her ne kadar zor olsa da sahip olduğu yüksek ısı direnci, aşınma dayanımı ve sertlik özellikleri bilhassa yüksek sıcaklık uygulamalarında bu tür malzemelerin yaygın kullanımına yol açmıştır. Bu çalışmada, taban malzemesi olarak nikel esaslı süperalaşım grubundan Inconel 600 kodlu malzeme seçilmiştir. Bu malzemenin halihazırda tatminkar olan yüksek sıcaklık dayanım verilerini daha da geliştirmeye yönelik yapılan bu çalışmada malzeme yüzeyine ince film kaplaması yapılarak istenilen sonuçlara ulaşılması hedeflenmiştir. Kaplama tekniği olarak fiziksel buhar biriktirme yöntemi ve bu yöntemin bir uygulama şekli olan kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma tekniği (CFUBMS) kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık ve aşındırıcı etkilere dayanıklı ikili CrN ince kaplamaların mevcuttaki işlevsel özellikleri göz önünde bulundurularak bu kaplama yapısına Al ve Y elementlerinin dâhil edildiği CrYAIN/CrYN (Run 1) ve CrYN/CrN (Run 2) gradyan (geçişli)-kompozit yapılı ince film kaplamaların mevcut yüksek oksidasyon dayanım verilerini ne kadar iyileştirebildiği ayrı ayrı araştırılmıştır. Bu amaçla, 20 adet taban malzeme eşit sayıda iki gruba ayrılarak üç farklı zaman ve sıcaklık parametrelerinde işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen numunelerden ısı işleme tabi tutulmamış olanlarda mikrosertlik ölçümleri kıyaslanmıştır. Kaplamanın yapısal özelliklerinin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilirken kaplama yapısındaki elementel kompozisyonun tespitinde enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılmış ve kaplamadaki faz yapılarının tespiti için X-ışını kırınımı (XRD) analizi kullanılmıştır. Yapılan deneylerden elde edilen veriler sonucunda Run 1 kaplama yapısındaki ilave Al'nin, Run 2'ye kıyasla yüksek sıcaklık oksidasyonunu sınırladığı ve sıcaklık limitlerini arttırdığı görülmüştür.

2019, 59 sayfa

**Anahtar kelimeler:** Süperalaşım, PVD, CFUBMS, İnce film kaplama, Oksidasyon

## **ABSTRACT**

MS Thesis

### **THE INVESTIGATION OF HIGH TEMPERATURE OXIDATION RESISTANCE OF INCONEL BASED CrYAlN AND CrYN COATINGS**

Fatih SERT

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Mechanical Engineering  
Construction and Manufacturing

Supervisor: Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

Superalloys have been widely used in gas turbines, ovens, rocket propulsion systems and similar applications requiring high temperature resistance in recent years. In general, although the machinability properties of superalloys are difficult, their high thermal resistance, abrasion resistance and hardness properties have led to widespread use of such materials, especially in high temperature applications. In this study, Inconel 600 material was chosen from the nickel based superalloys group as the base material. In this study which aims to increase the high temperature resistance of this material which is already satisfactory, it is aimed to obtain the desired results with thin film coating on the surface of the material. As the coating technique, physical vapor deposition and closed area unbalanced magnetic field sputtering technique (CFUBMS) is used as an application method. Considering the current functional properties of CrN thin coatings resistant to high temperatures and abrasive effects, when Al and Y elements were added to this coating structure, it was investigated separately how much oxidation resistance improved in CrYAlN/CrYN (Run 1) and CrYN/CrN (Run 2) graded-composite thin film coatings. For this purpose, 20 base materials were divided into two groups of equal number and treated at three different time and three different temperature parameters. Microhardness measurements of the samples which were not heat treated were compared. Characterization of the structural properties of the coating was carried out by scanning electron microscopy (SEM), energy distribution spectroscopy (EDS) was used to determine the elemental composition in the coating structure and X-ray diffraction (XRD) analysis was used to determine the phase structures of the coatings. As a result, it has been observed that the additional Al in the Run 1 coating structure limits high temperature oxidation and increases the temperature limits compared to Run 2.

**2019, 59 pages**

**Keywords:** Superalloys, PVD, CFUBMS, Thin film coating, Oxidation

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın ortaya konulmasında, yoğun mesaisi arasında değerli bilgilerini ve zamanını esirgemedен sabırla yardımcı olan kıymetli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel verilerin elde edilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Dr. Ayşenur KELEŞ'e, yüksek lisans öğrencisi arkadaşım Sayın Nuriye AKSAKALLI'ya ve doktora öğrencisi Sayın Gökhan GÜLTEN'e ve bölüm personeline şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında manevi desteğini esirgemeyen eşim Şeyma SERT'e de teşekkürü bir borç bilirim.

**Fatih SERT**

**Kasım, 2019**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Malzeme ve Yüzey Tanımı.....	3
2.2. İnce Film Kaplamalar.....	8
2.3. Film Özelliklerini Etkileyen Faktörler.....	9
2.4. İnce Film Biriktirme Teknikleri.....	10
2.5. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD).....	12
2.6. Sıçratmaya Dayalı Teknikler.....	15
2.6.1. DC diyot sıçratma tekniği.....	16
2.6.2. DC triyot sıçratma tekniği.....	17
2.6.3. Yüksek frekanslı sıçratma tekniği.....	17
2.6.4. Manyetik alanda sıçratma teknikleri.....	18
2.6.4.a. Konvansiyonel dengeli manyetik alanda sıçratma.....	19
2.6.4.b. Dengesiz manyetik alanda sıçratma.....	20
2.6.4.c. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma.....	21
2.6.4.d. Darbeli manyetik alanda sıçratma.....	21
2.6.4.e. Yüksek güçlü darbeli manyetik alanda sıçratma.....	22
2.6.5. İnce film çeşitleri.....	23
2.6.6. CrN ince filmler.....	24
2.6.7. CrAlN ince filmler.....	25
2.6.8. CrAlYN ince filmler.....	26
2.6.9. Çok tabakalı ince filmler.....	29
2.6.10. Gradyan-kompozit yapıllı ince filmler.....	29

<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>31</b>
3.1. Taban Malzemesi Olarak Inconel.....	31
3.2. Numunelerin Kaplamaya Hazırlanması .....	33
3.3. Kaplama İşlemi.....	34
3.4. Mikro Sertlik Ölçümleri .....	36
3.5. Isıl İşlemler .....	38
3.6. XRD Analizleri.....	39
3.7. SEM/EDS Analizleri .....	40
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>41</b>
4.1. Film Yapıları ve Kalınlıkları .....	41
4.2. EDS Analizleri Sonuçları .....	43
4.3. Mikro Sertlik Test Sonuçları .....	46
4.4. XRD Analizleri Sonuçları .....	48
4.5. Oksidasyon Sonuçları.....	53
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>54</b>
KAYNAKLAR .....	55
ÖZGEÇMİŞ .....	60



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

A	Akım Birimi, Amper
Å	Angstrom
°	Derece
<i>f</i>	Frekans
$\lambda$	Dalga boyu
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$\theta$	Kırınım Açısı
Ra	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü
Pa	Basınç Birimi, Pascal
V	Gerilim birimi, Volt

### Kısaltmalar

CFUBMS	Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma
CVD	Kimyasal Buhar Kaplama
DC	Doğru akım
EDS	Enerji Dağılım Spektrometresi
HiPIMS	Yüksek Güç Darbeli Manyetik Alanda Sıçratma
XRD	X-Işını Kırınım Ölçer
PVD	Fiziksel Buhar Kaplama
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kaplaması yapılacak malzemenin fiziksel durumuna göre yüzey kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması .....	8
Şekil 2.2. Endüstride yer alan çeşitli PVD ve CVD uygulamalarına dair örnekler .....	12
Şekil 2.3. Termal buharlaştırma teknikleri temel prensipleri .....	14
Şekil 2.4. Sıçratmanın temel prensibinin gösterimi .....	15
Şekil 2.5. Diyot sıçratma sisteminin şematik gösterimi .....	16
Şekil 2.6. Triyot sıçratma sisteminin şematik gösterimi .....	17
Şekil 2.7. RF sıçratma sisteminin şematik gösterimi .....	18
Şekil 2.8. Konvansiyonel dengeli manyetik alanda sıçratma tekniği temel prensibi .....	19
Şekil 2.9. Dengesiz manyetik alanda sıçratmanın prensip gösterimi .....	20
Şekil 2.10. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma tekniğinin şematik gösterimi .....	21
Şekil 2.11. Farklı amaçlara göre çeşitlilik gösteren kaplama yapıları .....	23
Şekil 2.12. 900°C'de 2 saatlik oksidasyondan sonra kaplamaların kesit morfolojileri .....	28
Şekil 3.1. 980°C'de döngüsel oksidasyon testlerinin sonuçları .....	33
Şekil 3.2. Optik mikroskoba ait bir görüntü .....	34
Şekil 3.3. İnce film kaplamaların yapıldığı PVD kaplama cihazı .....	35
Şekil 3.4. PLASMAG-550 sisteminde hedef malzeme konfigürasyonu .....	35
Şekil 3.5. Buehler Micromet 2001 mikrosertlik ölçüm cihazı .....	37
Şekil 3.6. Knoop mikro sertlik ölçümüne ait şematik gösterim .....	38
Şekil 3.7. Isıl işlem fırını .....	38
Şekil 3.8. XRD (X Işını Kırınım Ölçer) cihazından bir görüntü .....	40
Şekil 3.9. DAYTAM laboratuvarlarına ait SEM/EDS cihazı .....	40
Şekil 4.1. Run 1 (CrYAIN/CrYN) gradyan-kompozit yapıları kaplamaya ait kesitin SEM görüntüleri .....	42
Şekil 4.2. Run 2 (CrYN/CrY) gradyan-kompozit yapıları kaplamaya ait kesitin SEM görüntüleri .....	42

<b>Şekil 4.3.</b> Run 1 (CrYAlN/CrYN) gradyan-kompozit yapılı kaplamada değişen şartlara göre elementel dağılım grafiği .....	44
<b>Şekil 4.4.</b> Run 2 (CrYN/CrY) gradyan-kompozit yapılı kaplamada değişen şartlara göre elementel dağılım grafiği .....	45
<b>Şekil 4.5.</b> Inconel 600, Run 1 ve Run 2'ye ait XRD grafikleri.....	48
<b>Şekil 4.6.</b> 400°C ve 750°C sıcaklıkta 15, 30 ve 60 dk bekletilmiş Run 1 kaplamalara ait XRD grafikleri .....	50
<b>Şekil 4.7.</b> 1050°C sıcaklıkta 15, 30 ve 60 dk bekletilmiş Run 1 ve 400 °C sıcaklıkta 15,30 ve 60 dk bekletilmiş Run 2 kaplamalara ait XRD grafikleri .....	51
<b>Şekil 4.8.</b> 750°C ve 1050°C sıcaklıkta 15, 30 ve 60 dk bekletilmiş Run 2 kaplamalara ait XRD grafikleri .....	52

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> Günümüzde kullanılan temel sıçratma teknikleri .....	16
<b>Çizelge 3.1.</b> Ağırlık (%wt.) bazında INCONEL 600 malzemenin kimyasal bileşimi .....	31
<b>Çizelge 3.2.</b> Inconel 600 malzemenin bazı fiziksel sabit değerleri.....	32
<b>Çizelge 3.3.</b> Kaplama parametreleri.....	35
<b>Çizelge 3.4.</b> XRD uygulanan numunelere ait liste.....	39
<b>Çizelge 4.1.</b> CrYAlN/CrYN gradyan-kompozit yapıli ince film kaplamaların EDS analizleri .....	44
<b>Çizelge 4.2.</b> CrYN/CrY gradyan-kompozit yapıli ince film kaplamaların EDS analizleri .....	45

## 1. GİRİŞ

Günümüz endüstrisinde gelişen teknolojinin ve artan enerji ihtiyacının bir sonucu olarak yüksek sıcaklık uygulamalarına uyum sağlayabilecek malzeme arayışı giderek önem kazanmıştır. Bilinen konvansiyonel malzemelerde, özellikle yüksek sıcaklıklarda zayıflayan mekanik ve tribolojik davranışları iyileştirmek üzere yapılan çalışmalar sonucunda, malzemeyi tümüyle değiştirmek yerine söz konusu malzemenin çalışma ortamı ile irtibatta olan dış yapısında oluşturulan modifikasyonların beklenen gelişmeleri büyük oranda karşıladığı görülmüştür.

CrN, TiN ve TiCrN gibi geçiş metali nitrürleri, yüksek talaş kaldırma hızlı kesici takımlarda ve yüksek aşındırıcı etkiye sahip ekstrüzyon kalıplarında aşınmaya dayanıklı, sert kaplamalar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Yüksek talaş kaldırma uygulamalarında kullanılan bu kaplamaların dâhi, yüksek sıcaklık etkisi sonucu ortaya çıkan oksidasyona maruz kalmaları kaçınılmazdır. Bu sebeple, kaplamaların oksidasyon özellikleri bu tür uygulamaların işlevsel ve uzun ömürlü olması açısından büyük önem arz etmektedir. Bu film uygulamalarından CrN kaplamanın oksidasyon sınırının yaklaşık olarak 750°C olduğu bilinmektedir (Navinsek *et al.* 1995).

Tez çalışması kapsamında taban malzemesi olarak seçilmiş olan Inconel 600 süperalaşım malzeme, yüksek Ni içeriği ile oksitleyici gaz türbini, fırınlar vb. ortam koşullarında çalışan parçalarda son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Inconelin tatmin edici sayılabilecek bu özelliğinin daha da yükseltilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada, söz konusu süperalaşımın hali hazırda 900°C'leri bulan yüksek oksidasyon direncinde, CrN kaplamalara alternatif olarak CrYAlN/CrYN ve CrYN/CrY çok katmanlı ince film kaplamalarının kullanımının oksidasyon karakteristiğini ne kadar iyileştirdiği test edilerek ortaya çıkan yapısal ve termal özellikler incelenmiştir.

CrN film yapısında ilave Y ve Al elementinin kullanımındaki temel sebep, ileri bölümlerde daha detaylı açıklanmış olan iyileştirilmiş mekanik özellikler ve yüksek

sıcaklık oksidasyon direnci gibi karakteristik özelliklere ulaşılmasıdır. Nitekim, Refrakter metal esaslı alaşımlar, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımından dolayı büyük öneme sahiptir. Krom ise bu noktada, yaklaşık 1900°C'lik yüksek ergime noktası, iyi oksidasyon direnci, düşük yoğunluğu ve çoğu süper alaşımın 2 ile 4 katına varan yüksek termal iletkenliklerinden dolayı dikkate değer bir elementtir (Gu *et al.* 2004).

Refrakter özellikteki metal bazlı alaşımlara, alaşım yapısındaki artık oksijeni absorbe ederek sünekliği ve dispersiyon (dağılım) sertleştirici oksitler oluşturarak sürünme direncini arttırdığı için nadir toprak elementleri eklendiği bilinmektedir. Bu bağlamda, periyodik tabloda lantanitler grubundaki itriyum; yumuşak, işlenmesi kolay ve yüksek sıcaklıklarda reaktif özellikler gösteren bir element olarak öne çıkmaktadır (Chan *et al.* 2009). Bunun yanında, elementel haldeki Al'nin yüksek sıcaklıklarda kaplamayı havadaki serbest oksijenin difüzyonuna karşı etkili bir biçimde koruduğu kanıtlanmış bir gerçektir.

Tüm bu veriler ışığında, taban malzemelere tatbik edilen Run 1 ve Run 2 kaplama türleri üzerinde incelemeler yapılırken, 3 farklı sıcaklık ve 3 farklı zaman parametresi kullanılmış ve oksidasyona maruz kalan kaplamaların yapısında oluşan faz yapıları ve elementel kompozisyonu araştırılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Malzeme ve Yüzey Tanımı

Madde; kendine has kütlesi ve hacmi ile evrende yer kaplayan ve eylemsizliği olan her Őeye verilen genel bir isimdir ve her maddenin kendi yapısı dışında etkileŐim içerisinde bulunduğu bir dış ortam mevcuttur. İŐte maddeyi bu dış ortamdan fiziksel olarak ayıran sınır tabaka yüzey olarak tanımlanabilir.

Yüzey, maddenin çevresiyle olan tüm etkileŐimlerinin gerçekleŐtiđi yerdir. Dolayısıyla maddenin kütle (bulk) yapısının sınırı olarak nitelendirebileceğimiz yüzeyin özellikleri, maddenin çevresiyle olan çoğu kimyasal, mekanik ve tribolojik etkileŐimlerinin ana belirleyicisi olmaktadır.

Günümüz endüstri çağında yüzeyin bu özelliklerini deneysel veriler ışığında derinlemesine keŐfeden bilim insanları, işleme konu olan malzemenin bütün olarak iyileŐtirilmesinden ziyade, taban malzemenin ve iyileştirilmiş yüzeyin sahip oldukları üstün avantajları bir araya getirerek daha ekonomik ve kolay çözümler bulma arayıŐlarına giriŐmiŐlerdir (Ürgen 1997).

Söz konusu malzemeler sanayinin temelini oluşturan metalik malzemeler olunca, bu konuda özellikle sanayi devriminden sonra çok sayıda bilimsel çalıŐmaya yer verilmiŐ ve büyük mesafeler kat edilmiştir.

Başka tür malzemelerle dinamik bir biçimde mekanik veya tribolojik etkileŐime girmeyen metalik malzemeler için yüzey iyileŐtirme ve koruma işlemlerine verilebilecek en temel örneklerden biri malzeme yüzeyinin boyanmasıdır. Boyama, metalik malzemelerde istenmeyen korozyonu önlemekte diğer yüzey kaplamalarına kıyasla daha ucuz bir uygulamadır ve oldukça kolay bir Şekilde yinelenabilmektedir (Gabe 1978).

Korozyon direncini arttırmak için yüzey işlemlerinin kullanımı, genellikle malzemenin mekanik özelliklerini etkilemeyen, sadece belli bir dezavantajlı durumu ortadan kaldırmaya yarayan spesifik bir yöntemdir. Bu duruma örnek olarak; deniz korozyonuna dayanıklılık için 70/30 ve 60/40 Cu/Zn alaşımına (denizcilik pirinç malzemesi) %1 Sn ilave edilmesi, düşük ve orta karbonlu yapı çeliklerine az miktarda Cu ve Cr eklenmesi, dengeli bir pas filminin oluşmasına sebep olarak, korozyon ürünlerinin malzemenin kendisini koruyan bir forma girmesini sağlar. Bu yöntemler alaşımın mekanik özelliklerini etkilemeden korozyon direncini arttırmanın ucuz bir yöntemini temsil ederken paslanmaz çelik üretimi nispeten daha pahalı bir yöntemdir ve mekanik özelliklerde de dikkate değer gelişmelere yol açar. Ancak gerekli olmadığı sürece ekonomik olmayan bu yola girmeye gerek yoktur (Gabe 1978).

Yukarıda bahsi geçen temel yüzey işlemlerine ek olarak, endüstride kendini ispatlamış çok sayıda yöntem geliştirilmiş ve yüzey mühendisliği disiplininin konusu olmuştur.

Yüzey mühendisliği teknolojileri dört ana gruba ayrılır:

### *1. Termal Yüzey İşlemleri*

Metalik malzemelerde; ısı etkisiyle, yüzeyin kimyasal bileşimini değiştirmeden, mekanik özelliklerini değiştirmeye yönelik uygulamalardır. Endüstride krank muyluları ve dişli çark vb. sistemlerde sıklıkla kullanılan bu teknikte malzeme yüzeyi sert çekirdek ise nispeten daha yumuşaktır. Aşınma direncinin yüksek olması istenilen durumlarda bu uygulama sayesinde malzeme yüzeyinde sert bir yapı elde edilirken, iç kısımda da dinamik çalışmalara uygun, kırılma tokluğu yüksek bir yapı elde edilebilir. Alevle sertleştirme ve indüksiyonla sertleştirme en çok kullanılan termal yüzey işlem uygulamaları arasındadır (Budynas and Nisbett 2011).



## *2. Termokimyasal Yüzey İşlemleri*

Termokimyasal işlemler; malzeme yüzeyinin kimyası ve mikro yapısını değiştirmek, mekanik özelliklerini iyileştirmek için, metal ve metal olmayan atomların termal difüzyon yoluyla malzeme yüzeyine dâhil edilmesi prensibidir (Czerwinski 2012).

Termokimyasal yüzey işlemleri metalik olmayan bor, azot ve karbon gibi atomların ısı etkisiyle taban malzemeye difüzyonu esasına dayanır. Bu metotla sertleştirilmiş yüzey tabakası diğer uygulamalara göre daha kalındır. Ancak bu metotta işlemler yüksek sıcaklıklar altında gerçekleştiğinden tane büyümesinin önü açılmaktadır. Tane büyümesi sonucunda ise mekanik özelliklerde düşüşler meydana gelmektedir.

Bunun yanında termokimyasal işlemler sırasında ortam atmosferindeki hidrojen yoğunluğu da malzemenin mekanik özelliklerinin olumsuz etkileyen bir faktördür. Bundan dolayı proses parametrelerine ayrıca dikkat etmek gerekir (Boyer 1994; Gökdemir 2005).

Nitrüleme, karbürleme, oksidasyon işlemleri veya bunların kombinasyonları, malzemenin yüzey özelliklerini iyileştirmeyi amaçlayan en popüler işlemlerdir (Zhecheva 2005).

## *3. Yüzey Kaplamalar*

Kaplama işlemi, difüzyon etkisi oluşturmada bir ya da daha fazla malzemenin ince katmanlar halinde taban malzeme yüzeyinde biriktirilmesi olarak tanımlanabilir (Pfeifer 2009). Metal yüzeylere korozyonu önleme amacıyla uygulanan boyama işlemi, malzeme yüzeyinin organik bir madde ile kaplanmasına örnek olabileceği gibi, temasta bulunduğu malzemelere yapışmasının engellenmesi istenen metal yüzeylerinin Teflon<sup>TM</sup> ile kaplanması da iyi bilinen bir kaplama örneğidir (Keleşoğlu 2011). Koruyucu yüzeyler; organik boya uygulamalarıyla sağlanabildiği gibi, birbiri ile temas halinde sistem elemanlarının bulunduğu, mekanik ve termal etkilerin söz konusu olduğu abraziv

özelliğindeki daha kompleks uygulamalar için inorganik ve metalik kaplama teknikleri de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bunlar arasında; metalik olan ya da olmayan malzemelerin yüzeyinde elektrokimyasal yöntemlerle metalik bir film tabakasının oluşturulduğu elektrolitik metal kaplamalar, günlük hayatımızda birçok üründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Öyle ki, değerli metal (altın, gümüş vb.) kaplamalı saatler, gözlükler vb. aksesuarlarda kullanıldığı gibi, çelik taban malzemenin atmosferik korozyona karşı göstermiş olduğu direnci önemli ölçüde arttıran sıcak daldırma metodu ile çinko kaplama ve krom kaplama işlemleri de bilinen önemli uygulama alanları arasındadır.

Endüstride yaygın olarak kullanılan bir başka metot ise termal sprey uygulamalarıdır. Bu yöntemde yanıcı gaz, plazma ya da elektrik arkı ile oluşan yüksek sıcaklık etkisiyle ergitilen metalik ya da metalik olmayan kaplama malzemesi partikülleri, kaplama tabancası dâhilindeki basınçlı hava etkisiyle taban malzeme yüzeyinde biriktirilir (Minisker 2009). Bu yöntemle malzemede korozyon, aşınma, iletkenlik ve yüksek sıcaklık oksidasyon direnci özellikleri pozitif yönde değiştirilerek parça ve sistem ömründe uzamanın yolu açılır. Çevre dostu bir uygulama olması ve robotik uygulamalarda kalitenin tekrarlanabilir olması bu tekniğin öne çıkmasında büyük rol oynamaktadır. Ancak, bu teknikte optimum sonuçları alabilmek için sistemin kullandığı yüksek sıcaklıklara dayanıklı yüksek ergime noktasına sahip kaplama malzemeleri kullanılması, düşük ergime noktasına sahip malzeme türleri için kullanılabilirliği kısıtlamaktadır. Bunların yanında düşük termal iletkenlik, yüksek oksitlenme direnci ve yüksek ısıl genleşme katsayısı da kaplama malzemelerinden istenen diğer özelliklerdir (Cao *et al.* 2004).

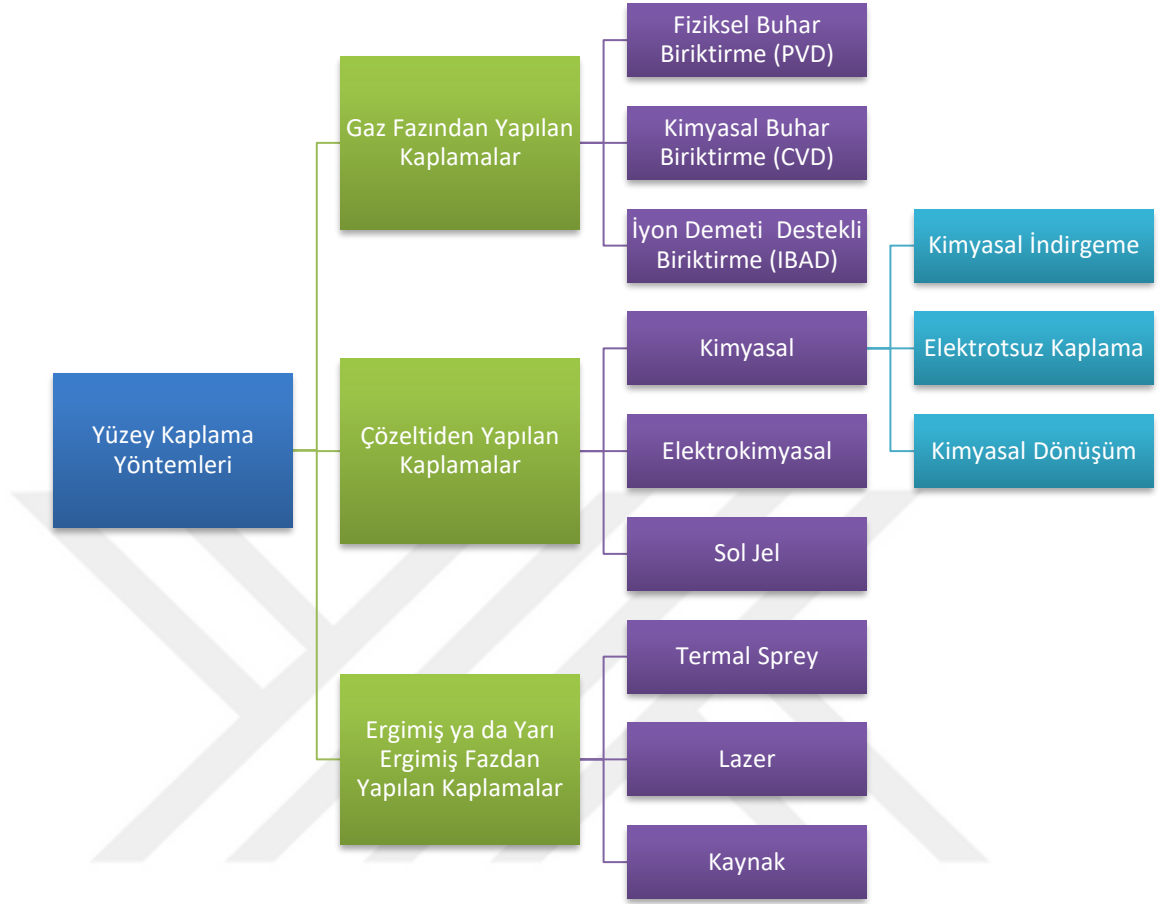
Yüzey kaplama tekniklerine ait Şekil 2.1'deki tabloda yer alan, gaz fazında kaplama malzemelerinin kullanıldığı PVD, CVD gibi tekniklerde ise öne çıkan başlıca avantajlar ve geniş uygulama örnekleri sonraki bölümlerde detaylı olarak açıklanmaktadır.

#### 4. Dupleks Yüzey İşlemleri

Bahsi geçen yüzey işlemlerine ek olarak, PVD tekniğinin tek başına hedeflenen nitelikleri sağlayamadığı durumlarda termokimyasal işlemler ve kaplama işlemlerinin kombinasyonundan oluşan ve dupleks yüzey işlemleri olarak adlandırılan ve nispeten yeni olan teknik birçok alanda kendine geniş yer bulmuştur (Rie and Broszeit 1995). Dupleks yüzey işlemlerinde amaç, taban malzemede yük taşıma kapasitesini arttırmak ve malzemenin korozyon ve aşınma özelliklerinde gelişme sağlamaktır (Yasumaru *et al.* 1993).

Dupleks yüzey işlem prosesinde, imalatta yaygın bir şekilde kullanılan az alaşımlı çelikler önce yük taşıma kapasitelerini arttırmak için plazma ile nitrürasyona tabi tutulur, ardından ince seramik film kaplama işlemi gerçekleştirilir. Böylece, taban malzeme yüzeyinde sertlik ve yük taşıma kapasitesi arttırılırken, uygulanan kaplama sayesinde de aşınma ve korozyona dayanım özelliklerinde belirgin artışlar sağlanmış olur. Dupleks yüzey işlemleri ön nitrürasyon işlemi sayesinde daha geniş bir taban malzeme aralığına hizmet etmektedir (Alsaran vd 2003).

Taban malzeme yüzeyinin kaplanması ile, malzemede korozyon dayanımının artırılması, aşınma ve sürtünme gibi tribolojik davranışlarda iyileşme, yüzey sertlik ve dayanımında artış vb. birçok fayda sağlanabileceği gibi görünüm olarak da daha dekoratif bir sonuca ulaşılabilir.



**Şekil 2.1.** Kaplaması yapılacak malzemenin fiziksel durumuna göre yüzeY kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması (Matthews and Holmberg 1994)

## 2.2. İnce Film Kaplamalar

Yüzyıllar önce altın, gümüş, platin, cıva ve bakır gibi soy metallerin ince filmlerinin seramik ve camdan yapılmış objelerin üzerine kaplanmasıyla başlayan bu teknik, 1940'lı yıllardan sonra birçok bilim insanının ilgi alanı olan yarı iletken teknolojisi üzerine önemli bir gelişime uğramıştır (Baz ve Esen 2008).

Genel olarak 'ince film' terimi, kalınlığı 1 nm ile yaklaşık 10  $\mu\text{m}$  arasında değişen film kalınlıklarını ifade etmede kullanılır. İnce filmlerin ilk uygulamaları dekoratif alanda yapılmasına rağmen, son yüzyılda özellikle optik, mikro elektronik, veri depolama,

sensör teknolojisi ve yüzey koruma gibi alanlarda öne çıkan avantajlarının fark edilmesiyle birlikte biriktirme teknikleri üzerinde büyük gelişmeler sağlandı.

Bu bağlamda yapılan ince filmler amacına uygun olarak metallere, inorganik ya da bileşiklerden veya biyolojik moleküllerden yapılabilir (Birkholz 2006).

İnce filmler; optik, elektrik, mekanik, termal, manyetik ve kimyasal alanlarda çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. İnce film uygulamalarıyla birden fazla özellik aynı anda elde edilebilir. Örneğin, otomotiv sanayinde plastik parçalarda kullanılan Cr kaplamalar sertlik, metalik parlaklık ve ultraviyole ışığa karşı koruma sağlarlar. Plastik parçalara uygulanan bu tür Cr kaplama işlemleri, işlevsellik açısından gerekli özellikleri kazandırırken aynı zamanda maliyet ve ağırlıkta önemli tasarruf sağlarlar. Bunun dışında, kesici takımlardaki TiN ‘titanyum nitrit’ kaplamalar takıma sertlik ve düşük sürtünme özellikleri kazandırmanın yanında iş parçası ile takımın birbirine aşınmalarına engel olan kimyasal bir bariyer ortaya koyar. Ayrıca dekoratif uygulamalar için canlı, altın renginde bir görünüm sunarlar. TiN’nin kesici takımlardaki bu tip ince film uygulamalarında taban malzemeden istenen ancak ulaşılamayan yüksek mukavemet ve yüksek tokluk değerlerine de erişmek mümkün hale gelir (Smith 1995).

### **2.3. Film Özelliklerini Etkileyen Faktörler**

Biriktirilmiş ince filmler taban malzemeyle kıyaslandığında genellikle kendine has, taban malzeme bulunmayan benzersiz özelliklere sahiptirler. Film biriktirme ve film özellikleri üzerine birçok kitap ve makale bulunmasına rağmen, bu kitaplar genellikle taban malzeme yüzeyinin önemi ve biriktirme koşullarının film özellikleri üzerindeki önemini vurgulanmamaktadır. Belirli bir malzeme üzerinde atomik biriktirme işlemiyle oluşturulan bir filmin özellikleri, dört faktöre bağlıdır (Mattox 1998);

1. Taban malzemenin yüzey temizliği öncesi ve sonrası yüzey durumu ve yüzey modifikasyonu: Yüzey morfolojisi (pürüzlülük, kalıntılar, parçacık kirliliği), yüzey

kimyası (yüzey bileşimi, kirlenici maddeler), mekanik özellikler, yüzey kusurları, gaz çıkışları ve yüzeyin kararlılığı,

2. Biriktirme işleminin detayları ve sistem geometrisi : Yüzey sıcaklığı, birikme oranı, gaz kirliliği, eş zamanlı enerjik parçacık bombardımanı (akı, parçacık kütlesi, enerji),

3. Taban malzeme yüzeyindeki film büyütmenin detayları : Gelen atomların yoğunlaşması ve çekirdeklenmesi, arayüz oluşumu, arayüzey hataları oluşumu, büyüyen filme enerji girişi, filmin büyüme morfolojisi, gaz tutma, biriktirme ortamı ile reaksiyon (reaktif biriktirme işlemleri dâhil),

4. Biriktirme sonrası işlem ve reaksiyonlar : Film yüzeyinin çevre ile kimyasal reaksiyonu, korozyon, ara yüzey bozunması, yumuşak yüzeylerin parlatılması ve son kat kaplama gibi yüzey işlemleri.

#### **2.4. İnce Film Biriktirme Teknikleri**

İnce film biriktirme işlemleri buhar (plazma) fazında, sıvı fazda ve katı fazda biriktirme olarak üç ana başlık altında gerçekleştirilebilir. Katı fazda biriktirme işlemleri arasında mekanik aşındırma ve devitrifikasyon gibi yöntemler varken sıvı fazda biriktirme işlemlerinde sol-jel, elektrokimyasal ve kimyasal banyo içinde kaplama yöntemleri bulunmaktadır (Matthews and Holmberg 1994). Tez çalışmasında da kullanılan ve esas olarak üzerinde durulacak olan buhar (plazma) fazında biriktirme yöntemlerinde ise temel olarak iki yöntem göze çarpmaktadır. Bunlar; kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleridir.

Bu teknikler arasında endüstride uygulanan en eski yöntem kimyasal buhar biriktirme yöntemidir. Özellikle 1980'li yıllardan sonra çok hızlı bir gelişime uğrayan bu teknik, yarı iletken, opto elektronik, optik, kesici takımlar, refrakter lifler, filtreler gibi birçok endüstriyel ürün imalatında kendine geniş bir yer bulmuştur (Pierson 1999). Bir kimyasal tepkimenin sonucu olan CVD işleminde, buhar fazından taban malzemeye depolanan düzenli kristal yapıda özel bir kaplama malzemesi türü oluşturulur (Xiu-Tian 2010).

CVD yönteminin temel avantajları şunlardır:

- Sıçratma, buharlaşma ve diğer PVD işlemlerinde, taban malzemenin kompleks yapılı olması durumunda karşılaşılan kör noktaların kaplanması sorununa CVD işlemlerinde rastlanmaz. CVD'nin yüksek sıçratma gücü ile bu özellik birleşince taban malzemedeki derin girintiler, delikler veya karmaşık yapıdaki diğer üç boyutlu yapılanmalar nispeten kolay bir şekilde kaplanabilir. Örneğin, 1:10 en-boy oranında delikli yapılara sahip entegre devresi, CVD tungsten ile tamamen kaplanabilir.
- CVD işlemlerinin biriktirme oranı yüksektir ve kalın kaplamalar kolayca elde edilebilir. Bazı durumlarda PVD işlemlerinden daha ekonomik olabilir.
- CVD ekipmanları normalde çok yüksek vakum gerektirmez ve genellikle birçok işlem varyasyonuna uyarlanabilir. Bu esneklik biriktirme işlemi sırasında bileşimde birçok değişiklik yapılmasına izin verir (Pierson 1999).

CVD yönteminin önemli dezavantajları ise şunlardır:

- CVD işleminin genel olarak 600°C ve üzerindeki sıcaklıklarda yapılmasıdır ki bu sıcaklıklar çoğu taban malzemenin termal kararlılığını olumsuz etkileyen değerlerdir. Bu engel plazma destekli CVD (PECVD) ve metal organik CVD (MOCVD) tekniklerinin geliştirilmesi ile nispeten aşılmıştır.
- Genellikle tehlikeli ve zaman zaman aşırı toksik olan yüksek buhar basıncına sahip kimyasal öncüllere (başlangıç maddeleri) sahip olma gerekliliğidir. Kimyasal buhar biriktirme reaksiyonlarında oluşan yan ürünler de, toksik ve aşındırıcı etkiye sahiptir ve pahalı bir işlem olabilen, nötrleştirme işlemine tabi tutulması gerekir (Pierson 1999).
- CVD işleminde süreç kontrolü daha zordur. Tipik bir biriktirme odasında diğer yöntemlere oranla daha fazla akış serbestliğine sahip olan gazı kontrol etmek için tamamen güvenilir bir kontrol algoritması geliştirilmeden önce çok fazla tecrübe ve test gerektirir (Xiu-Tian 2010).

Endüstride yaygın olarak kullanılan CVD ve PVD kaplamalara ait birkaç görsel örnek Şekil 2.2'de verilmiştir.



Sert kaplamaların uygulandığı kesici takımlara örnekler (Nouval Comp.)



TiN kaplanmış bir diz implantı (Tecvac Ltd.)



Otomobil jant kaplama uygulaması (PVD Coatings)



Kaplama uygulanmış batarya örneği uygulaması (PVD Coatings)

**Şekil 2.2.** Endüstride yer alan çeşitli PVD ve CVD uygulamalarına dair örnekler

### 2.5. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme, bir vakum veya düşük basınçlı gaz (veya plazma) ortamında bulunan katı ya da ergitilen bir hedef malzemenin atom veya molekül formunda buharlaştırılmasıyla ya da sıçratılmasıyla taban malzeme üzerinde yapılan biriktirme işlemidir.

Tipik olarak PVD işlemleri, birkaç nanometre ile binlerce nanometre arasında kalınlıktaki filmleri depolamak için kullanılsa da çok katmanlı ya da çok kalın kaplamalar oluşturmak için de kullanılabilirler. Tipik bir PVD işleminde biriktirme oranı yaklaşık olarak saniyede 10–100 Å (1-10 nm) değerlerindedir (Mattox 2010).



Kimyasal buhar biriktirmeye kıyasla, fiziksel buhar biriktirme işlemi düşük biriktirme sıcaklıklarında gerçekleştirilebilir. PVD işleminde biriktirme sıcaklığı, 150°C-550°C aralığındadır, bu nedenle taban malzemede seçim aralığı geniştir. Hemen hemen her türlü takım çeliği, örneğin, sıcak iş takım çelikleri ve yüksek hız çelikler PVD işleminde taban malzeme olarak kullanılabilir ve düşük işlem sıcaklığı nedeniyle kaplama işleminden sonra ısı işlemi gerekmez. PVD ile, istenilen ince tane büyüklüğü, yoğun yapı ve gelişmiş aşınma özellikleri sergileyen çeşitli kompozit kaplamalar kolayca üretilebilir (Hornyak *et al.* 2008). Özellikle 1970'lerden itibaren, mikroelektronik üretiminin kilit unsuru olmuştur. Öyle ki, mikroişlemci yongaları gibi gelişmiş silikon entegre devrelerde (IC'ler) bulunan metal kontakların, bariyerlerin ve ara bağlantıların oluşturulmasında etkili bir şekilde kullanılmaktadır (Powell and Rossnagel 1999).

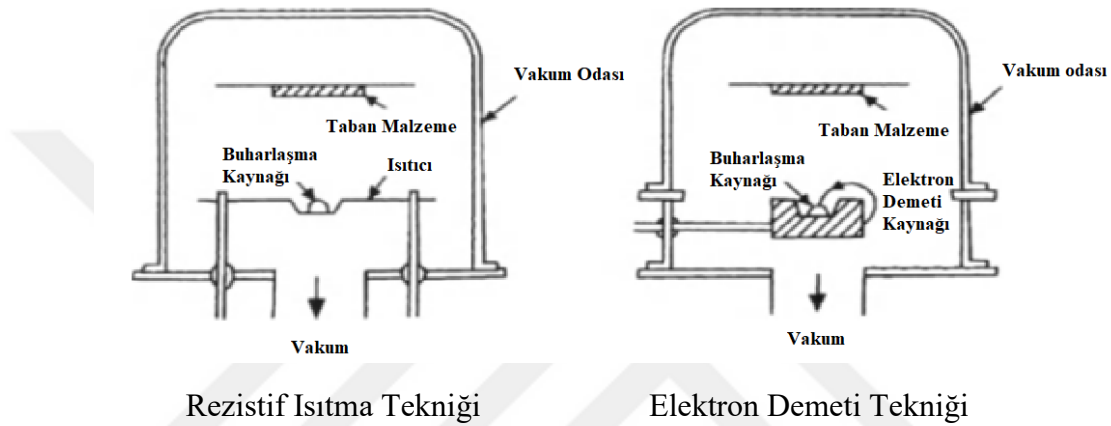
Bir vakum ortamında PVD yöntemi ile kaplama üretimi birkaç metotla yapılabilmektedir. Bunlar; temel olarak iki ana grupta incelenebilir:

- Hedef malzemenin buhar basıncı, ortam basıncından daha büyük olana kadar, malzemenin vakum ortamında ısıtıldığı termal buharlaştırma teknikleri ile,
- Yüksek enerjili iyonların katı yüzeye çarparak yüzeyden atomları koparması ile gerçekleşen, iyon sıçratma teknikleri ile (Swann 1988).

Termal buharlaştırma tekniğindeki temel işlem; genellikle metal bir maddenin, yüksek sıcaklıkta, ya sıvı halden buharlaştırılarak ya da katı halden süblimleştirilerek buhar haline dönüştürülmesidir. Böylece bir vakum ortamındaki taban malzeme üzerine atomik düzeyde malzeme akısı sağlanarak kaplama işlemi gerçekleştirilir (Ives 1994).

Bu teknikte,  $1 \times 10^{-6}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-4}$  Pa) veya daha düşük basınç altındaki bir vakum odasında hedef malzemenin buharlaştırılması ve buharlaşan parçacıkların taban malzeme üzerinde yoğunlaştırılması söz konusudur. Bu sebeple geleneksel olarak termal buharlaştırma işlemlerine 'vakum biriktirme' de denilir. Rezistif ısıtma tekniği termal buharlaştırma teknikleri arasında en çok kullanılanıdır. Daha çok ince filmlerin birikmesi için kullanılan bu teknikte hedef malzemeler, seramik kaplamalı veya kaplanmamış W,

Mo ve Ta gibi refrakter metallere yapılmış, dirençli ısıtılmış filamentler vasıtasıyla buharlaştırılmaktadır. Refrakter metallere buharlaştırılması işleminde ise elektron ışınları kullanılır, çünkü yüksek ergime noktasına sahip olan hedef malzemeler basit dirençli ısıtma ile buharlaştırılmaz. Her iki yonteme ait şematik gösterimler Şekil 2.3'deki gibidir (Wasa and Hayakawa 1992).



**Şekil 2.3.** Termal buharlaştırma teknikleri temel prensipleri (Wasa *et al.* 2004)

Önceki literatür çalışmalarında, bir vakum ortamında sıçratılan nötr atomların ortalama enerjisinin, termal yollarla buharlaşmış atomların enerjisinden çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Wasa *et al.* 2012). Genel olarak PVD tekniklerinde biriktirme esnasında ortaya çıkan gaz kirliliklerinin miktarını ve taban malzemesi yüzeyindeki gaz emilimi hızını azaltmak amacıyla, kaplama işleminin meydana geldiği işlem odalarının yüksek vakum ( $10^{-5}$ - $10^{-8}$  Torr) ya da çok yüksek vakum ( $\leq 10^{-9}$  Torr) altında tutulması gerekir (Oktay 2007).

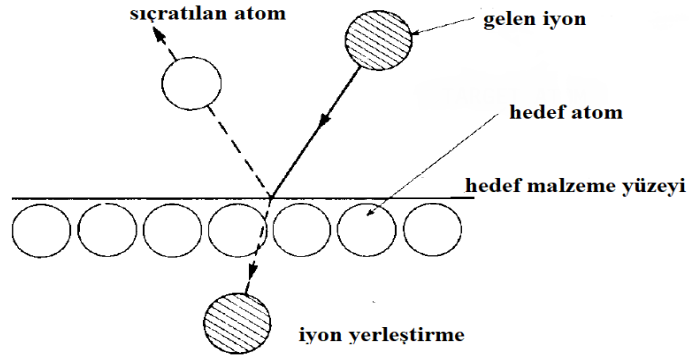
PVD başlığı altındaki iyon sıçratma tekniklerinde kullanılan bu yüksek vakum etkisinin yukarıda bahsedilen avantajlarından faydalanarak istenilen yapıdaki ince filmlerin oluşturulabilmesi için özellikle sıçratmaya dayalı teknikleri üzerinde çalışılmıştır.

## 2.6. Sıçratmaya Dayalı Teknikler

Sıçratma ilk defa 150 yıldan fazla bir süre önce Bunsen ve Grove tarafından bir gaz deşarj tüpünde gözlemlendi. Bu gözlemlerde bir katot elektrot söz konusu deşarj ile parçalandı. O günden bu yana sıçratmaya dair bu temel anlayış seviyesi gelişen ekipman teknolojisinin de etkisiyle gelişimini devam ettirmektedir (Wasa *et al.* 2004).

“Sputtering” olarak adlandırılan sıçratma tekniğinde vakum ortamındaki hedef malzeme enerjik parçacıklar tarafından ışınlanmaya maruz kalırsa yüzeyinde erozyonla aşınma meydana gelir ve yüzeyden kopan parçacıklar, kaplaması yapılmak istenen taban malzeme üzerine yönelirler. Hedef malzeme yüzeyinin bombardımanı işleminde kullanılan parçacıklar genelde asal gazların iyonlarıdır. Argon ise endüstride en çok kullanılan asal gazdır (Behrisch 1981).

Sıçratma işleminin temel hatlarıyla şematik gösterimi Şekil 2.4’deki gibidir.

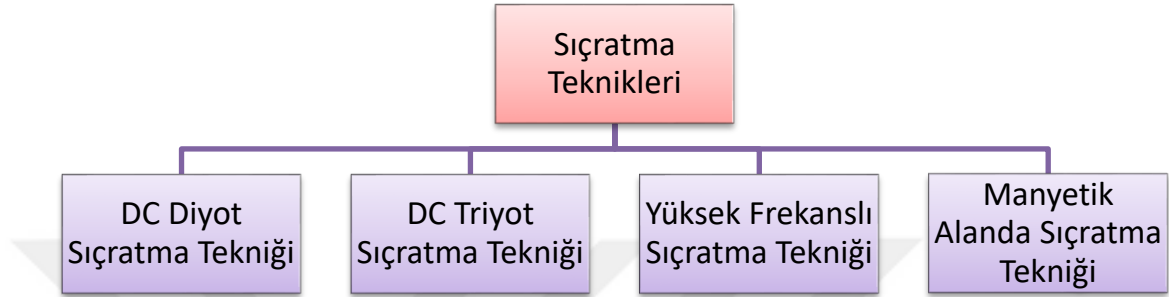


**Şekil 2.4.** Sıçratmanın temel prensibinin gösterimi (Wasa and Haber 1993)

Temel sıçratma teknikleri, uzun yıllardır bilinmekte ve endüstride yoğun olarak kullanılmaktadır. Ancak, birçok materyal bu işlemle başarılı bir şekilde birleştirilmiş olsa da, düşük yoğunluk oranları, plazmada düşük iyonlaşma verimliliği ve alt tabakanın yüksek ısınma etkileri gibi kısıtlar dolayısıyla uygulamalara sınırlar getirmektedir. Bu sınırlamalar ise, manyetik alanda sıçratma (magnetron sputtering) ve daha sonrasında

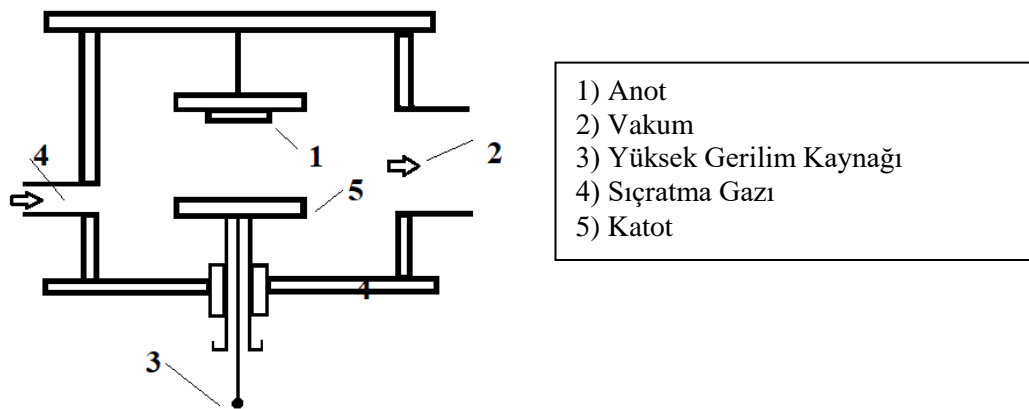
geliştirilen dengesiz manyetik alanda sıçratma (unbalanced magnetron sputtering) tekniğinin literatüre girmesiyle aşılmıştır (Arnell and Kelly 1999).

**Çizelge 2.1.** Günümüzde kullanılan temel sıçratma teknikleri



### 2.6.1. DC diyot sıçratma tekniği

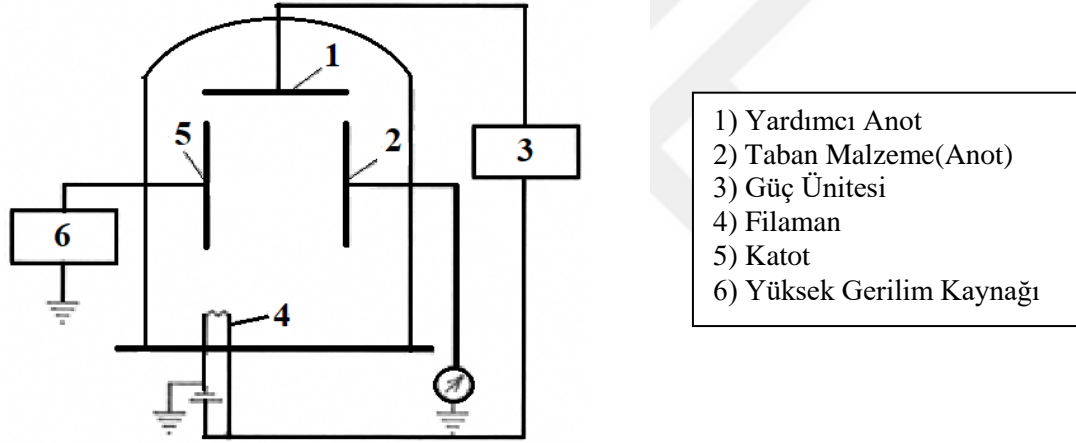
En basit sıçratma cihazı türü olan DC diyot; anot ve katot özellikteki iki plakadan, bir vakum odasından ve bir güç kaynağından oluşmaktadır (Şekil 2.5). Militorr düzeylerindeki basınç değerlerindeki vakum odasına tipik olarak argon püskürtme gazı verilir ve plakalara yüksek voltaj uygulanarak kaplama işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntemde kaplama hızı diğer tekniklere kıyasla daha düşüktür ve bu sebeple laboratuvar bazında çalışmalar için daha uygundur (Bunshatta 1980; Simon 2012).



**Şekil 2.5.** Diyot sıçratma sisteminin şematik gösterimi (Wasa 2004)

### 2.6.2. DC triyot sıçratma tekniği

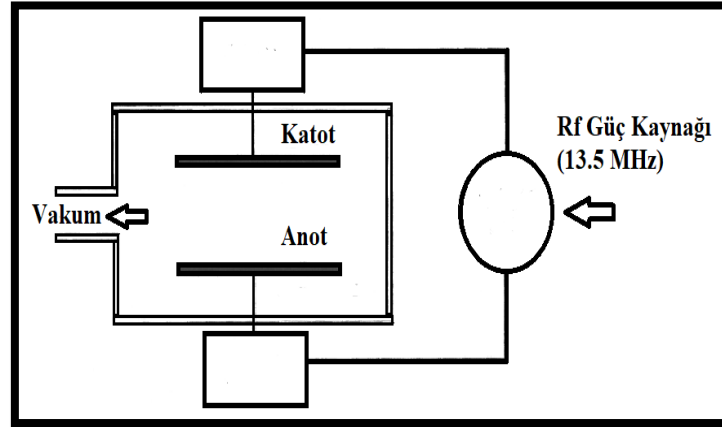
Bu teknikte diyot sıçratmadan farklı olarak, pozitif potansiyelli ilave bir elektrot ile bir ısıtıcı filaman yer alır (Şekil 2.6). Bu ilave ekipmanlar gaz iyonlaşma enerjisinin artırılmasında rol oynarken bu işlem sonucunda prosesteki sıçratma verimi yükselir, parlama deşarjı daha düşük basınçlarda ( $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$  Torr) ve daha düşük potansiyel fark (50-100V) uygulanarak oluşmaktadır. Triyot sıçratma tekniğinin başlıca deavantajlarından biri reaktif gazdan kaynaklanan filaman ömrünün kısalması durumudur (Vossen and Kerner 1991).



Şekil 2.6. Triyot sıçratma sisteminin şematik gösterimi (George 1992)

### 2.6.3. Yüksek frekanslı sıçratma tekniği

Radyo frekans (RF) sıçratma da denilen bu teknik, DC diyot sıçratma tekniğinin aksine kaplama malzemesi olarak yalıtkan ürünlerin kullanıldığı durumlarda devreye girmektedir (Şekil 2.7). Bu teknik kapsamında elektrotlara verilen tipik radyo frekans değerleri 13.56 MHz veya katları şeklinde seyretmektedir. Dalgalı yapıdaki bu RF güç profili plazmadaki elektron hareketlerine bağlanarak plazma içinde daha uzun kalma sürelerine yol açarken, daha yüksek çarpışma iyonlaşması ve daha yüksek plazma yoğunluğuna ulaşılması da söz konusudur (Simon 2012).



**Şekil 2.7.** RF sıçratma sisteminin şematik gösterimi (Powell 1998)

#### 2.6.4. Manyetik alanda sıçratma teknikleri

Magnetron sıçratma da denilen manyetik alanda sıçratma tekniği, bazı dezavantajlara sahip termal buharlaştırma ve elektron ışınıyla buharlaştırma tekniklerini tamamlamak için ortaya çıkmıştır. Özellikle, alaşımlar ve refrakter metallerde, alaşım bileşenlerinin buhar basınçlarındaki ve yüksek erime noktalarındaki farklılıklardan dolayı sorunlara neden olmaktadır. Ayrıca, bileşikler kullanılan düşük buharlaşma basınçlarında kimyasal bileşenlerine ayrışabilirler. Magnetron sıçratma tekniği bu problemlerin de üstesinden gelir ve daha birçok avantaja sahiptir (Swann 1988).

Manyetik Alanda Sıçratmanın başlıca avantajları aşağıdaki gibidir:

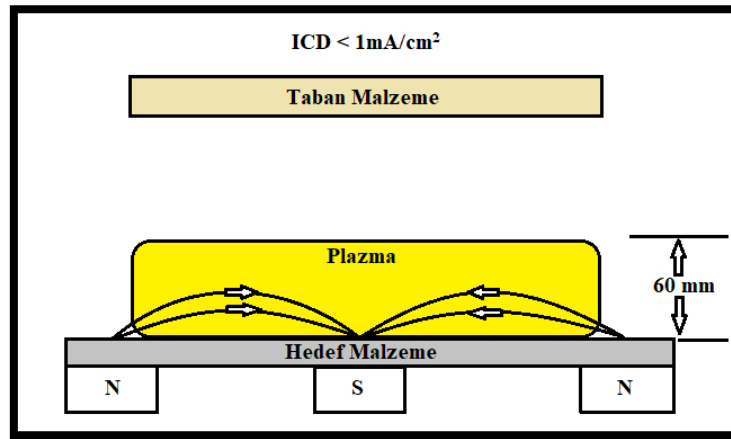
- Yüksek yoğuşma hızları
- Herhangi metal, alaşım ya da bileşiklerin kolayca sıçratılabilmesi
- Yüksek saflıktaki film yapısı
- Filmlerin çok yüksek yapışma özelliği
- Isıya duyarlı taban malzemelerin kaplanabilmesi yeteneği
- Yüksek yüzey alanlı taban malzemelerde mükemmel düzgünlük
- Otomasyon kolaylığı

Bu sebeplerle manyetik alanda sıçratma teknikleri mikro elektronikten basit dekoratif ürünlere kadar birçok alanda geniş kullanım alanına sahiptir (Swann 1988).

#### 2.6.4.a. Konvansiyonel dengeli manyetik alanda sıçratma

Konvansiyonel bir magnetronda, hedef bölgeden yaklaşık 60 mm uzağa yayılmış yoğun bir plazma yapısı, güçlü bir şekilde hapsedilmiştir. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi taban malzeme, ortaya çıkan filmin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkili bir biçimde modifiye edebilen iyon bombardımanına tabi tutulur.

Yüksek plazma yoğunluğunun bu bölgesi dışında konumlanmış taban malzemeye ait alt tabaka bölümleri, büyüyen filmin mikro yapısını değiştirmek için yetersiz iyon bombardımanı altında kalmaktadır ve bu nedenle, konvansiyonel magnetron kullanılarak büyük, karmaşık bileşenler üzerinde tamamen yoğun, yüksek kaliteli kaplamalar üretmek zor olmaktadır. Bu sorun dengesiz magnetronların gelişimi ve çoklu magnetron sistemlerine dâhil edilmesiyle aşılmıştır (Arnell and Kelly 1999).



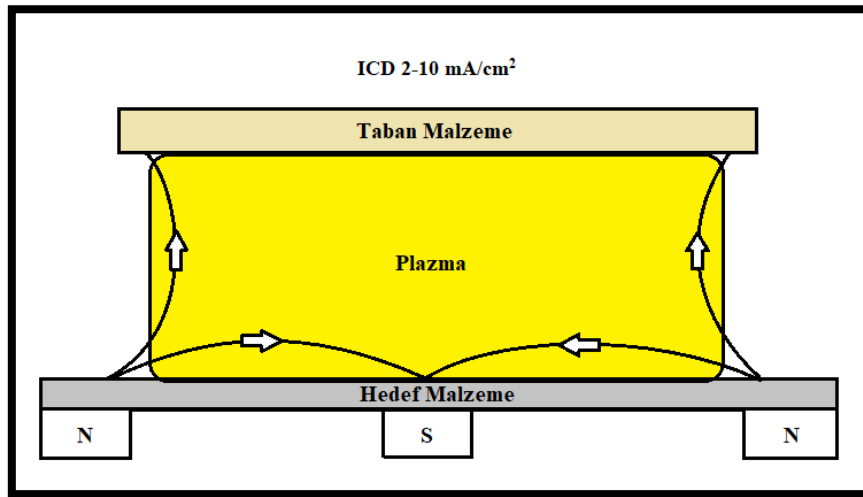
Şekil 2.8. Konvansiyonel dengeli manyetik alanda sıçratma tekniği temel prensibi (Arnell and Kelly 1999)

### 2.6.4.b. Dengesiz manyetik alanda sıçratma

Dengesiz magnetron kavramı ilk kez, konvansiyonel magnetronun manyetik konfigürasyonunun değiştirilmesinin ortaya çıkardığı sonuçları araştıran Window ve Savvides tarafından geliştirilmiştir (Window and Savvides 1986). Şekil 2.9’da bu sisteme ait şematik gösterim verilmiştir.

Yapılan çalışmalarda mıknatısların dış halkaları merkezdekilere göre daha güçlü seçilmiştir ve böylece plazmadaki elektronların akışı manyetik alan çizgilerini takip ederek yüzey kaplaması yapılan taban malzemeye doğru gerçekleşmiş ve sonuç olarak kaplama kalitesinde belirgin iyileşmeler gözlemlenmiştir (Arnell and Kelly 1999).

Ancak tüm bu gelişmelere rağmen, kompleks yapıdaki taban malzemelerin üniform bir biçimde kaplanabilmesi, tek bir magnetron kaynağı kullanıldığı durumlarda hala yetersiz kalmaktaydı. Bu sebeple, bu teknolojiyi ticari olarak daha işlevsel kılmak için ilerleyen süreçlerde çoklu magnetron sistemleri ortaya çıkmıştır.

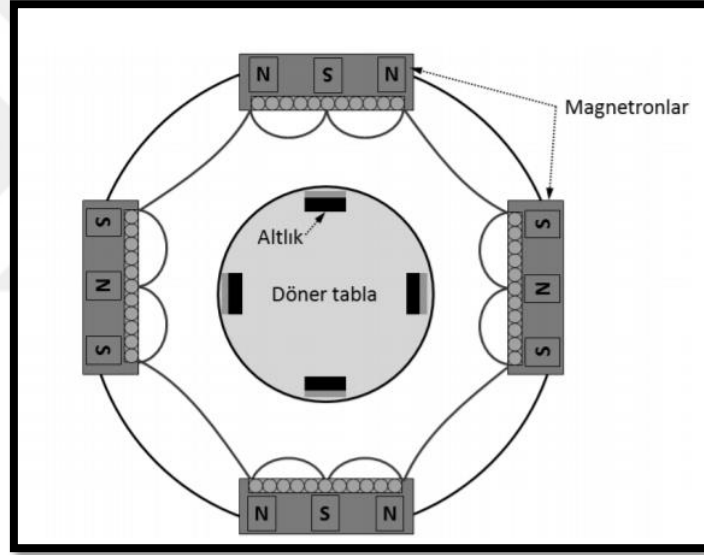


**Şekil 2.9.** Dengesiz manyetik alanda sıçratmanın prensip gösterimi (Arnell and Kelly 1999)



### 2.6.4.c. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma

Kapalı alan konfigürasyonunda, mıknatıslar arasındaki manyetik alan çizgileri, plazmadaki elektronlar için kapalı bir tuzak oluşturur. Bu nedenle, prosesteki elektron kayıpları azalmakta ve taban malzeme üzerinde yoğun bir plazma oluşumu sağlanmaktadır. Bu da film yapısındaki iyon bombardımanını yüksek seviyelere çıkarmaktadır (Arnell and Kelly 1999). Kapalı alan uygulamaları kapsamında magnetronların amaca uygun düzenlenmesi ya da birtakım mekanizma değişiklikleri ile farklı endüstriyel ihtiyaçlara cevap vermek mümkün olmaktadır (Şekil 2.10).



**Şekil 2.10.** Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma tekniğinin şematik gösterimi (Arnell and Kelly 1999)

### 2.6.4.d. Darbeli manyetik alanda sıçratma

Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma tekniği, metalik kaplamalardaki  $\mu\text{m}/\text{dk}$  yoğunlaşma hızına bakıldığında genellikle yüksek hızlı bir çökeltme işlemi olarak kabul edilir. Ancak  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gibi yalıtkan malzemelerin reaktif sıçratma modunda kaplanması işleminde, biriktirme oranları genellikle daha düşüktür ve sadece saat başına mikron mertebelerinde seyretmektedir. Bu tür yüksek derecede yalıtkan malzemelerin

reaktif püskürtülmeleri sırasında oluşan ark deşarjları hedef malzemeden daha büyük makro parçacıkların kopmasına sebep olabilir (hedefteki hasarlı alan, daha fazla ark deşarjının kaynağı haline gelir, bu da artan bir ark frekansına neden olur ve stabil çalışmayı önler) ve böylece gelişen film tabakasında kusurlar ve homojen olmayan bir yapı ortaya çıkar (Schiller *et al.* 1993; Arnell and Kelly 1999).

Bu etkileri ortadan kaldırmak üzere daha sonraki süreçte geliştirilen darbeli manyetik alanda sıçratma tekniği ile yapılan ilk çalışmalar, orta frekanslarda (10–200 kHz) magnetron deşarjının, yüksek derecede yalıtkan malzemeler biriktirilirken deşarjı dengeleyebildiğini, filmde oluşacak bozulmaları ve kusur oluşumunu ortadan kaldırabildiğini göstermiştir. Böylece film kaplama hızları  $\mu\text{m}/\text{dk}$  seviyelerine ulaşmıştır (Schiller *et al.* 1993; Arnell and Kelly 1999).

#### **2.6.4.e. Yüksek güçlü darbeli manyetik alanda sıçratma**

İlk olarak 1999'da V. Kouznetsov tarafından rapor edilerek patentlenen ve günümüzde HiPIMS kısaltmasıyla da adlandırılan bu teknikte, kaplama malzemesinin yüksek derecede iyonlaşmasına yol açan yüksek yoğunluklu bir plazma üretmek için hedef kaplama malzemesine odaklanmış çok yüksek voltajlı, kısa süreli bir enerji patlaması kullanılır. HiPIMS kaplamaların temel avantajı, bilinen geleneksel ince film kaplama tekniklerine kıyasla çok daha yoğun, daha sert ve daha pürüzsüz kaplamalar ortaya koymasındır (Hughes 2016).

Bu avantajlarının yanında, HiPIMS deşarjında biriktirme oranının, aynı ortalama güçle, geleneksel bir magnetron deşarjına kıyasla %30-80 aralığında olması beklenmektedir. HiPIMS ile ilgili diğer bir eksiklik ise katod yüzeyinde, özellikle düşük erime noktasına sahip hedef malzemeler için ark oluşumunun varlığıdır (Valente-Feliciano 2013).

### 2.6.5. İnce film çeşitleri

Endüstride çok çeşitli uygulamalarda, ihtiyaçlara cevap verebilecek kaplamalar yapılırken, bu kaplama türleri Şekil 2.11'deki gibi farklılıklar gösterebilir. Yapılan bu kaplama türlerine göre farklı mekanik ve tribolojik özelliklerde ürünler elde edilebilmektedir.



**Şekil 2.11.** Farklı amaçlara göre çeşitlilik gösteren kaplama yapıları (Panjan *et al.* 2005)

Endüstriyel uygulamalarda sert kaplamalardan beklenen birincil öncelikteki özellikler,

- Taban malzemeye iyi yapışma (yüksek adhesif kuvvet),
- İşletme sıcaklıklarında yüksek mikrosertliğini muhafaza etmesi,
- Yüksek akma dayanımı,
- Kimyasal kararlılık,

İkincil öncelikteki özellikler ise,

- İnce taneli-kristal mikroyapı,
- Bası artık gerilmesi,
- Çatlaksız ve pürüzsüz morfolojik (yüzey) yapı,
- Düşük ısı transfer katsayısı olarak sınıflandırılabilir.

### 2.6.6. CrN ince filmler

Tekstil, plastik ve kağıt endüstrisi gibi aşındırıcı yüklemelerin söz konusu olduğu alanlarda CrN kaplamalar TiN kaplamalara alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Çünkü TiN kaplamalarda 5-7 µm üzerindeki kalınlıklara çıkıldığında kaplama yapısını olumsuz etkileyen iç gerilmeler artmaktadır. Oysaki CrN kaplamalarda 10 µm kalınlıklara çıkıldığında dahi iç gerilmeler kabul edilebilir düzeylerde seyrederek ve 2400-2800 HV sertlik değerlerine ulaşılabilir. Bunun yanında CrN kaplamaların abrazyon aşınmaya karşı göstermiş oldukları direnç TiN kaplamalara kıyasla daha yüksektir (Sert 1997; Kalkan 2008).

Kalkan, çalışmasında alüminyum soğuk ekstrüzyon erkek kalıp malzemesini PVD-Katodik ark metodunu kullanarak CrN ince film ile kaplamış ve herhangi bir ısıtma işlemine tabi tutmadan normale kıyasla aşınma ve vuruş sayısı performanslarını incelemiştir. Gerçek imalat ortamında yaptığı testler sonucunda CrN kaplanmış erkek kalıplarda aşınmanın çok büyük düşüşe uğradığı ve servis ömrünün 10 kata kadar arttığı sonucuna ulaşmıştır.

Varılan bu sonuca göre, bu tip aşınmalara maruz kalabilecek darbeli çalışan makine parçalarında periyodik bakım sayılarını düşürerek makinalardaki duruş sürelerini azaltmak mümkün olabilmektedir (Kalkan 2008).

CrN ve TiN sert seramik kaplamalar sıcak iş uygulamaları için oksidasyon kararlılıkları bakımından kıyaslandığında; 1 saat havada oksidasyon kararlılığı, TiN kaplama için 550°C iken CrN kaplamada bu değer 700°C'lere çıkmaktadır (Sert 1997). CrN'nin daha yüksek sıcaklıklarda oksijene maruz kalması sonucunda, azot kaybının olduğu ve nihayetinde 800°C işletme sıcaklığındaki ara bağlantı uygulamaları için yeterince düşük dirençli yarı iletken Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumuna yol açtığı bilinmektedir (Huang 2001; Gannon *et al.* 2004).

Bunun yanında CrN kaplamaların abraziv aşınmaya karşı göstermiş oldukları direnç TiN kaplamalara kıyasla daha yüksektir ve TiN'e göre korozyon mukavemetleri de daha yüksektir (Sert 1997).

### 2.6.7. CrAlN ince filmler

Fiziksel buhar biriktirme ile büyütülen  $Cr_{1-x}Al_xN$  filmlerin, mükemmel sertlik, aşınma, korozyon ve oksidasyon direnci özellikleri nedeniyle birçok mekanik işlem ve yüksek sıcaklık uygulamaları için mükemmel aday oldukları literatürde yer alan ispatlar sonucu (bunlardan birkaçı aşağıda verilmiştir) kanıtlanmış bir gerçektir.

$Cr_{1-x}Al_xN$  film yapısında  $x=0.60-0.70$  iken Al'nin, yüzey merkezli kübik kristal kafes yapılı CrN'ye dâhil olması sonucu ortaya çıkan yarı kararlı katı çözelti sayesinde, kaplama sertliği ve aşınma direncinin azımsanmayacak derecede arttığı görülmüştür (Lin *et al.* 2006).

Son yıllarda, fiziksel buhar biriktirme ile büyütülen CrAlN filmleri, TiAlN kaplamaların yerine ümit vaat eden bir alternatif olarak büyük ilgi görmektedir.

Buna sebep olarak, CrAlN üçlü nitrür filmlerin yüksek sıcaklıklardaki üstün sertlik ve oksidasyon dirençleri gösterilebilir (Chim *et al.* 2009).

$Cr_{1-x}Al_xN$  filmlerin; işleme, döküm, döküm kalıpları ve kayma uygulamaları için etkili koruyucu kaplamalar olduğu kanıtlanmış bir gerçektir. Yüksek sıcaklıklarda havaya maruz kaldığında,  $Cr_{1-x}Al_xN$  film yapısında yoğun ve adhesif özellikler taşıyan karışık alüminyum ve krom oksit ( $Cr_2O_3 / Al_2O_3$ ) tabakaları oluşur. Bu durumda malzeme yapısına oksijen difüzyonu önemli ölçüde engellenerek, düşük Al içeriğinde bile  $900^\circ C$ 'ye kadar yüksek sıcaklıklarda mükemmel oksidasyon direnci sağlanır (Kawate *et al.* 2003).

$Cr_{1-x}Al_xN$  üçlü nitrür kaplamaların sertlik, aşınma direnci gibi mekanik özellikleri ve oksidasyon direnci, kaplama yapısındaki Al içeriği ile orantılıdır. Buna rağmen mekanik özelliklerdeki iyileşmeleri sınırlayan bir durum söz konusudur. NaCl gibi yüzey merkezli kübik kristal yapıdaki  $Cr_{1-x}Al_xN$  filmlerde, AlN'nin yarı kararlı çözünürlük sınırı mekanik özellikleri de sınırlayan bir etki oluşturur (Rovere and Mayrhofer 2008). %70-80 mol aralığındaki sınırların aşılması daha düşük sertlik ve aynı zamanda genellikle daha düşük aşınma direnci sergileyen (hsp, ZnS-Wurtzite) hekzagonal sıkı paket kristal yapının oluşmasına yol açar (Makino and Nogi 1998).

Sonuç olarak,  $Cr_{1-x}Al_xN$  üçlü nitrür filmlerde, yüksek sıcaklık uygulamalarında aşınmaya dayanıklı filmler elde edebilmek için, kübik kristal yapı oluşumu tercih edilmektedir.

Bu konuyla ilgili günümüzdeki araştırmalarda, difüzyonla ilişkili süreçleri (geri kazanım, ayrışma ve yeniden kristalleşme) etkili bir şekilde geciktiren büyük (ikame) atomların dâhil edilmesiyle  $900^{\circ}C$ 'lik bu sınır sıcaklığın üzerindeki termal ve oksidasyon direncinin geliştirmesi amaçlanmaktadır (Dominguez *et al.* 2015).

#### 2.6.8. CrAlYN ince filmler

Bouzakis ve arkadaşları; havacılık endüstrisi alaşımı olarak bilinen INCONEL 718 ve Ti6Al4V malzemelerin işlenmesinde kullanılan sementite karbür freze uçlar üzerine yaptıkları 6.4-6.9 nm aralıklarında değişen nanometrik boyutlarda kristal yapıya sahip CrAlN, CrAlZrN ve CrAlYN kaplamaları fiziksel, kimyasal ve tribolojik özellikleri bakımından kıyaslamış ve aşağıdaki sonuçlara varmıştır (Bouzakis 2008):

- CrAlYN film daha yüksek basma kalıntı gerilmesine sahip olup, taban malzemeye en iyi yapışmayı göstermiştir (adhezyon) ve pin-on-disk testinde kullanılan AISI 52100 çeliğe karşı 0.47 ile en düşük sürtünme katsayısına sahiptir.
- CrAlZrN'nin tam aksine, CrAlYN film en yüksek akma ve kopma gerilmesine sahiptir.

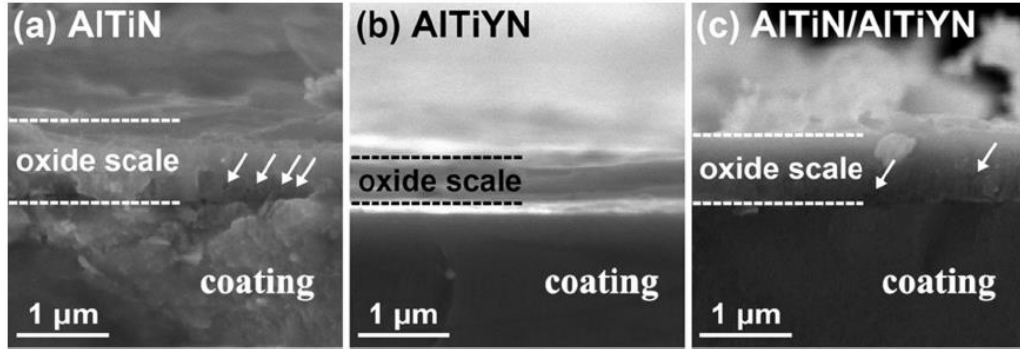
- Değişen talaş kaldırma hızları ve talaş boyutlarına rağmen genel olarak performans sıralaması CrYAlN, CrAlN ve CrZrAlN şeklinde seyretmektedir.

Günümüzde giderek artan ve çeşitlilik gösteren endüstriyel işlem koşulları, işleme ve kesme takımlarında 900°C-1000°C arası sıcaklıklara veya daha yüksek çalışma sıcaklıklarına dayanabilen malzemelerin kullanılmasını gerektirir. Bu ön koşul, üstün oksidasyon direncine ve termal kararlılığa sahip yeni kaplamaların tasarımını gerektirir. Prensip olarak, bu amaçlara ulaşmak için iki olası yaklaşım vardır (Rojas *et al.* 2018).

Bunlardan birincisi; tek kat CrAlN kaplamalara kıyasla daha üstün sertlik ve oksidasyon direnci sağladığı görülen CrN/AlN, TiAlN/CrAlN ve TiAlSiN/CrAlN çok tabakalı kaplamaların yapılması,

İkincisi ise itriyumun reaktif bir element (RE) olarak, CrAlN kaplamalarına dâhil edilmesidir. Bu ilave ile oksit tufal tabakanın büyüme hızı azaltılır ve ayrışma başlangıcı 1100°C'a çıkarılır. Hsp-AlN çökeltme başlangıcı, N<sub>2</sub> salımı ve hsp-Cr<sub>2</sub>N dönüşümü başlangıcı ise 900°C'den 1100°C'ye çıkarken, ısıl kararlılığın da arttığı gözlenmektedir. Reaktif element ilavesinin diğer faydalı etkilerine, taban malzeme ile kaplama ara yüzeyindeki boşlukların azalmasına etki etmesi ve oksit tufal tabakanın tane sınırlarına segregasyonu yolu ile mekanik özellikleri iyileştirmesi örnek olarak verilebilir (Rovere and Mayrhofer 2008; Rojas *et al.* 2018).

Günümüz modern işleme teknolojisindeki 1000°C'leri aşan kesici takım kenar sıcaklıkları, birçok alanda aktif olarak kullanılan AlTiN kaplamaların oksidasyon başlangıç sıcaklığı olan 850°C'den yüksek olduğu için, Mo ve arkadaşları, alternatif olarak bu kaplama yapısına reaktif bir element olan itriyum ilavesini (AlTiYN) ve çok tabakalı AlTiN/AlTiYN kaplamaların etkisini incelemek üzere 900°C'lik fırında 2 saatlik bir oksidasyon sürecinin akabinde aşağıdaki sonuçlara varmışlardır (Mo *et al.* 2018);



**Şekil 2.12.** 900°C’de 2 saatlik oksidasyondan sonra kaplamaların kesit morfolojileri

- İtiryum ilavesiz  $Al_{0.67}Ti_{0.33}N$  kaplamada oluşan yaklaşık 1 µm kalınlıktaki gözenekli oksit tufal tabakasında, Şekil 2.12a’da oklarla gösterilen kısımlardaki gibi mikro çatlaklar ve çukur yapılar görülmüştür. Buna karşılık Şekil 2.12b’deki  $Al_{0.65}Ti_{0.33}Y_{0.02}N$  kaplamada 0.5 µm kalınlıkta yoğun ve yapışkan (adhesif) bir oksit tabakanın oluştuğu görülmüştür. Diğer taraftan,  $Al_{0.67}Ti_{0.33}N / Al_{0.65}Ti_{0.33}Y_{0.02}N$  çok tabakalı kaplaması üzerinde ise yaklaşık 0.7 µm kalınlığında gözenekli bir oksit tabakasının varlığı tespit edilmiştir (Şekil 2.12c). Buradan hareketle, Y ilavesinin oksit tabakanın kompaktlığını artırarak AlTiN kaplamanın oksidasyon direncini arttırdığı görülmüştür.
- Deneyler sonucunda elde edilen termogravimetrik eğrilere bakıldığında,  $Al_{0.67}Ti_{0.33}N$  kaplamanın oksidasyonunun 800°C’lerde başlarken,  $Al_{0.65}Ti_{0.33}Y_{0.02}N$  ve  $Al_{0.67}Ti_{0.33}N / Al_{0.65}Ti_{0.33}Y_{0.02}N$  çok tabakalı kaplamanın her ikisinde bu değer 950°C’lere çıktığı görülmüştür.
- $Al_{0.67}Ti_{0.33}N$  kaplamanın oksidasyonu süresince, çevredeki oksijenin kaplama içine doğru ve malzeme yapısındaki katyonların da dışarı doğru difüzyonu söz konusu oksit tabakanın oluşumuna neden olurken, kaplama yapısına ilave edilen itiryum iyonlarının oksit tabakanın tane sınırlarına segregasyonu ile oluşan  $YO_x$  bileşikleri sayesinde metal iyonlarının dışa doğru difüzyonu ve oksijen atomlarının içe doğru difüzyonu, büyük ölçüde sınırlanmaktadır (PalDey and Deevi 2003). Sonuç olarak, kaplama yapısında ortaya çıkacak  $Y_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  oluşumları oksit tabakanın oluşumunu baskılayarak oksidasyon direncinin artırılmasına katkıda bulunurlar.



### 2.6.9. Çok tabakalı ince filmler

Bir kaplama yapısından istenilen farklı fonksiyonları karşılamak için, ikili ya da üçlü nitrür kaplamalarda ulaşılamayan birçok özellik bazı durumlarda çok tabakalı kaplamalardan elde edilebilir. Her biri uygulamadaki bir problemi çözmek için seçilen çeşitli malzemelerin üstün özelliklerini birleştiren çok katmanlı kaplamalar nispeten daha yüksek kalınlıklara ulaşır ve daha sert bir malzeme yüzeyi elde edebilmek ve termal açıdan daha kararlı bir film yapısına ulaşabilmek için iyi bir alternatif olabilmektedir (Bull and Jones 1996).

Çok tabakalı kaplama tekniği, aşınmaya dayanıklı kaplamaların mikro yapısını ve özelliklerini ayarlayabilmek için etkili bir yöntemdir. Xu ve arkadaşları, çok tabakalı kaplamanın bu etkilerini araştırmak üzere yaptıkları çalışmada, hali hazırda mükemmel mekanik özellikleri ve termal kararlılıklarından dolayı malzeme şekillendirilmede, talaşlı işlemlerde ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kendine geniş yer bulan TiAlN kaplamaya CrN ilave tabakayı ekleyerek, mekanik ve termal özellikleri geliştirmeyi başarmışlardır.

Yapılan çok tabakalı kaplamaların 850°C'de 10 saatlik oksidasyonu sonrasında TiAlN kaplama tam oksidasyona maruz kalırken çok tabakalı türlerinde oksit tabakalarının azaldığı, hatta CrN ilave tabakasının daha kalın olduğu çok tabakalı kaplamada oluşan oksit tabakasının azaldığı gözlenmiştir (Xu *et al.* 2016).

### 2.6.10. Gradyan-kompozit yapıli ince filmler

Geçişli yapıdaki kaplamalar olarak da nitelendirebileceğimiz bu kaplamalarda, kaplamayı oluşturan birden çok sayıdaki faz yapıları, iç içe geçmiş ve yer yer farklı kimyasal özellikler gösteren bir karakter sergiler. Gradyan-kompozit yapıli kaplamalar diğer kaplama türlerine kıyasla kaplama yapısını oluşturan malzemelerden farklı şekilde kendine has özellikler sergilerler.

Gradyan-kompozit yapılı malzemelerin ortaya çıkmasında, 1980'lerin ortalarında yapılan uzay çalışmaları başlangıç olmuştur. Japonya'da hipersonik uzay aracı üzerinde çalışan araştırmacılar 10 mm'den az kalınlıkta dış sıcaklığı 2000 K iken iç sıcaklığı 1000 K civarında tutacak termal bariyer etkili malzeme aramaktaydılar. Proje kapsamında kullanmayı dūřündükleri kompozit yapılı malzemeler dinamik ve termal açıdan zorlu çalışma koşullarında delaminasyon adı verilen bir etkiyle yetersiz kalmıştı. Nihayetinde, yapılan araştırmalar neticesinde ortaya koydukları gradyan-kompozit yapılı malzemelerden tatminkar sonuçlar almışlardır (Mahamood et al. 2012).

Günümüzde gradyan-kompozit film yapısı, buhar biriktirme teknikleri sayesinde havacılık endüstrisinde, tıbbi cihazlarda, savunma sanayinde, kesici takım uygulamalarında aktif olarak kullanılmaktadır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Taban Malzemesi Olarak Inconel

Geniş bir yelpazedeki bileşimleri ve mekanik özellikleri kapsayan Ni-Cr bazlı süper alaşım grubundan bir üründür. Ni ve Cr yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan korozyon, oksidasyon, karbürizasyon ve diğer hasar mekanizmalarına karşı direnç sağlar. Inconel alaşımları orta sıcaklıklarda iyi kriyojenik özellikler, iyi yorulma dayanımı, iyi mekanik mukavemet ve nispeten iyi sürünme davranışları göstermektedir.

Genellikle Inconel alaşımları mekanik dayanım ve korozyon direncini arttırmak için Al, Ti, Nb, Co, Cu ve W ile ekstra alaşımlıdır. Demir (Fe) elementi de %1-20 oranlarında alaşım içerisinde mevcut olabilir. Bu süper alaşımlar türbin, havacılık, nükleer enerji santralleri ve diğer yüksek sıcaklık uygulamalarıyla yakın ilişkideki malzemelerdir (Thomas *et al.* 2006).

**Çizelge 3.1.** Ağırlık (%wt.) bazında INCONEL 600 malzemenin kimyasal bileşimi (Special Metals)

%Ağırlık	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	C	Cu	S
Inconel	72.0(min.)	14.0-17.0	6.0-10.0	1.00	0.50	0.15	0.50	0.015
600								

Inconel 600'ün çok yönlülüğü kriyojenik işlemlerden +1095°C sıcaklıklara kadar kullanılmasını mümkün kılmıştır. Bu süper alaşımın yüksek sıcaklıklarda gösterdiği mukavemet ve oksidasyon direnci karakteristiği, ısıtım işlem endüstrisindeki birçok uygulama için elverişlidir.

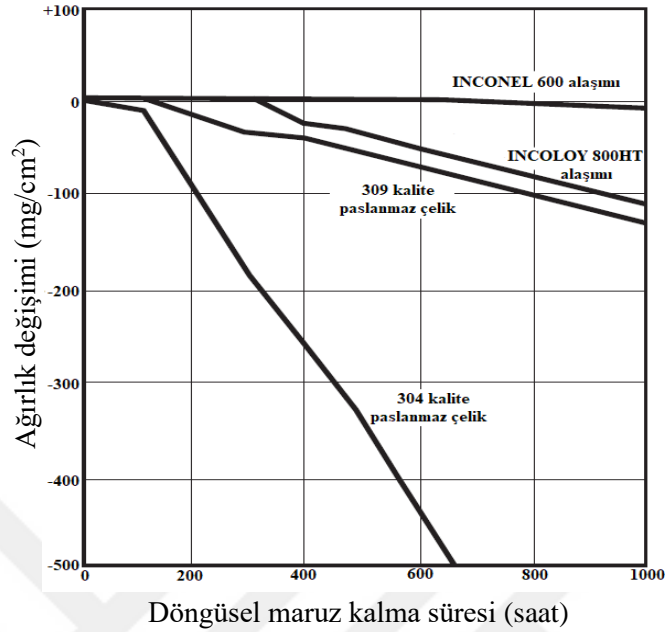
**Çizelge 3.2.** Inconel 600 malzemenin bazı fiziksel sabit değerleri (Special metals)

Bazı Fiziksel Sabitler	Birim	Değer
Yoğunluk	kg/m <sup>3</sup>	8470
Erime Noktası	°C	1354-1413
Özgül Isı	J/kg.°C	444
Elektriksel Direnç	μΩ.m	1.03

INCONEL 600 kararlı, östenitik bir katı-çözeltili alaşımıdır. Östenitik krom-nikel paslanmaz çelikler bazı durumlarda gerilim korozyon çatlakları dolayısıyla ciddi hasarlara uğrarlar. Bu tür problemler genellikle klorür içeren ortamlarda meydana gelmekle birlikte gerilim, su, çözülmüş oksijen vb. faktörlere de bağlıdır. Östenitik alaşımlarda, klorür çözeltilerinde baş gösteren taneler arası çatlama eğilimi alaşımdaki Ni içeriğinin artırılması ile azalışa geçmektedir. Bu sebeple INCONEL 600 malzeme, yapısındaki minimum %72 Ni içeriği ile, bahsi geçen klorür iyonları gerilim korozyon çatlaklarına karşı bağışıklık kazanmışlık derecesinde dayanıklıdır. Yapıdaki bir diğer başlıca bileşen olan krom ise, orta şiddetli sıcaklıklarda kükürt bileşiklerine dirençli olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda veya aşındırıcı çözeltilerde oksitleyici koşullara karşı yüksek dayanıklılık sağlar (Special metals).

INCONEL 600 alaşım, ısıtım fırınları, makara tabanlı fırınlar, tel örgülü fırın konveyörleri, hava araçlarında eksoz hatları gibi oksidasyona ve fırın atmosferlerine direnç gerektiren birçok uygulamada başı çeken bir yapı malzemesidir. Yüksek çalışma sıcaklıklarında azot direnci iyi olduğunda nitrüleme fırınlarında temel malzeme olarak kullanılırlar.

Alaşımın 980°C'de oksidasyona direnci ve maruz kaldığı kütleli değişim Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekildeki eğrileri elde etmek için kullanılan kütle kaybı tespitleri bir malzemenin sıcaklığa döngüsel olarak maruz kalma koşulları altında koruyucu bir oksit kaplama tutma kabiliyeti göstermektedir (Special metals).



**Şekil 3.1.** 980°C'de döngüsel oksidasyon testlerinin sonuçları (Çevrimler havada, 15 dakikalık ısıtma ve 5 dakikalık soğutma şeklinde olmuştur.)

### 3.2. Numunelerin Kaplamaya Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında, kaplama işlemine tabi tutulan yaklaşık 30 mm çapında ve 6 mm kalınlığındaki toplamda 20 adet Inconel 600 taban malzeme, SiC zımparaların 220 meshlik (bir inç karedeki takribi SiC tane sayısı) makro boyutlarından 1200 meshlik mikro boyutlarına kadar dengeli bir artışla parlatılma işleminden geçirilerek yüzey pürüzlülük değerlerinde nihai olarak  $Ra \leq 0,02 \mu m$  değerlerine ulaşılmıştır. Yüzeydeki mekanik hazırlığın ardından numuneler etil alkol içerisinde, ultrasonik banyoda her biri 10 dakika kadar yıkanıp kurutulmuş ve kaplama işlemi öncesinde hacim oranları sırasıyla %96 - %4 olan HCl - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde dağlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Numuneler zımparalama işlemine tabi tutulurken yüzey iz çizgilerinin yönlenmesi ve dağılımının kontrolü için Şekil 3.2'de görülen optik mikroskop kullanılmıştır.



**Şekil 3.2.** Optik mikroskoba ait bir görüntü

### 3.3. Kaplama İşlemi

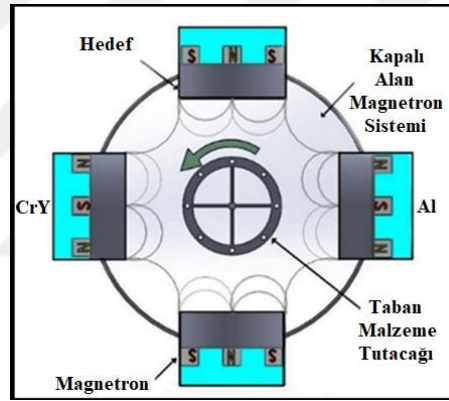
Tez çalışması kapsamındaki kaplama işlemlerinde, ilk bölümde bahsedilen ve öne çıkan avantajlarıyla göze çarpan PVD yönteminin CFUBMS sistemi kullanılmıştır. Kaplamalar, Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Yüzey Teknolojileri Ar-Ge Laboratuvarındaki Teer Coating Ltd. firması üretimi olan ve Şekil 3.3'te bir fotoğrafı yer alan cihazda yapılmıştır. Dört ayrı hedef malzemenin aynı anda ya da ayrı ayrı kullanıldığı bu cihazda, tez çalışmasına uygunluk sağlaması açısından bir tarafta CrY ve diğer tarafta Al hedef malzemeler kullanılmıştır. Hedef malzemelere ait dizilim konfigürasyonu Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

Deney düzeneğinin orta kısmında yer alan ve proses sırasında belirli bir hızla (yaklaşık 3 devir/dakika) dönen taban malzeme tutucusuna bağlanmış Inconel taban malzemeler üzerinde film biriktirme işlemi, Darbeli-Dc güç kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Kaplamalar esnasında vakum ortamına Ar/N<sub>2</sub> gaz karışımı beslemesi yapılmıştır.

Deney sırasında her iki film yapısına (Run 1 ve Run 2) ait kaplamaların net olarak görülebilmesi ve elektron mikroskobu kullanılarak kesit görüntülerinin detaylı yorumlanabilmesi amacıyla birer adet de cam numune yerleştirilmiştir.



Şekil 3.3. İnce film kaplamaların yapıldığı PVD kaplama cihazı



Şekil 3.4. PLASMAG-550 sisteminde hedef malzeme konfigürasyonu

Çizelge 3.3. Kaplama parametreleri (Run 1 ve Run 2)

Parametreler	Run 1		Run 2	
Çalışma Basıncı(mTorr)	2		2	
Taban Malzeme Gerilimi(-V)	-100		-100	
Hedef Malzemeler	CrY	Al	CrY	Al
Üzerindeki Akım(A)	1	0,1-1,5	1	0,1
Darbeli DC , $f=150\text{kHz}$ , $T = 2\mu\text{s}$				

PVD kaplama işleminde Şekil 3.4'te görüldüğü üzere bir adet CrY ve bir adet Al hedef malzeme sistem içerisine yerleştirilmiştir. Run 1 prosesinde gradyan-kompozit yapılı

CrYN/CrYAIN ince film kaplaması, taban malzeme üzerinde büyütülmeden önce taban malzeme yüzeyindeki olası kirlilikleri gidermek amacıyla vakum ortamında 20 dk süre ile bir asal gaz olan argon kullanılarak iyon temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Böylece -600 volt'luk negatif gerilim (bias) ile yüklenen taban malzeme yüzeyinden kirletici etmenler temizlenmiş ve kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

Run 1 prosesinin alüminyum dâhil edilmemiş versiyonu olan CrY/CrYN (Run 2) gradyan-kompozit yapılı ince film kaplamasında da Run 1'deki gibi yaklaşık 20 dk süre ile iyon temizleme işlemi tatbik edilerek kaplama işlemine geçilmiştir.

İyon temizleme işleminin ardından Run 1 için 5 dakika ve Run 2 için 10 dakika süre ile CrY hedef sıçratılarak taban malzeme ile kaplama arasında bir ara yüzey oluşturulmuştur. Yapılan bu işlemlerin ardından Run 1 prosesinde CrY hedef 1 amperlik sabit akım altında buharlaştırılırken, Al hedef 10 dakikalık süreler ile 1,5 amper ve 0,1 amperlik akımlar altında tutularak kaplama yapısında kompozit bir görüntü eldesi sağlanmıştır. Böylece kaplama yapısında CrYAIN/CrYN gradyan-kompozit yapılı ince film kaplamasına ulaşılmıştır. Run 2 prosesinde ise Al hedefin akımı 0,1 amper olarak tutulmuş (etkisi ortadan kalkmış) ve burada da azot gazı beslemesi 10 dakikalık süreler ile açılıp kapatılarak CrYN/CrY gradyan-kompozit yapılı ince film kaplamasına ulaşılmıştır.

Toplam kaplama süresinin Run 1 için 80 dakika ve Run 2 için 85 dakika olarak belirlendiği işlemler sırasında 150 kHz'lik sabit frekanslar altında 2 µs'lik periyotlarla dönüşümlü + (pozitif) ve - (negatif) darbeli-dc akım verilerek boşalma işlemi kararlı hale getirilmiş ve film yapısı içerisindeki olası hatalar asgari seviyeye indirilmiştir.

### **3.4. Mikro Sertlik Ölçümleri**

Isıl işlemler öncesinde, Inconel 600 taban malzeme ve Run 1 ve Run 2 PVD kaplama proseslerinden çıkmış birer adet numunenin mikro sertlik ölçümleri, aynı laboratuvarında yer alan ve Şekil 3.5'te bir fotoğrafı yer alan Buehler marka Micromet 2001 model mikro sertlik cihazı kullanılarak yapılmıştır. Knoop sertlik değerlerinin elde edildiği cihazda,

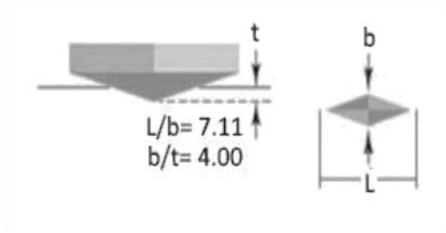


172° 30' açılı elmas piramit uç 10 gf'lik statik yükü 15 saniye boyunca film yüzeyine uygulanarak film yüzeyinde deformasyon izleri oluşturulmuştur. Yüzeyde oluşan izler cihaza entegre halde bulunan bir optik mikroskop yardımıyla izlenmiştir. Yüzeyden alınan sertlik ölçümleri her numune için yeterli mesafe aralıklarıyla üçer defa tekrarlanmış ve ortalama olarak kayıt altına alınmıştır.

Knoop ucunun yüzeyde bıraktığı eşkenar dörtgen şeklindeki izler Şekil 3.6'daki gösterimde açıkça görülmektedir. Bu gösterimdeki uzun köşegenin uzunluğuna ait değerler ve batıcı uca uygulanan yük değerleri ilgili denklemde (Şekil 3.6) yerine konduğunda Knoop cinsinden sertlik değerleri elde edilmiştir. Ancak, Knoop sertlik değerleri pratikte kendine geniş bir yer bulmadığı için literatürde karşılıklarını bulmak zor olduğundan  $HV=0,968 \times HK$  formülünde yerine konularak Vickers sertlik değerlerine de ulaşılabilir. mümkündür.



**Şekil 3.5.** Buehler Micromet 2001 mikrosertlik ölçüm cihazı



$$HK = 14,229 \frac{P}{L^2}$$

HK : Knoop sertlik değeri

P : Yük

L : Köşegen uzunluğu (yandaki gösterimde)

**Şekil 3.6.** Knoop mikro sertlik ölçümüne ait şematik gösterim

### 3.5. Isıl İşlemler

Run 1 ve Run 2 kaplama prosesleri ile elde edilen kaplanmış numunelerin Çizelge 3.4'te yer alan parametrelerdeki oksidasyonu için, Şekil 3.7'de görülen masaüstü tip, 30°-1200° sıcaklık aralığında çalışan Nabertherm marka ısıl işlem fırını kullanılmıştır. Isıl işlemler sırasında cihaz üzerindeki manuel ayarlanabilir bir kapak vasıtasıyla yaklaşık %50 bağıl nem içerikli doğal akışlı atmosferik hava besleme açıklığı bırakılmıştır.

Oksitlenme sürecini takiben numuneler XRD cihazında incelenmek üzere bir süre desikatör (nem alıcı donanımlı kapalı cam kap) içerisinde muhafaza edilmiştir.



**Şekil 3.7.** Isıl işlem fırını

### 3.6. XRD Analizleri

Çizelge 3.4’te görülen parametreler çerçevesinde elde edilen 21 adet numuneye ait XRD (X-ışını kırınımı) desenleri Şekil 3.8’de görülen, X-ışınlarını  $\lambda=1,5405\text{\AA}$  dalga boylu  $\text{CuK}\alpha$  radyasyon kaynağı ile elde eden Rigaku-2200D/Max difraktometre cihazıyla elde edilmiştir.

XRD analizinde temel prensip ,  $\lambda$  dalga boyu,  $2\theta$  yansıma açısı ve kristal yapıdaki atom düzlemleri arası mesafe olan  $d$  mesafesi değerlerini kullanan Bragg Kanununa dayanır. X-ışınları yapı içerisinde bir atom üzerine düştüğünde, ya absorbe edilir ya da yansıtılır. XRD ile yapılan bu analizlerde yansıyan X-ışınları esas alınacaktır.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (n : \text{bir tam sayı}) \dots \dots \dots \text{Bragg Prensibi (Bragg 2013)}$$

XRD tarama parametreleri belirlenirken, literatürde benzer özellikteki kaplama türleri göz önünde bulundurularak  $20^\circ$ - $90^\circ$  tarama açısı aralığı ve  $2,0^\circ/\text{dk}$  tarama hızı seçilmiştir. XRD işlemi sonucunda elde edilen piklerin hangi kristalin faz yapısına tekabül ettiği belirlenirken, JCPDS pik verileri ve literatürde yer alıp tez konusu kaplamalarda çıkması muhtemel kristalin fazların mukayesesi yapılmıştır.

**Çizelge 3.4.** XRD uygulanan numunelere ait liste

Inconel 600 taban malzeme - ısıt işlemsiz	
Run 1(CrYAlN/CrYN)- ısıt işlemsiz	Run 2(CrYN/CrY)- ısıt işlemsiz
Run 1 – $400^\circ\text{C}$ – 15 dakika	Run 2 – $400^\circ\text{C}$ – 15 dakika
Run 1 – $400^\circ\text{C}$ – 30 dakika	Run 2 – $400^\circ\text{C}$ – 30 dakika
Run 1 – $400^\circ\text{C}$ – 60 dakika	Run 2 – $400^\circ\text{C}$ – 60 dakika
Run 1 – $750^\circ\text{C}$ – 15 dakika	Run 2 – $750^\circ\text{C}$ – 15 dakika
Run 1 – $750^\circ\text{C}$ – 30 dakika	Run 2 – $750^\circ\text{C}$ – 30 dakika
Run 1 – $750^\circ\text{C}$ – 60 dakika	Run 2 – $750^\circ\text{C}$ – 60 dakika
Run 1 – $1050^\circ\text{C}$ – 15 dakika	Run 2 – $1050^\circ\text{C}$ – 15 dakika
Run 1 – $1050^\circ\text{C}$ – 30 dakika	Run 2 – $1050^\circ\text{C}$ – 30 dakika
Run 1 – $1050^\circ\text{C}$ – 60 dakika	Run 2 – $1050^\circ\text{C}$ – 60 dakika



**Şekil 3.8.** XRD (X Işını Kırınım Ölçer) cihazından bir görüntü

### 3.7. SEM/EDS Analizleri

CrYAlN/CrYN (Run 1) ve CrY/CrYN (Run 2) PVD prosesleri esnasında cam numuneler üzerine kaplanmış gradyan-kompozit yapıları ince filmlerin kalınlıkları ve film yapısının belirlenmesi için Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) laboratuvarlarında bulunan Zeiss Sigma 300 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bunun yanında, oksidasyona tabi tutulmuş tüm numune yüzeylerinde elementel kompozisyonun tespiti için SEM cihazında bulunan enerji dağılım spektroskopisi (EDS) tekniği kullanılmıştır.



**Şekil 3.9.** DAYTAM laboratuvarlarına ait SEM/EDS cihazı

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Film Yapıları ve Kalınlıkları

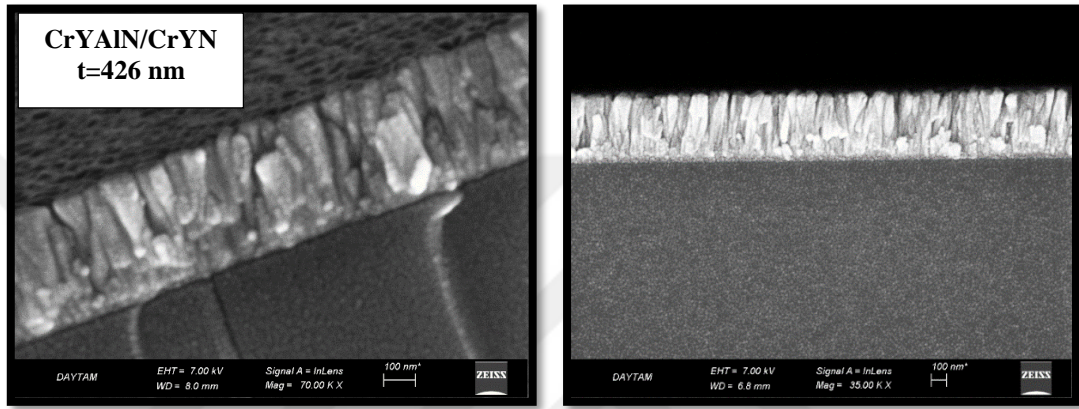
Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de, Run 1 ve Run 2 kaplamaları tatbik edilen cam numunelerin kesitlerinden elde edilmiş SEM görüntülerinde her iki film mikroyapısının yoğun kolonsal yapı sergilemekle birlikte Run 1’deki Al eklenmiş kaplamanın kolonsal yapısı Run 2’ye göre daha az yoğundur.

Literatürde, Inconel 600 taban malzeme yüzeyine uygulanmış MoS<sub>2</sub>/Ta kompozit kaplama çalışmasında, hedef malzemelere uygulanan akım değerlerinin artışıyla birlikte daha yoğun kolonsal yapı elde edilirken kaplama kalınlıklarının da artış gösterdiği tespit edilmiştir (Baran 2017). Tez çalışması kapsamında belirlenen akım parametreleri yoğun kolonsal yapının elde edilmesi için yeterli olmuştur. Film kaplama işlemlerinde ideal kaplama kalınlığının yakalanması, adezyon ve tokluk özelliklerinin artırılması için de ayrıca önem arz etmektedir (Ali *et al.* 2015).

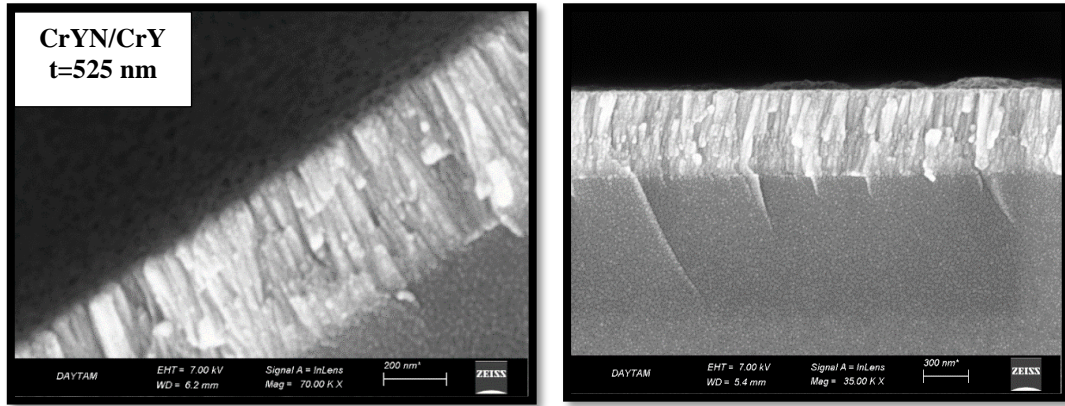
Vakum ortamında Run 1 kaplamaları yapılırken, toplam kaplama süresinin yarısında 1 amperlik akımla devreye giren Al hedeften kaynaklı olarak çalışma basıncında artış gerçekleşir. Bu etki nedeniyle hedef malzemelerden sıçratılan atomlar, taban malzeme yüzeyine ulaşırken daha yoğun bir plazmadan geçmek durumunda kalırlar. Ortaya çıkan yoğun plazma ortamında iyonların diğer iyonlarla çarpışarak enerjilerini kaybetmesi ve dolayısıyla taban malzemeye ulaşma ihtimalleri de böylece azalacaktır (Myandoab 2016). Run 2 de ise Al hedef devreden çıkarıldığı için kaplama kalınlığının belirlenmesinde temel etken CrY hedeftir. 1 amperlik akıma maruza kalan CrY hedeften ayrılan atomların ve ortamdaki iyonların taban malzeme yüzeyine ulaşmasında herhangi bir engel bulunmadığından Run 2’deki kaplama kalınlığı Run 1’e göre yüksek çıkmıştır.

Literatür araştırmaları göstermiştir ki; Y atomları CrAlN kafes yapısındaki Cr ve/veya Al atomlarının yerini alarak CrAlYN katı çözeltili kaplamaları oluşturmaktadır. CrAlYN

kaplamaların yüzey ve kesit morfolojileri sırasıyla konik tanecikler ve kolonsal yapılar sergilemektedir. Yüzey yapısındaki konik taneciklerin boyutları ve kesit yapısındaki kolonsal yapıların genişlikleri artan Y oranı ile birlikte düşüşe geçmektedir (Qi *et al.* 2014). Tez çalışması kapsamında oluşturulan Run 1 ve Run 2 kaplamalarından elde edilen kesit SEM görüntüleri bu sonuçlara belirgin şekilde uyum sağlamaktadır.



**Şekil 4.1.** Run 1 (CrYAIN/CrYN) gradyan-kompozit yapılı kaplamaya ait kesitin SEM görüntüleri



**Şekil 4.2.** Run 2 (CrYN/CrY) gradyan-kompozit yapılı kaplamaya ait kesitin SEM görüntüleri

## 4.2. EDS Analizleri Sonuçları

CFUBMS tekniği ile taban malzemeler üzerinde biriktirilmiş olan ince filmlerin kimyasal kompozisyonunun belirlenebilmesi için, EDS analiz yöntemi kullanılmıştır. Run 1 ve Run 2 kaplamaları ve bunlara ait oksidasyona uğramış film yapıları ayrı ayrı incelenmiş olup Çizelge 4.1 ve 4.2'de içeriğindeki Cr, Al, Y, N elementlerinin atomsal kompozisyonları yüzde (%) olarak belirtilmiştir.

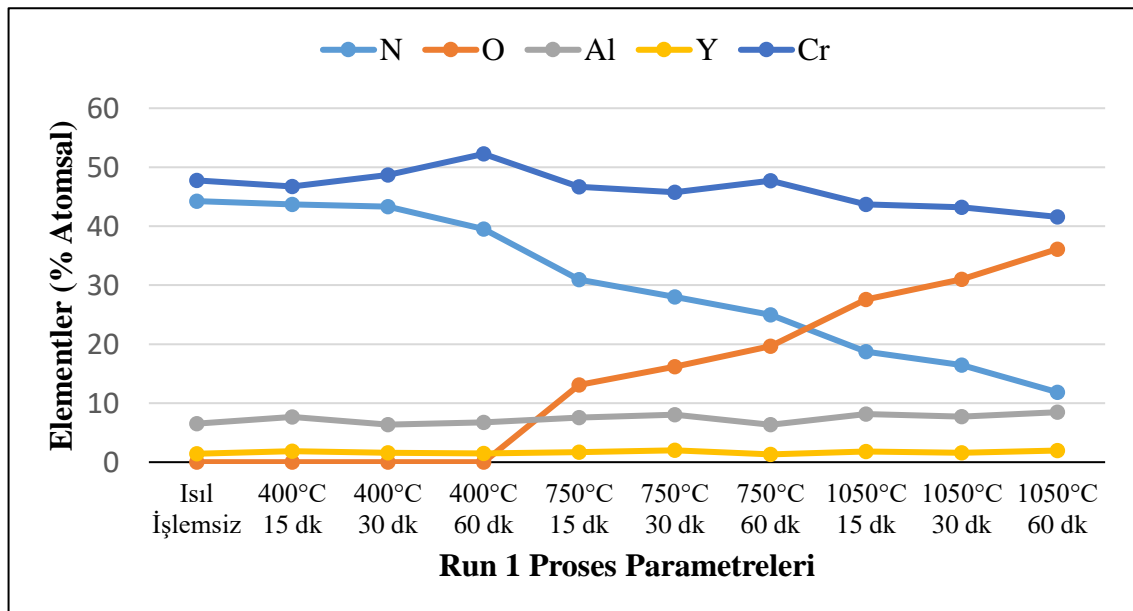
Run 1 kaplama prosesinde Al hedef 1,5 amperlik akıma maruz bırakıldığından dolayı, EDS analizinde Cr ve Y elementlerinin oransal büyüklükleri, Run 2 kaplama prosesindeki oranlara göre daha düşük seyretmiştir. Bunun yanında yükselen sıcaklık değerleriyle birlikte yapıdaki azotun düşüşe geçmesi dikkat çekmektedir.

Çalışmanın önceki kısmında belirtildiği üzere, Run 1 kaplamaları yapılırken devreye giren Al hedeften kaynaklı olarak, her iki hedeften buharlaştırılan atomlar ve iyonlar, taban malzeme yüzeyine ulaşırken daha yoğun bir plazmadan geçmek durumunda kalırlar. Bu durumun doğrudan bir etkisi olarak Run 1 türü kaplamalarda Y elementinin kompozisyondaki varlığının azaldığı görülmektedir.

Kaplama yapılarında artan sıcaklık etkisiyle oksijen varlığının da etkisinin araştırıldığı bu çalışmada 400°C'lerde oksijen elementine rastlanmamıştır. Bunun bir sonucu olarak bu sıcaklık dolaylarında film yapısının zararlı oksidasyon etkilerine maruz kalmadığı açıkça tespit edilmiştir. Ancak artan sıcaklık ve uygulama süresi ile filmlerin yapısındaki O elementi miktarı artmıştır. Bu durum filmlerin okside sıcaklığının 400°C'den büyük ve 750°C'den küçük olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.1.** CrYAlN/CrYN gradyan-kompozit yapılı ince film kaplamaların EDS analizleri

Koşullar	Elementler (% atomsal)				
	N	O	Al	Y	Cr
Isıl İşlemsiz	44,25	-	6,55	1,44	47,76
400°C - 15 dk	43,72	-	7,68	1,88	46,72
400°C - 30 dk	43,34	-	6,38	1,61	48,67
400°C - 60 dk	39,51	-	6,77	1,47	52,25
750°C - 15 dk	30,97	13,12	7,54	1,69	46,68
750°C - 30 dk	28,01	16,17	8,05	2,01	45,76
750°C - 60 dk	24,98	19,67	6,34	1,32	47,69
1050°C - 15 dk	18,75	27,56	8,16	1,81	43,72
1050°C - 30 dk	16,48	31,01	7,71	1,6	43,2
1050°C - 60 dk	11,87	36,12	8,47	1,96	41,58

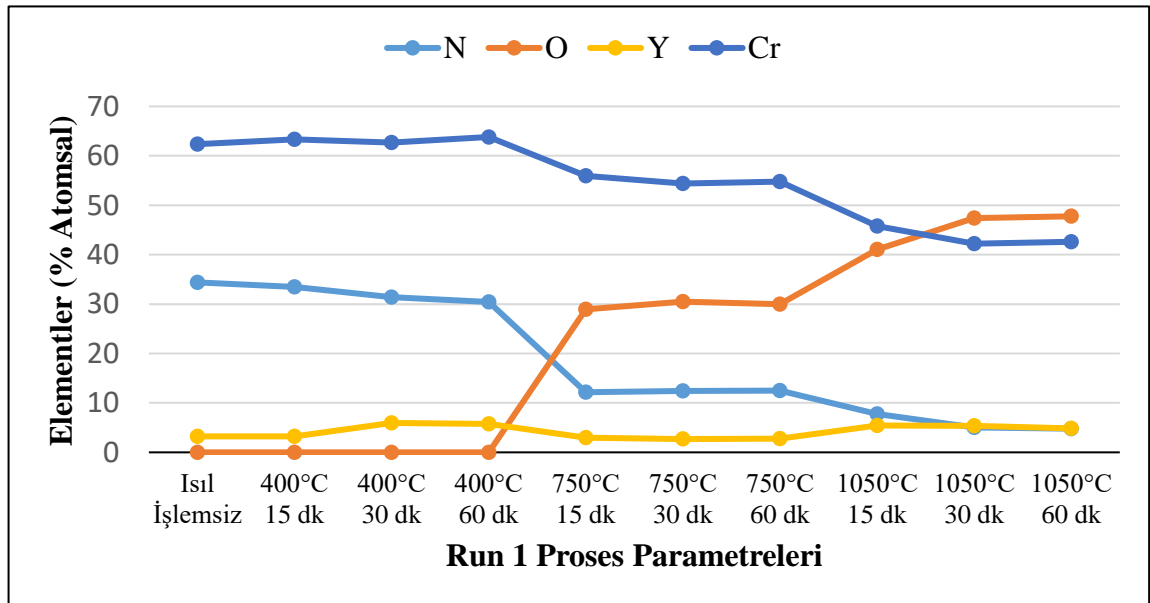


**Şekil 4.3.** Run 1 (CrYAlN/CrYN) gradyan-kompozit yapılı kaplamada değişen şartlara göre elementel dağılım grafiği



Çizelge 4.2. CrYN/CrY gradyan-kompozit yapılı ince film kaplamaların EDS analizleri

Koşullar	Elementler (% atomsal)			
	N	O	Y	Cr
Isıl İşlemsiz	34,39	-	3,25	62,36
400°C - 15 dk	33,47	-	3,23	63,3
400°C - 30 dk	31,37	-	5,95	62,68
400°C - 60 dk	30,41	-	5,78	63,81
750°C - 15 dk	12,18	28,92	2,96	55,94
750°C - 30 dk	12,45	30,48	2,69	54,38
750°C - 60 dk	12,48	29,96	2,78	54,78
1050°C - 15 dk	7,74	41,02	5,45	45,79
1050°C - 30 dk	5,02	47,41	5,35	42,22
1050°C - 60 dk	4,79	47,76	4,87	42,58



Şekil 4.4. Run 2 (CrYN/CrY) gradyan-kompozit yapılı kaplamada değişen şartlara göre elementel dağılım grafiği

### 4.3. Mikro Sertlik Test Sonuçları

Buehler mikrosertlik ölçüm cihazıyla, Inconel 600 taban malzemenin, ısıtıl işlem görmemiş Run 1 (CrYAlN-CrYN) kaplamanın ve ısıtıl işlem görmemiş Run 2 (CrYN/CrY) kaplamanın Knoop sertlik değerleri tespit edilmiştir. Taban malzemenin sertlik değeri 227 HK<sub>10g</sub> iken Run 1 kaplamada 395 HK<sub>10g</sub> ve Run 2 kaplamada 294 HK<sub>10g</sub> değerlerine ulaşılmıştır.

Talaşlı imalatta kesici takımlarda ve yüksek aşındırıcı etkilere maruza kalan sıcak-soğuk şekillendirme takımlarında kendine geniş yer bulan CrN seramik kaplamaların hali hazırda tatminkar olan mekanik ve tribolojik özelliklerinin daha da artırılması için yapılan çalışmalarda <math>< \%15</math> (atomsal) Al içerikli CrAlN film yapısından 35 GPa'a varan sertlik değerleri elde edilmiştir.

AISI M2 çeliği üzerine yapılan CrN kaplamaların taban malzemeye adezyonu (yapışma) 90 N'den daha yüksek kritik yüklenme değerlerinde seyretmekte iken CrAlN kaplamaların kritik adezyon kuvveti değerleri 60 N dolaylarında tespit edilmiştir. Bu sebeple, CrN kaplama yapısına dâhil edilen Al'nin adezyon özelliklerini olumsuz etkilediği söylenebilir (Brizuela *et al.* 2005).

Filmlerin adezyonunu etkileyen en önemli parametre sertliktir. Bir filmin sertliği arttıkça adezyon değeri düşmektedir. Önceki literatür çalışmalarında tespit edildiği üzere Cr temelli nitrür filmlere eklenen Al, Y, Zr gibi elementler CrN filmlerin sertliğini artırmaktadır. Eklenen bu elementlerle elde edilen yeni kaplamalar nano ölçekli birçok tabakadan oluştuğu için bu çoklu tabakaların lamel yapısının çatlak yayılmasını önlemesinden ve dislokasyon hareketini engellemesinden dolayı zorlu test koşullarında dâhi tek metal nitrit kaplamalara kıyasla aşınmaya karşı daha dayanıklı ve daha sert olduğu kanıtlanmıştır (Yang *et al.* 2004).

Literatürde, reaktif itriyum elementinin CrAlN film yapısına dâhil edilmesi ile sertlik değerlerindeki değişiminin araştırıldığı çalışmada, itriyum içermeyen CrAlN kaplamanın

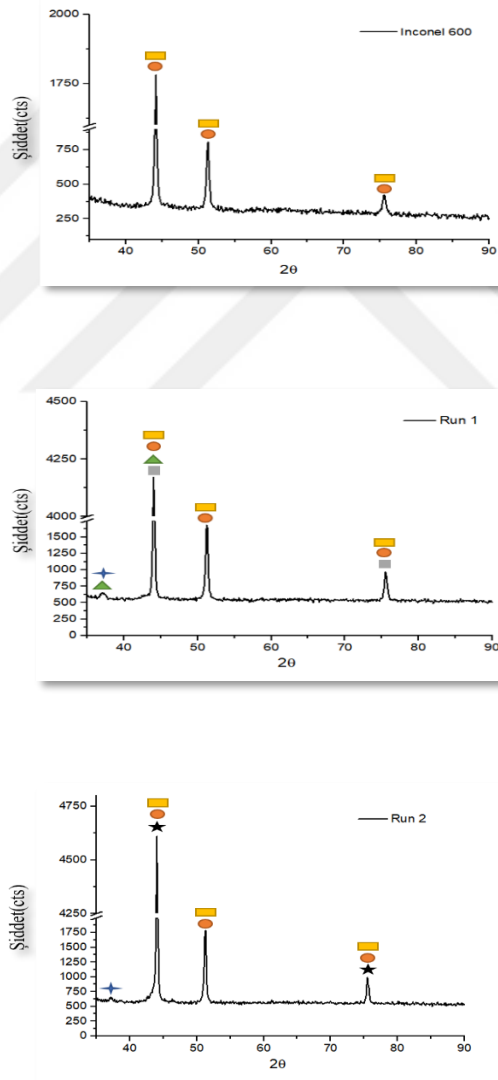
sertliği 28 GPa iken %1,6 (atomsal) itriyum içerikli CrAlYN sert kaplamaların sertlik değerinde bir miktar artışıla 30 GPa değeri kaydedilmiştir (Rojas *et al.* 2018). Bir başka çalışmada, %0-2,3 (atomsal) itriyum içeriğine sahip CrYAlN kaplamaların sertlik değerleri Hall-Petch ve Katı özelti sertleşmesi dolayısıyla 16 GPa'dan 25 GPa'a kadar çıktığı görülmüştür (Qi *et al.* 2014). Bunların yanında kaplama yapısındaki itriyum artışıyla, HSP yapının oluşma ihtimali artacağından kaplama sertliğinin düşmesi de mümkündür (Myandoab 2016).

Tüm bu hususlar göz önünde bulundurulduğunda, atomsal oranları sırasıyla %6,55 ve %1,44 olan Al ve Y içeriğine sahip Run 1 kaplamada sertlik değerlerinin daha fazla olduğu açıkça görülmektedir.

#### 4.4. XRD Analizleri Sonuçları

Inconel 600 taban malzeme ve ısıtıl işlem görmemiş Run 1 ve Run 2 taban malzemeler üzerinde biriktirilen ince film kaplamaların XRD testleri sonucunda elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.5’ de verilmiştir.

SEMBOL	■	●	★	▲	■	★	○	✕	◆	□	●	⊗
FAZ YAPISI	Cr	Ni	CrN	AlN	CrYAIN	CrYN	CrY	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> N	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>



Şekil 4.5. Inconel 600, Run 1 ve Run 2’ye ait XRD grafikleri

Elde edilen bu verilere göre;

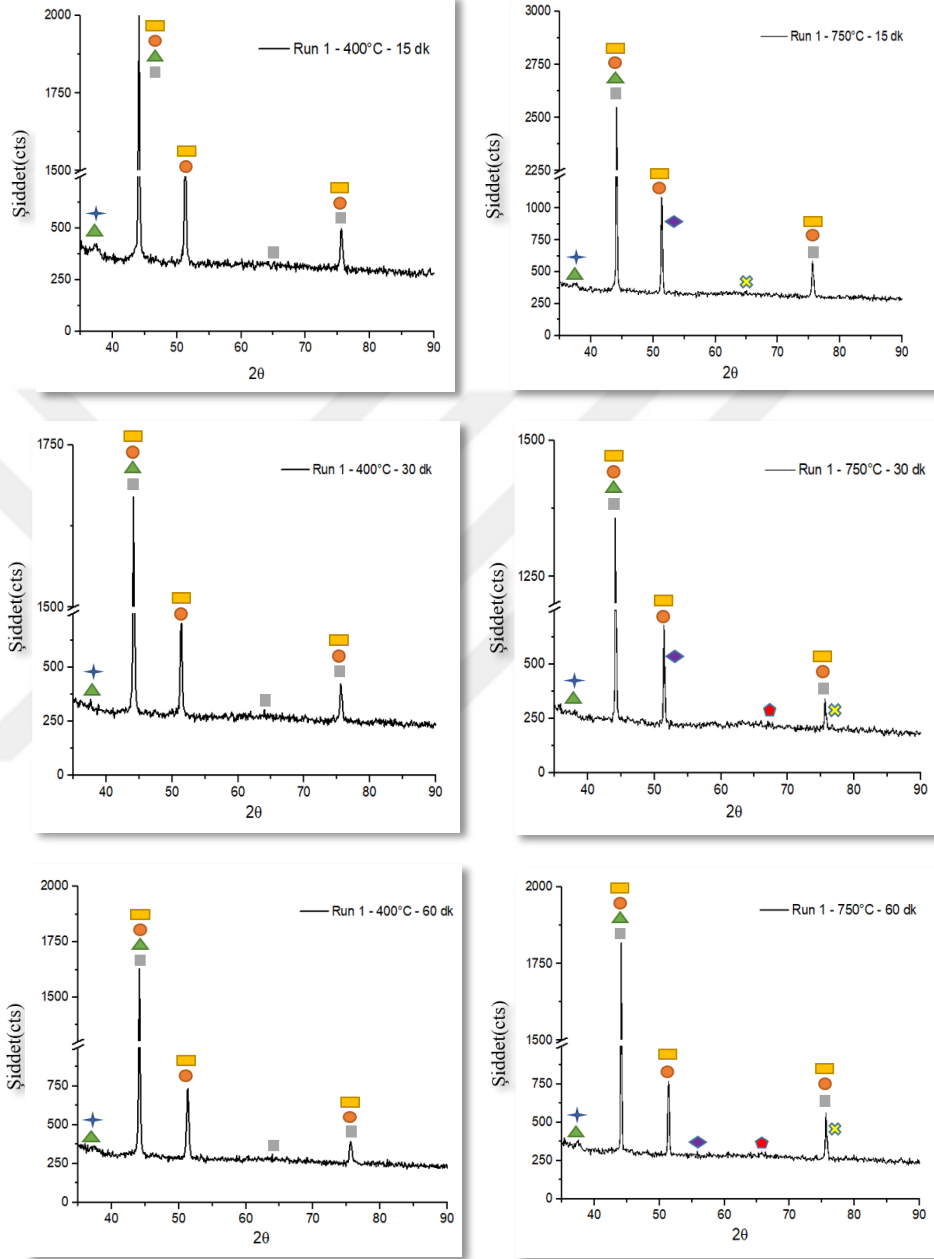
Inconel 600 taban malzemeyi oluşturan asgari %70'lik nikel oranı XRD piklerinde de kendini belirgin şekilde göstermiştir. Inconel 600 malzemedan daha önceki çalışmalarda alınan XRD verileri; elde ettiğimiz sonuçlara benzer şekilde 44, 52 ve 76 derecede Ni elementinin varlığını göstermiştir (Afzal *et al.* 2015). Söz konusu Ni piklerine denk gelen kısımlarda metalik Cr ve kübik CrN faz yapısına dâhil olmuş Al ve/veya Y sonucu oluşan CrYAlN ve/veya CrYN fazlarının oluşmasından kaynaklı olarak Run 1 ve Run 2 pik şiddetlerinde artış yaşanmıştır.

Run 1 prosesinde Al hedef malzemenin varlığından dolayı, JCPDS ve literatür verilerine dayanarak, 37° dolaylarında AlN fazını temsil eden bir pik belirdiği söylenebilir.













Kaplama yapılarındaki azot ise her iki kaplama prosesinde literatüre uygun olarak artan sıcaklık etkisiyle azalışa geçmiştir. Bu azalış sebebiyle yapıdaki fazla krom CrN'den Cr<sub>2</sub>N'e evrilir. Cr<sub>2</sub>N fazı, Run 1 için 750°C'lerde görülürken Run 2'de ise 1050°C'de kendisini göstermektedir.

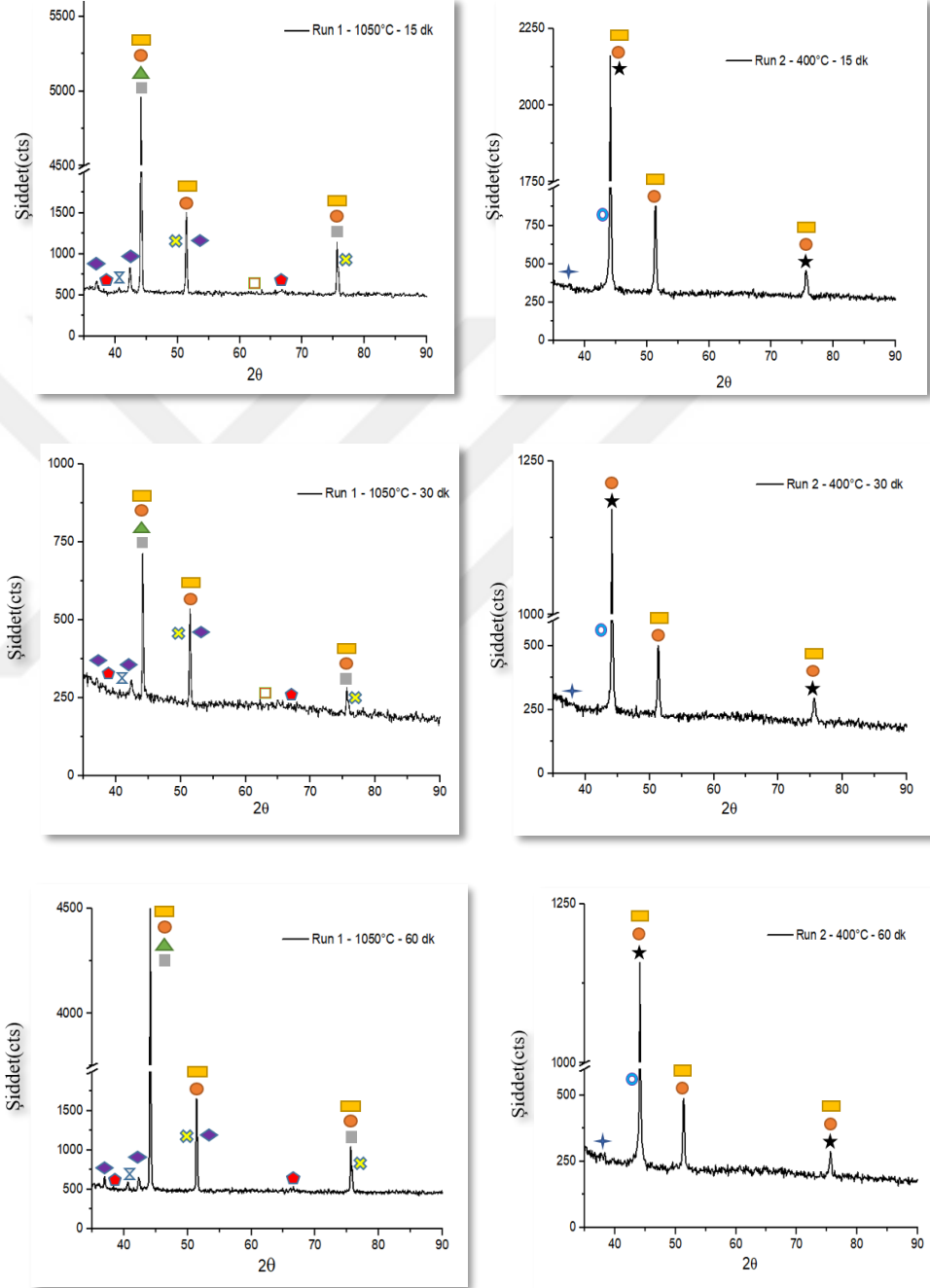
Al ve Cr atomlarının kaplanan film yüzeyine difüzyonuna bağlı olarak TiCrN ve TiAlN filmlerinde koruyucu yapıdaki krom ve alüminyum oksit tabakalarının oluştuğu ve oluşan bu oksit tabakalarının film yapısında ileri oksidasyonun önüne geçtiği literatürde daha önce gösterilmiştir (Tanaka *et al.* 1992; Lee *et al.* 2001). Run 1 ve Run 2 kaplamaların giderek artan sıcaklık ve zaman parametrelerindeki davranışları incelendiğinde, Run 1'de 750°C sıcaklıkta, yapıdaki CrN ve AlN bağlarının zayıflayarak Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlarının oluştuğu, krom ve alüminyuma bağlı bulunan azotun da serbest kaldığı görülmektedir. Run 2 kaplama yapılmış malzemelerde ise 750°C'de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı oluşmakla birlikte taban malzeme elementlerinden olan demirin difüzyon yoluyla yüzey yapısında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazını ortaya çıkardığı anlaşılmaktadır. Bu faz Run 2 de 750°C'de ortaya çıkarken Run 1'de 1050°C'de ortaya çıkmaktadır. Bu duruma sebep olarak, alüminyumun yüksek sıcaklıklarda difüzyon hızının yüksek olması ve oksijen difüzyonunu sınırlaması gösterilebilir (Joshi and Hu 1995; Sebayang *et al.* 2014).

SEMBOL	■	●	+	▲	■	★	○	×	◆	□	◆	×
FAZ YAPISI	Cr	Ni	CrN	AlN	CrYAIN	CrYN	CrY	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> N	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>



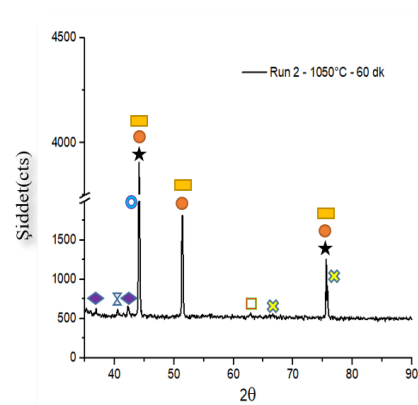
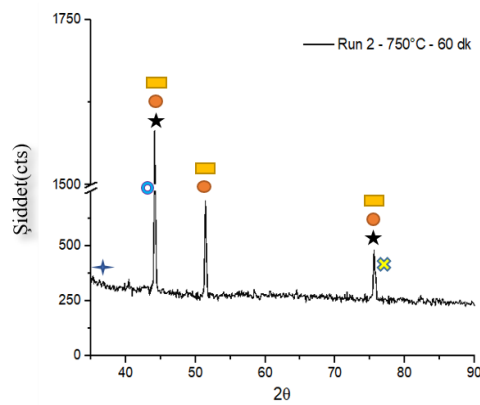
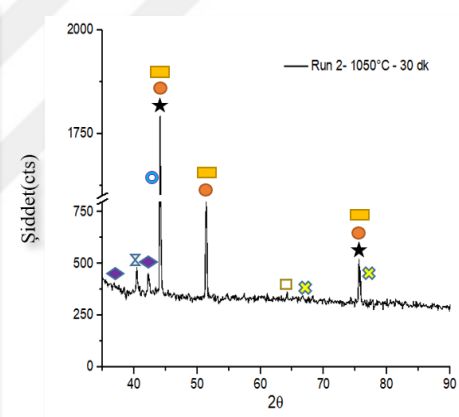
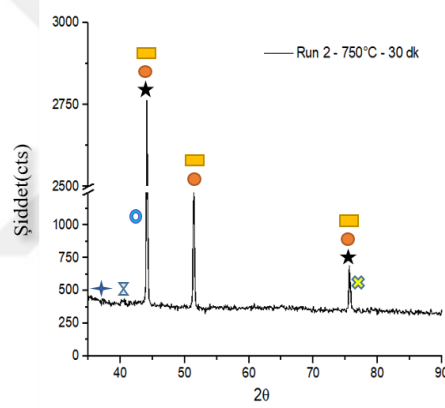
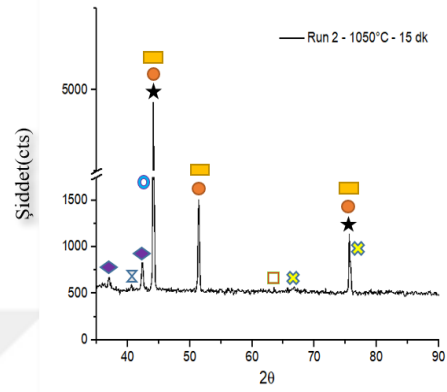
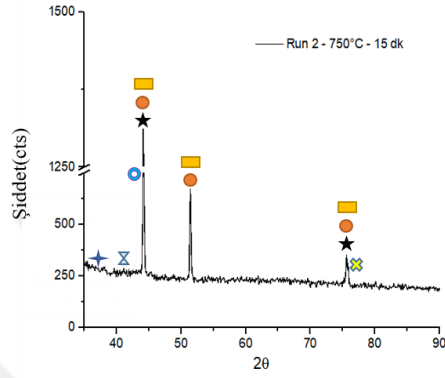
**Şekil 4.6.** 400°C ve 750°C sıcaklıkta 15, 30 ve 60 dk bekletilmiş Run 1 kaplamalara ait XRD grafikleri

SEMBOL												
FAZ YAPISI	Cr	Ni	CrN	AlN	CrYAIN	CrYN	CrY	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> N	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>



**Şekil 4.7.** 1050°C sıcaklıkta 15, 30 ve 60 dk bekletilmiş Run 1 ve 400°C sıcaklıkta 15, 30 ve 60 dk bekletilmiş Run 2 kaplamalara ait XRD grafikleri

SEMBOLE	■	●	★	▲	■	★	○	✕	◆	□	◆	✕
FAZ YAPISI	Cr	Ni	CrN	AlN	CrYAlN	CrYN	CrY	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> N	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>



Şekil 4.8. 750°C ve 1050°C sıcaklıkta 15, 30 ve 60 dk bekletilmiş Run 2 kaplamalara ait XRD grafikleri



#### 4.5. Oksidasyon Sonuçları

Kaplamaların oksidasyon işlemleri ısıtma fırınında, 25°C sıcaklık ve %50 neme sahip atmosferik ortama açık şekilde yapılmıştır.

Literatür çalışmalarında, CrAlYN kaplamaların oksidasyon direnci için faydalı Y içeriğinin %0,3-0,7 arasında olduğunu göstermektedir. Aşırı Y ilavesi yapıldığında, gözenekli ve koruyucu olmayan oksit tufallarının oluşumu sonucu CrAlYN kaplamaların oksidasyon direnci önemli ölçüde azalır (Qi *et al.* 2014).

400°C'de bekletilen malzemelerde süreden bağımsız olarak herhangi bir oksidasyon belirtisi yok iken 750°C'den itibaren oksidasyonun etkileri düşük pik değerlerinde de olsa kendini göstermeye başlamıştır. Bu sebeple, oksidasyon başlangıcının net olarak belirlenebilmesi için yapılacak başka çalışmalarda test sıcaklık değerlerinin birbirine daha yakın seçilmesinde fayda olacaktır.

Kaplamalarda oksidasyon direnci açısından bir kıyaslama yapılırsa, Run 2 tip kaplamanın 1050°C'deki XRD grafiğinde (Şekil 4.9) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının pik şiddetinin Run 1'e (Şekil 4.6) göre daha yüksek olduğu ve EDS analizi sonucu açığa çıkan oksijenin atomsal yoğunluğunun çok daha fazla olduğu açıkça görülebilmektedir. Bu sebeple, CrYAlN/CrYN gradyan-kompozit yapıları ince filmlerin oksidasyon direncinin CrYN/CrY kaplamalara göre daha fazla olduğu söylenebilir.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerden elde edilen veriler literatürdeki benzer nitelikteki çalışmalar ışığında yorumlandığında;

Kaplama yapısına dâhil edilen Al ve Y elementlerinin sertlik değerlerini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür.

XRD analizlerinden elde edilen grafikler incelendiğinde metalik Cr ve kübik CrN faz yapısına dâhil olmuş Al ve/veya Y elementlerinden kaynaklı olarak pik şiddetleri belirgin şekilde artış göstermiştir.

EDS verileri ışığında, zamandan (15 dk, 30 dk ve 60 dk) bağımsız olarak 400°C'lik sıcaklıkta Run 1 ve Run 2 için herhangi bir oksidasyon belirtisine rastlanmamıştır.

Run 1'de 750°C'de oksidasyon belirtisi olarak Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koruyucu oksit fazlarının varlığı dikkat çekmektedir. Run 2'de ise Run 1'e benzer şekilde 750°C'de oksidasyon belirginleşmeye başlarken, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koruyucu oksit fazıyla birlikte istenmeyen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit fazının oluştuğu tespit edilmiştir. Oysaki Run 1'de bu durum 1050°C'de ortaya çıkmaktadır. Bu da Al elementinin oksidasyonu sınırladığının bir belirtisidir. Dolayısıyla Run 2'ye kıyasla yapısında ilaveten Al içeren gradyan-kompozit yapılı Run 1 ince film kaplamalarında yüksek sıcaklık oksidasyon direncinin daha yüksek olduğu görülmüştür. İnce film kaplamaları konusunda yapılan literatür çalışmalarındaki Al etkisi, burada da benzer şekilde kendini göstermiştir.

Yüksek sıcaklıklarda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üst tabakasıyla birlikte oluşan oksitler, serbest oksijenin kaplama içine doğru difüzyon hızını sınırlayıp alt katmanlardaki azotu koruyarak ileri oksidasyonun önüne geçmektedir. Bu nedenle, düşük ve orta sıcaklık uygulamalarında kullanılacak CrYAlN filmlerde, koruyucu bir oksit oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda ilk muamelelerin yapılması uygun bir yöntem olabilir.

**KAYNAKLAR**

- Afzal, N., Deen, K.M., Ahmad, R., Niazi, Z., Farooq, A., Rafique, M., Kim, Y.S. and Khaleeq-ur-Rahman, M., 2015. Improvement in the pitting resistance of inconel-600 by nitrogen ions implantation. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 51 (3), 481-485.
- Ali, R., Sebastiani, M., Bemporad, E., 2015. Influence of Ti–TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion. *Materials & Design*, 75, 47-56.
- Alsaran, A., Çelik, A., Karakan, M., Yetim, F., 2003. Yüzey mühendisliğinde yeni bir yaklaşım; dubleks yüzey işlemi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9 (1), 1-7.
- Arnell, R.D., Kelly, P.J., 1999. Recent advances in magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 112, 170–176.
- Baran, Ö., (2017). Adhesion and fatigue resistance of Ta-doped MoS<sub>2</sub> composite coatings deposited with pulsed-DC magnetron sputtering. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 31 (11), 1181-1195.
- Baz, Z., Esen, R., 2008. Atmalı filtreli katodik vakum ark depolama yöntemiyle çinko nitrür (Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) üretimi ve optiksel özellikleri, *Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19 (5), 37-48.
- Behrisch, R., 1981. *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids*. Springer-Verlag, 289 p, Berlin, Germany.
- Birkholz, M., Fewster, P.F., Genzel, C., 2006. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 370 p, Weinheim, Germany.
- Bouzakis, K.D., Michailidis, N., Gerardis, S., Katirtzoglou, G., Lil, E., Pappa, M., Brizuela, M., Garcia-Luis, A., Cremer, R., 2008. Correlation of the impact resistance of variously doped CrAlN PVD coatings with their cutting performance in milling aerospace alloys. *Surface and Coatings Technology*, 203, 781–785.
- Boyer, R., Welsch, G. and Collings, E.W., 1994. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. ASM International, 1176 p, Materials Park, Ohio.
- Bragg, W.L., 1913. *The Diffraction Of Short Electromagnetic Waves by A Crystal*. Cambridge University Press, 17 (1), 43–57.
- Brizuela, M., Luis, A.G., Braceras, I., Onate, J.I., Sanchez-Lopez, J.C., Martinez, D.M., Cartes, C.L., Fernandez, A., 2005. Magnetron sputtering of Cr(Al)N coatings: Mechanical and tribological study. *Surface and Coatings Technology*, 200, 192–197.
- Budynas, R.G. and Nisbett, J.K., 2011. *Shigley's Mechanical Engineering Design*. McGraw-Hill Inc., 1082 p, New York, USA.
- Bull, S.J., Jones, A.M., 1996. Multilayer coatings for improved performance. *Surface and Coatings Technology*, 78, 173-184.
- Cao, X. Q., Vassen, R., Stoeber, D., 2004. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1-10.
- Chan, W., Gao, M.C., Doğan, Ö.N., King, P., 2009. Thermodynamic assessment of Cr-Rare earth systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion Supplemental Proceedings: Volume 2: Materials Characterization, Computation and Modeling TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, 30 (6), 578-586.

- Chim, Y.C., Ding, X.Z., Zeng, X.T., Zhang, S., 2009. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films*, 517, 4845-4849.
- Czerwinski, Frank, 2012. Thermochemical Treatment of Metals Chapter 5. Heat Treatment-Conventional and Novel Application, Ed: Czerwinski, F. Intech Open, Canada, 73-112.
- Dominguez, Meister, S., El Mrabet, S., Escobar-Galindo, R., Mariscal, A., Jiménez de Haro, M.C., Justo, A., Brizuela, M., Rojas, T.C., Sánchez-López, J.C., 2015. Role of Y in the oxidation resistance of CrAlYN coatings. *Applied Surface Science*, 353, 504–511.
- Dutta, J., Hornyak, G.L., Moore, J.J., Tibbals, H.F., 2009. *Fundamentals of Nanotechnology*. CRC Press, 780 p, Florida, USA.
- El-Awadi, G.A., Abdel-Samad, S., Elshazly, E.S., 2016. Hot corrosion behavior of Ni based inconel 617 and inconel 738 superalloys. *Applied Surface Science*, 378, 224–230.
- Gabe, D.R., 1978. *Principles of Metal Surface Treatment and Protection*. 2nd edition, Pergamon International Library: International Series on Materials Science and Technology Volume: 28, 211 p, London, UK.
- Gannon, E., Tripp, C.T., Knospe, A.K., Ramana, C.V., Deibert, M., Smith, R.J., Gorokhovskiy, V.I., Shutthanandan, V., Gelles, D., 2004. High-temperature oxidation resistance and surface electrical conductivity of stainless steels with filtered arc Cr-Al-N multilayer and/or superlattice coatings. *Surface and Coatings Technology*, 188-189, 55-61.
- George, J., 1992. *Preparation of Thin Films*. CRC Press, 373 p, New York, USA.
- Gu, Y.F., Harada, H., Ro, Y., 2004. Chromium and chromium-based alloys: Problems and possibilities for high temperature service. *The Journal of the Minerals*, 56 (9), 28-33.
- Holmberg, K., Matthews, A., 1994. *Coatings Tribology : Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Chapter 2: Surface and Coating Methods. Elsevier Science, 28 (1), 7-32.
- Huang, K., P.Y. Hou, J.B., Goodenough, 2001. Good enough reduced area specific resistance for iron-based metallic interconnects by surface oxide coatings. *Materials Research Bulletin*, 36, 81–95.
- Hughes, M., 2016. What is HIPIMS? High Power Impulse Magnetron Sputtering. Semicore Equipment, Inc., <http://www.semicore.com/news/93-what-is-hipims> (10.06.2019).
- Ives, M., 1994. *Fundamental Studies of The PVD Technique*, A Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements of Sheffield Hallam University for the degree of Doctor of Philosophy, Chapter 2
- Joshi, A., Hu, H.S., 1995. Oxidation behavior of titanium-aluminium nitrides. *Surface and Coatings Technology*, 76-77, 499-507.
- Kalkan, N., 2008. PVD Yöntemi ile TiN, CrN Ve TiN /CrN Kaplanmış Soğuk İş Takım Çeliğinin Aşınma Performanslarının Deneysel İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Kawate, M., Hashimoto, A.K., Suzuki, T., 2003. Oxidation resistance of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N and Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films. *Surface and Coatings Technology*, 165, 163–167.

- Keleşoğlu, E., 2011. Sert Kaplamalar Üretim Teknikleri ve Özellikleri. Yıldız Teknik Üniversitesi, 121 s, İstanbul.
- Lee, D.B., Kima, M.H., Lee, Y.C., Kwon, S.C., 2001. High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating. *Surface and Coatings Technology*, 141, 232-239.
- Lin, J., Mishra, B., Moore, J.J., Sproul, W.D., 2006. Microstructure, mechanical and tribological properties of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS). *Surface and Coatings Technology*, 201, 4329–4334.
- Mahamood, R.M., Akinlabi, E.T., Shukla, M., Pityana, S., 2012. Functionally Graded Material: An Overview. *Proceedings of the World Congress on Engineering Vol: III*, London, U.K.
- Makino, Y., Nogi, K., 1998. Synthesis of pseudobinary Cr-Al-N films with BI structure by rf-assisted magnetron sputtering method. *Surface and Coatings Technology*, 98, 1008-1012.
- Mattox, D.M., 1998. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. Noyes Publications, 944 p, Albuquerque, New Mexico.
- Mattox, D.M., 2010. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing Second Edition*. Elsevier Inc., 792 p, USA.
- Minisker, M.A., 2009. Termal sprej yöntemiyle oluşturulan kaplamaların mekanik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Mo, J., Wu, Z., Yao, Y., Zhang, Q., Wang, Q., 2018. Influence of Y-addition and multilayer modulation on microstructure, oxidation resistance and corrosion behavior of  $\text{Al}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{N}$  coatings. *Surface and Coatings Technology*, 342, 129–136.
- Navinsek, B., Panjan, P., Cvelbar, A., 1995. Characterization of low temperature CrN and TiN (PVD) hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 74-75 (1), 155-161.
- Oktay, G., 2007. Katodik Ark Fbb Yöntemi İle Ti6Al4V Altlık Malzemesi Üzerine Kaplanmış Magnezyumun Morfolojisine Bias Geriliminin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özdemir, Y., 2015. Saf Titanyum ve Ti6Al4V Alaşımının Yüksek Sıcaklıkta Oksidasyon Davranışı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- PalDey, S., Deevi, S.C., 2003. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. *Materials Science and Engineering, A* 342, 58-79.
- Pfeifer, M., 2009. *Materials Enabled Designs*. Elsevier Inc., 320 p, USA.
- Pierson, H.O., 1999. *Handbook Of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology and Applications*. Second Edition, Noyes Publications Park Ridge, 506 p, New Jersey, U.S.A.
- Powell, R.A., Rossnagel, S., 1998. *PVD For Microelectronics Sputter Deposition Applied To Semiconductor Manufacturing*. Academic Press, Elsevier, 418 p, USA.
- Qi, Z.B., Wua, Z.T., Wang, Z.C., 2014. Improved hardness and oxidation resistance for CrAlN hard coating with Y addition by magnetron co-sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 259, 146-151.

- Rie, K.T. and Broszeit, E., 1995. Plasma diffusion treatment and duplex treatment-recent development and new applications. *Surface and Coatings Technology*, 76-77, 425-436.
- Rojas, T.C., Dominguez, Meister, S., Brizuela, M., Sánchez-López, J.C., 2018. High-temperature oxidation of CrAlYN coatings: Implications of the presence of Y and type of steel. *Surface and Coatings Technology*, 354, 203–213.
- Rovere, F., Mayrhofer, H., 2008. Vacuum, surfaces, and films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 26, 29 -35.
- Schiller, S., Goedicke, K., Reschke, J., Kirchoff, V., Schneider, S., Milde, F., 1993. Pulsed magnetron sputter technology. *Surface and Coatings Technology*, 61 (1-3), 331–337.
- Sebayang, D., Khaerudini, D.S., Othman, M.A., Hasan, S., Mahzan, S., Fredrick, D., Sujitno, D., Untoro, P., 2014. Comparison of high temperature oxidation of nanocrystalline FeCr alloy consolidated by spark plasma sintering and hot pressing. *World Journal of Engineering*, 11(2), 123-130.
- Sert, H., 1997. PVD ile TiN kaplanmış alüminyum ekstrüzyon kalıplarının yüzey özellikleri ve aşınma performanslarının deneysel incelenmesi. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Simon, A.H., 2012. Sputter Processing, IBM Microelectronics, Hopewell Junction, NY, *Handbook of Thin Film Deposition Techniques, Processes, and Technologies Third Edition*. Ed: Krishna Seshan, Elsevier, Inc., 408 p, USA.
- Smith, D.L., 1995. *Thin-Film Deposition, Principles and Practice*. McGraw-Hill Inc., 644 p, USA.
- Swann, S., 1988. Magnetron sputtering. *Physics in Technology*, 19 (2), 67-75.
- Tanaka, Y., Gür, T.M., Kelly, M., Hagstrom, S.B., Ikeda, T., Wakihira, K. and Satoh, H. 1992. Properties of (Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N coatings for cutting tools prepared by the cathodic arc ion plating method. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 10 (4), 1749-1756.
- Thomas, A., El-Wahabi, M., Cabrera, J.M., Prado, J.M, 2006. High temperature deformation of inconel 718, *Journal of Materials Processing Technology*, 177 (1), 469-472.
- Ürgen, M., 1997. Modern yüzey işlem teknolojileri ve Türkiye'deki gelişmeler. 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul.
- Valente-Feliciano, A.M., 2013. HIPIMS: A new generation of film deposition techniques for surface applications. *Proceedings of SRF2013*, Paris, France.
- Wasa, K., Hayakawa, S., 1992. *Handbook of Sputter Deposition Technology Principles, Technology and Applications*. Elsevier Inc., 317 p, USA.
- Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H., 2004. *Thin Film Materials Technology Sputtering Of Compound Materials*. Elsevier Inc., 531 p, USA.
- Wasa, K., Kanno, I., Kotera, H., 2012. *Handbook of Sputter Deposition Technology Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials and MEMS Second Edition*. Elsevier Inc., 660 p, USA.
- Window, B., Savvides, N., 1986. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 4 (2), 196–202.
- Xiu-Tian, Y., Yongdong, X., 2010. *Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*. Springer Verlag, 342 p, London, UK.

- Xu, Y.X., Chen, L., Pei, F., Du, Y., 2016. Structure and thermal properties of TiAlN/CrN multilayered coatings with various modulation ratios. *Surface and Coatings Technology*, 304, 512–518.
- Xu, Y.X., Riedl, H., Holec, D., Chen, L., Du, Y., Mayrhofer, P.H., 2017. Thermal stability and oxidation resistance of sputtered Ti-Al-Cr-N hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 324, 48–56.
- Yang, S., Wiemannb, E., Teer, D.G., 2004. The properties and performance of Cr-based multilayer nitride hard coatings using unbalanced magnetron sputtering and elemental metal targets. *Surface and Coatings Technology*, 188-189, 662-668.
- Yasumaru, N., Tsuchida, K., Saji, E., Ibe, T., 1993. Mechanical properties of type 304 austenitic stainless steel coated with titanium nitride after Ion-nitriding. *Materials Transactions*, 34 (8), 696-702.
- Zhecheva, A., Sha, W., Malinov, S., Long, A., 2005. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface and Coatings Technology*, 200 (7), 2192-2207.

## ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Artvin ili Yusufeli ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli ili Derince ilçesinde tamamladı. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nü kazandı ve 2012 yılında bu bölümden mezun oldu. 2016 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İmalat ve Konstrüksiyon Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

