

Magnetron sıçratma yöntemiyle biriktirilen TiWSiN ince filmlerin yapısal ve tribolojik özelliklerine farklı azot akış hızlarının etkisinin araştırılması

Investigation of the effect of different nitrogen flow rates on the structural and tribological properties of TiWSiN thin films deposited by magnetron sputtering

Semih DURAN^{*1} , Ahmet Melik YILMAZ² , Hikmet ÇİÇEK² 

¹Kafkas Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 36100, Kars

²Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 25050, Erzurum

• Geliş tarihi / Received: 24.03.2025

• Kabul tarihi / Accepted: 16.07.2025

Öz

TiWSiN ince filmler magnetron sıçratma yöntemiyle farklı azot akış hızlarında biriktirilerek üretilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile üretilen filmlerin kalınlıkları 1.71 μm ve 1.39 μm olarak ölçülmüştür. Artan azot akış miktarının, film kalınlıklarında belirgin bir azalmaya yol açtığı gözlemlenmiştir. X-ışını kırınım (XRD) cihazı ile TiWSiN ince filmlerde farklı açılar ve düzlemlerde sadece TiN kristallerinin oluştuğu belirlenmiştir. Enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) cihazı ile filmlerin kimyasal kompozisyonlarını oluşturan Ti, W, Si ve N elementlerinin atomik oranları belirlenmiştir. TiWSiN ince filmlerin sertlik değerlerinin tespit edilmesi için mikro sertlik ölçümleri yapılmıştır. En yüksek sertlik değeri 6.8 GPa ile N-40 filminde ölçülmüştür. Filmin mikro yapısında baskın olan TiN (111) fazının varlığı, N-40 filminde sertliğin artmasına katkıda bulunmuştur. TiWSiN ince filmlerin tribolojik testleri aşınma cihazı ve 3D profilometre cihazı kullanılarak araştırılmıştır. Yapılan aşınma testlerinde, N-40 filminin aşınma hızı 1.81×10^{-5} ($\text{mm}^3/(\text{N.m})$) ve N-50 filminin aşınma hızı ise 9.98×10^{-5} ($\text{mm}^3/(\text{N.m})$) olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, 4 sccm azot akış hızında biriktirilen N-40 filminin aşınma direncinin N-50 filmine kıyasla yaklaşık 5.5 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tribotest sonuçları, N-40 filminin aşınma derinlik profilinin filmin taban malzeme üzerinde varlığını sürdürdüğünü açıkça ortaya koymuştur. Bu bulgular, N-40 filminin tribolojik performansının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, azot akış hızının kontrolünün TiWSiN filmlerin performansını doğrudan etkilediği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Aşınma, Magnetron sıçratma, Sürtünme katsayısı, Sertlik, TiWSiN

Abstract

TiWSiN thin films were deposited using the magnetron sputtering method at different nitrogen flow rates. The thicknesses of the films, measured by scanning electron microscopy (SEM), were 1.71 μm and 1.39 μm . An increase in nitrogen flow resulted in a noticeable reduction in film thickness. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the formation of only TiN crystals in different angles and planes. The atomic ratios of Ti, W, Si, and N elements forming the chemical composition of the films were determined using energy dispersive spectroscopy (EDS). Microhardness measurements were performed to determine the hardness values of TiWSiN thin films. The highest hardness value of 6.8 GPa was measured in the N-40 film. The presence of the predominant TiN (111) phase in the film's microstructure has contributed to the increased hardness in the N-40 film. The tribological tests of TiWSiN thin films were investigated using a wear testing device and a 3D profilometer. The wear rates were calculated as $1.81 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ for N-40 and $9.98 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ for N-50. The results revealed that the wear resistance of the N-40 film, deposited at 4 sccm nitrogen flow, was approximately 5.5 times higher than that of N-50. Tribotest results showed that the wear depth profile of N-40 remained intact on the substrate. These findings indicate that the N-40 film exhibits better tribological performance. Consequently, it has been determined that the control of nitrogen flow rate directly affects the performance of TiWSiN thin films.

Keywords: Wear, Magnetron sputtering, Coefficient of friction, Hardness, TiWSiN

1. Giriş

1. Introduction

Modern endüstriyel faaliyetlerin ve teknolojik gelişmelerin hız kesmeden devam ettiği çağımızda, kullanılan mühendislik malzemelerinden beklenen performans sınırları sürekli olarak zorlanmaktadır. Özellikle imalat,

*Semih DURAN; semih.duran@kafkas.edu.tr

havacılık, otomotiv, enerji ve elektronik gibi kritik sektörlerde, ekipman ve bileşenlerin maruz kaldığı zorlu çalışma koşulları (yüksek sıcaklıklar, aşındırıcı ortamlar, yüksek yükler, sürtünme ve darbe etkileri) geleneksel malzemelerin ömrünü önemli ölçüde kısaltmakta ve performanslarını olumsuz etkilemektedir (Jehn, 2000; Shtansky vd., 2010; Maher vd., 2022). Bu bağlamda, malzeme yüzeylerinin özelliklerini iyileştirerek bu tür olumsuzlukların önüne geçmek veya etkilerini en aza indirmek amacıyla geliştirilen ince film teknolojileri ve yüzey mühendisliği uygulamaları, son yıllarda büyük bir ilgi ve önem kazanmıştır.

Yüksek kaliteli ince filmlerin üretimi, arzu edilen kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Ancak, endüstriyel ortamlarda sıklıkla karşılaşılan tehlikeli ve yıpratıcı koşullar, tek bir malzemede bir arada bulunması güç olan bir dizi özelliği zorunlu kılmaktadır. Yüksek sıcaklık, nem, aşınma ve sürtünme gibi faktörlerin eş zamanlı olarak etkili olduğu birçok endüstriyel süreçte, kullanılan araç ve gereçlerin kullanım ömrü ciddi şekilde tehdit altındadır. Günümüzde, modern araçların ve ekipmanların büyük bir çoğunluğu, mekanik arızaları önlemek ve kullanım ömrünü uzatmak amacıyla ince koruyucu kaplamalarla güçlendirilmektedir. Bu koruyucu kaplamaların başarısı, sadece tek bir özelliğin mükemmelliğine değil, aynı zamanda mekanik, tribolojik (sürtünme ve aşınma), optik, elektriksel, termal ve/veya elektrokimyasal özellikler arasındaki hassas dengeye de bağlıdır. Çok bileşenli ince filmler, farklı alaşım elementlerinin bir araya getirilmesi sayesinde bu dengeyi sağlayabilmekte ve her bir alaşım malzemesinin avantajlı özelliklerinden yararlanarak, toplam performansı artırmak ve uygulama alanlarını genişletmek mümkün olmaktadır (Jehn, 2000; Shtansky vd., 2010). Bu yaklaşım, malzemelerin sadece yüzey özelliklerini değil, aynı zamanda temel yapılarını da kontrol etme imkânı sunarak, nanoyapılı ve kompozit malzemelerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır (Duan vd., 2020; Macías vd., 2021; Hu vd., 2023).

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan ince filmlerden beklenen temel özellikler arasında yüksek sertlik, aşınma direnci, korozyon direnci, termal kararlılık ve düşük sürtünme katsayısı sayılabilir (Dursun & Soutis, 2014; Tisza & Czinege, 2018). Bu özellikler, özellikle kesici takımlar, kalıplar, otomotiv parçaları, havacılık bileşenleri ve elektronik cihazlar gibi alanlarda performansı doğrudan etkilemektedir. Örneğin, kesici takımların yüksek hızlarda ve sert, aşınmaya dayanıklı malzemelerle (örneğin süperalaşımlar ve sert çelikler) çalışabilmesi için, yüzeylerinde yüksek sertlik ve aşınma direncine sahip kaplamalar bulunması gerekmektedir (Beake & Fox-Rabinovich, 2014; Chen vd., 2016; Thampi vd., 2016; Çam vd., 2022). Benzer şekilde, korozyonun önlenmesi gereken denizcilik ve kimya endüstrilerinde kullanılan malzemelerin yüzeyleri, korozyona dayanıklı ince filmlerle kaplanarak ömürleri uzatılmaktadır (Y. Zhu vd., 2020; Yang vd., 2025). Bu gereksinimleri karşılamak amacıyla, son yıllarda TiN bazlı kaplamalar, yaygın olarak kullanılmaktadır (Chang vd., 2018). TiN, yüksek sertliği, iyi aşınma direnci ve kimyasal kararlılığı sayesinde birçok uygulamada başarılı sonuçlar vermiştir (Musil 2000; Kelly & Arnell, 2000; Abadias, 2008). Ancak, yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon direncinin yetersiz olması ve bazı özel uygulamalar için daha üstün özelliklere ihtiyaç duyulması, araştırmacıları üç veya dört bileşenli nitrür esaslı kaplamaların geliştirilmesine yöneltmiştir (Chauhan & Rawal, 2014; Hu vd., 2023). Bu bağlamda, TiAlN, TiSiN, TiCrN, TiWN ve TiSiCN gibi çok bileşenli kaplamalar, geliştirilmiş mekanik, tribolojik ve termal özellikleriyle dikkat çekmektedir (Miletić vd., 2014; Thampi vd., 2016; Liu vd., 2021; Cicek vd., 2023).

TiSiN kaplamalar, özellikle silisyumun nitrür yapısına dahil edilmesiyle amorf Si_3N_4 fazının oluşumu sayesinde, tane sınırlarını güçlendirmesi ve yüksek sıcaklık kararlılığını artırması nedeniyle önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir (Duan vd., 2020). Si_3N_4 fazının varlığı, TiSiN kaplamaların oksidasyon direncini önemli ölçüde iyileştirmekte ve yüksek sıcaklıklarda sertliklerini korumalarına yardımcı olmaktadır (Pei vd., 2018; Moritz vd., 2020). Ayrıca, silisyumun TiN yapısında çözünmesi veya arayüzeylerde Si_3N_4 nano-kümelere oluşumu, kaplamanın mikroyapısını incelterek sertlik ve tokluk gibi mekanik özelliklerini de olumlu yönde etkileyebilmektedir (Niederhofer vd., 2001; J. Q. Zhu vd., 2013).

TiSiN kaplamaların performansını daha da artırmak amacıyla, farklı yaklaşımlar denenmektedir. Bunlardan biri, Ag elementinin TiSiN yapısına dahil edilmesidir. Ag ilavesinin, özellikle tribolojik uygulamalarda yağlayıcı etki sağlayarak sürtünme katsayısını düşürdüğü ve aşınma direncini artırdığı düşünülmektedir. Ayrıca, Ag nanopartiküllerinin kaplama içinde dağılması, kaplamanın yoğunluğunu artırabilir ve korozyon direncini iyileştirebilir. Tavlama işlemleri de TiSiN ve TiSiN/Ag gibi kaplamaların özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Bu gibi işlemler, kaplama içindeki kalıntı gerilimlerini azaltabilir, mikroyapıyı düzenleyebilir ve faz dönüşümlerini tetikleyerek sertlik, yapışma ve korozyon direnci gibi özellikleri optimize edebilir (Zhu vd., 2020).

Son yıllarda, W gibi ağır elementlerin nitrür esaslı kaplamalara alaşım elementi olarak katılması, bu malzemelerin performansını önemli ölçüde iyileştiren bir başka umut verici yaklaşımdır. Tungstenin yüksek erime noktası, yüksek sertliği ve aşınma direnci, W içeren nitrür kaplamaların özellikle yüksek sıcaklık uygulamaları ve zorlu mekanik koşullar altında üstün performans göstermesini sağlamaktadır (Dubey vd., 2016; Sangiovanni vd., 2016). TiWN (Titanyum Tungsten Nitrür) ve TiWSiN (Titanyum Tungsten Silisyum Nitrür) gibi kaplamalar, TiN ve TiSiN'in avantajlı özelliklerini W'nin katkılarıyla birleştirerek, daha da geliştirilmiş mekanik, tribolojik ve termal özellikler sunmaktadır. Özellikle TiWSiN kaplamalar, silisyumun amorf yapıyı stabilize etme ve oksidasyon direncini artırma etkisiyle birlikte, tungstenin yüksek sertlik ve aşınma direnci özelliklerini bir araya getirerek, çok yönlü bir koruyucu kaplama malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Özellikle kesici takımlar ve şekillendirme kalıplarında, aşınmayı azaltmak ve yüksek sıcaklıklarda işlevselliğini sürdürmek amacıyla kullanılmaktadır (Macías vd., 2018, 2021; Hu vd., 2023).

Önceki çalışmalarda, TiWSiN sisteminin mekanik, tribolojik veya elektrokimyasal özelliklerinin, optimal biriktirme koşulları belirlenerek daha da geliştirilebileceği düşünülmektedir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar, farklı biriktirme parametrelerinin ince filmlerin yapısal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini anlamayı ve bu özellikleri optimize etmeyi amaçlamaktadır. TiWSiN ince filmlerinin sentezi için optimal biriktirme parametrelerini bulmayı hedefleyen bir çalışmada, tungsten hedef gücü, silisyum hedef gücü, N₂/Ar gaz akış hızı, alt tabaka sıcaklığı ve ön gerilim voltajı gibi beş temel parametre seçilmiştir. Elde edilen TiWSiN ince filmlerinin yapısal analizleri, azot akış hızına bağlı olarak amorf fazın %4.8 ile %16.7 arasında bir aralıkta oluştuğunu göstermiştir. Bu azot aralığında, Ti-Ti, Ti-Si, Ti-N, Ti-W, W-W, W-Si, W-N, Si-Si veya Si-N gibi kristal fazlara ait difraksiyon pikleri gözlemlenmemiştir. Bu durum, söz konusu elementlerin veya bileşiklerin amorf halde bulunduğunu veya kristallerin X-ışını difraksiyonu üretecek kadar büyük olmadığını düşündürmektedir. Daha farklı biriktirme koşullarında ise, nanokompozit yapılar ve kristalin fazlar (TiW ve TiWN gibi) elde edilebilmektedir. Bu farklı yapıların oluşumu, biriktirme parametrelerinin hassas bir şekilde kontrol edilmesinin önemini vurgulamaktadır (Macías vd., 2021).

Bu tür çok bileşenli ince filmlerin başarısı, sadece kimyasal bileşimlerine değil, aynı zamanda üretim yöntemlerine ve proses parametrelerine de büyük ölçüde bağlıdır. İnce film üretiminde kullanılan başlıca yöntemler arasında fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri (magnetron sıçratma, ark iyon kaplama, katodik ark buharlaştırma) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleri yer almaktadır. Her bir yöntemin kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır ve elde edilen filmlerin özellikleri, kullanılan yöntemin yanı sıra, hedef malzeme, taban malzeme sıcaklığı, çalışma basıncı, gaz akış hızları, uygulanan bias voltajı ve hedef-taban malzeme çalışma mesafesi gibi bir dizi proses parametresinden etkilenmektedir (Sivapragash vd., 2016; Duan vd., 2020; Yang vd., 2025).

Magnetron sıçratma, özellikle homojen ve iyi kontrollü ince filmlerin geniş alanlara kaplanması için yaygın olarak kullanılan bir PVD yöntemidir. Bu yöntemde, bir hedef malzemeye uygulanan plazma bombardımanı sonucu saçılan atomlar, taban malzeme üzerinde ince bir film oluşturur. Sıçratma proses parametrelerinin kontrolü, elde edilen filmin mikroyapısı, bileşimi ve dolayısıyla özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, hedef-taban malzeme çalışma mesafesi, saçılan atomların enerji dağılımını, plazma yoğunluğunu ve sonuç olarak film büyüme mekanizmasını etkileyebilir. Bu durum, özellikle nanoyapılı kaplamaların morfolojisi, kristal yapısı ve mekanik özelliklerinde belirgin değişikliklere yol açabilir. Azot akış hızı gibi reaktif gaz parametreleri ise, nitrür filmlerin stokiometrisini, faz oluşumunu ve artık gerilmelerini doğrudan etkileyerek, sertlik, aşınma direnci ve korozyon direnci gibi özelliklerini belirleyebilir (Wuhrer & Yeung, 2003; Macías vd., 2018; Hu vd., 2023).

Çok bileşenli ince filmlerin özelliklerini optimize etmek için kullanılan yaklaşımlardan biri de nanoyapılı çok katmanlı filmlerdir. Farklı malzemelerin veya aynı malzemenin farklı bileşimlerinin nanometre ölçeğinde ardışık olarak biriktirilmesiyle oluşturulan bu yapılar, sertlik, tokluk, aşınma direnci ve korozyon direnci gibi özelliklerde sinerjik etkiler yaratabilmektedir. Çok katmanlı yapılar, tabakalar arasındaki arayüzeylerin sayısını artırarak dislokasyon hareketini engellemekte ve böylece sertliği artırmaktadır. Ayrıca, farklı malzemelerin elastik özelliklerindeki farklılıklar, çatlak ilerlemesini zorlaştırarak tokluğu iyileştirebilmektedir. Örneğin, Cr/TiSiN gibi yumuşak metal/sert seramik çok katmanlı kaplamalar, tek katmanlı TiSiN kaplamalara göre daha iyi yapışma ve mekanik özellikler sergileyebilmektedir (Wang vd., 2020; Yang vd., 2025).

İnce filmlerin performansını etkileyen bir diğer önemli faktör de mikroyapı ve kristalografik yönelimdir. Filmin tane boyutu, tane sınırlarının yoğunluğu, kusur konsantrasyonu ve tercihli kristal yönelimleri, mekanik, tribolojik ve elektriksel özellikler üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Örneğin, tercihli tane yönelimi, ince filmlerin sürtünme katsayısını etkileyebilmektedir. Belirli kristal düzlemlerinin yüzeye paralel olması, kayma sistemlerinin aktivasyonunu ve dolayısıyla sürtünme mekanizmalarını değiştirebilmektedir. Taban malzeme bias voltajı gibi üretim parametreleri, film büyüme sürecini etkileyerek tercihli yönelimlerin kontrol edilmesine olanak tanıyabilmektedir. Benzer şekilde, alaşım elementlerinin eklenmesi veya farklı fazların oluşumu da filmin mikroyapısını ve dolayısıyla özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Örneğin, TiSiN filmlerinde Si₃N₄ fazının oluşumu, TiN tanelerinin büyümesini engelleyerek daha ince bir mikroyapı oluşmasını ve sertliğin artmasını sağlayabilmektedir (Azushima vd., 2008; Duan vd., 2020; Hu vd., 2023).

Sonuç olarak, modern endüstrinin artan performans beklentilerini karşılamak amacıyla geliştirilen çok bileşenli ince filmler, yüzey mühendisliği alanında kritik bir rol oynamaktadır. TiSiN ve TiWSiN gibi sistemler, geliştirilmiş mekanik, tribolojik ve termal özellikleriyle geniş bir uygulama potansiyeli sunmaktadır. Bu malzemelerin optimum performansı sergileyebilmesi için, üretim yöntemlerinin ve proses parametrelerinin titizlikle kontrol edilmesi, alaşım elementlerinin etkilerinin detaylı olarak anlaşılması ve mikroyapısal özelliklerin optimize edilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda, farklı üretim tekniklerinin (magnetron sıçratma, ark iyon kaplama, katodik ark buharlaştırma) ve modifikasyon yöntemlerinin (alaşım elementleri, çok katmanlı yapılar, ısıtma işlemi) sistematik bir şekilde incelenmesi ve bu filmlerin özelliklerinin detaylı bir şekilde karakterize edilmesi, gelecekte daha da gelişmiş ve özelleştirilmiş ince film teknolojilerinin ortaya çıkmasına katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada, TiWSiN ince filmler üretilmiş ve karakterize edilmiştir. TiWSiN ince filmler AISI 52100 çeliği üzerine magnetron sıçratma yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Kaplamalarda azot/argon oranı N-40 filmi için 4/6 sccm ve N-50 filmi için 6/6 sccm olarak kullanılmıştır. Bu filmlerin mikroyapısal ve tribolojik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, modern yüzey analiz teknikleri (XRD, SEM ve EDS) kullanılarak kapsamlı bir karakterizasyon çalışması yürütülmüştür. Ayrıca yapılan aşınma testleri ile filmlerin sürtünme katsayıları ve aşınma profilleri belirlenerek tribolojik performansları araştırılmıştır.

2. Materyal ve metod

2.1. Material and method

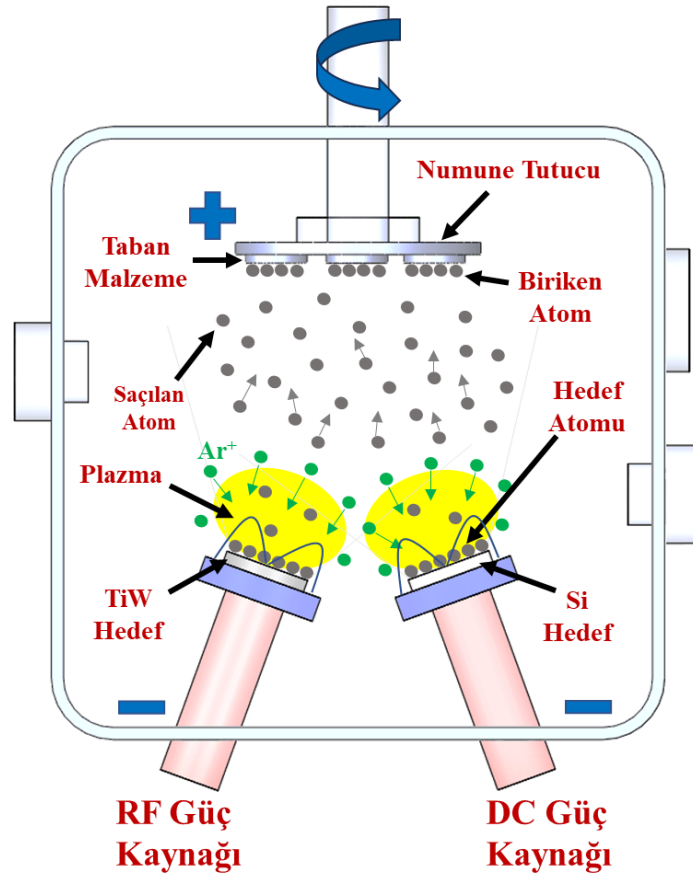
TiWSiN ince filmler, 30 mm çapına ve 3 mm kalınlığına sahip AISI 52100 çelik taban malzeme ve Si wafer üzerine RF magnetron sıçratma yöntemiyle biriktirilmiştir. AISI 52100 çeliği, yüksek basınç dayanımı, aşınma direnci ve sertliğe sahip yüksek karbonlu alaşımlı bir çeliktir. Bu nedenle, delme, kalıplama ve kesici takım uygulamalarında tercih edilir. Deneyisel çalışmalarda kullanılan AISI 52100 çelik taban malzemenin kimyasal kompozisyonu Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. AISI 52100 çeliğinin kimyasal kompozisyonu (%ağ.)

Table 1. Chemical composition of AISI 52100 steel (wt.%)

AISI 52100						
C	Mn	Cr	Si	Ni	Cu	Fe
1.00	0.35	1.50	0.25	0.25	0.30	Kalan

Kaplama süresi boyunca, 50.8 mm çapında ve 6.35 mm kalınlığındaki TiW (%99.99) ve Si (%99.99) hedefleri ile yüksek saflıkta azot ve argon gazları (%99.99) kullanılmıştır. Kaplama işleminden önce, taban malzemelerin yüzey pürüzlülüğü Ra ≤ 0.05 µm seviyesine ulaşana kadar 180, 240, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 1500 numara SiC içeren aşındırıcı kağıtlar ile zımparalanmıştır. Ardından parlatılmış tüm taban malzemelere etanol içeren ultrasonik banyoda yaklaşık 20 dakika süreyle temizleme işlemi yapılmıştır. Kaplama işlemi, Nanovak NVT-400 magnetron sıçratma sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. RF magnetron sıçratma sisteminin şematik gösterimi Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. RF magnetron sıçratma sistemi

Figure 1. RF magnetron sputtering system

TiWSiN ince filmlerinin üretimi sırasında kullanılan Si hedefi doğru akım (DC), TiW hedefi ise RF güç kaynağıyla beslenmiştir. Kaplama işlemine geçilmeden önce, taban malzemelere -800 V bias gerilmesi uygulanmış ve kaplama odasının basıncı 10^{-5} Pa seviyesine düşürülmüştür. Ardından, odaya argon gazı verilmiş ve yüzeylerdeki kontaminasyonları gidermek için yaklaşık 20 dakika süren bir iyon temizleme işlemi yapılmıştır.

Tablo 2. TiWSiN ince filmlerin kaplama parametreleri

Table 2. Coating parameters of TiWSiN thin films

Film	TiW Hedef Gücü (Watt)	Si Hedef Gücü (Watt)	N ₂ Akış Hızı (sccm)	Ar Akış Hızı (sccm)	Çalışma Basıncı (Pa)	Süre (dk.)
N-40	95	20	4	6	1.3	240
N-50	95	20	6	6	1.6	240

Kaplama işlemi boyunca taban malzemelerin yerleştirildiği tutucu 2 devir/dakika hızla döndürülmüştür. Taban malzemelerin üzerine yaklaşık 4 saat boyunca TiWSiN filmleri biriktirilmiştir. Filmlerin biriktirilmesi sırasında taban malzemeler 600 °C sıcaklıkta ısıtılmıştır. Kaplama işlemi boyunca TiW hedefe 95 watt güç uygulanırken Si hedefe ise 20 watt güç uygulanmıştır. Argon akış hızı ise her iki filmin biriktirilmesi sırasında 6 sccm değerinde sabit tutulmuştur. 4 sccm azot akış hızı ile biriktirilen TiWSiN ince film N-40, 6 sccm azot akış hızı ile biriktirilen TiWSiN ince film ise N-50 olarak isimlendirilmiştir. Filmlerinin kaplama parametreleri Tablo 2’de sunulmuştur.

TiWSiN ince filmlerin yapısal ve tribolojik özelliklerini belirlemek amacıyla kapsamlı analizler gerçekleştirilmiştir. Filmlerin kesit görüntüsü ve kimyasal bileşimi, Quanta FEG 250 model SEM ve EDS

sistemlerini bir arada bulunduran cihaz ile incelenmiştir. TiWSiN ince filmlerin kalınlıkları Si wafer üzerinden ölçülmüştür. Ayrıca güvenilir EDS sonuçları için en az beş farklı bölgeden ölçümler alınarak ortalama değerler hesaplanmıştır. Filmlerin kristal yapılarını belirlemek için, CuK α ışını ($\lambda=0.154$ nm) kullanan GNR-Explorer XRD cihazı kullanılmıştır. Filmlerin sertlik ölçümleri, 172° tepe açısına sahip Knoop batıcı ucu kullanılarak Buchler Micromet 2001 mikrosertlik test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerin doğruluğunu sağlamak amacıyla, her bir film üzerinde beş farklı noktadan sertlik ölçümleri alınmış ve bu ölçümlerin ortalama değeri hesaplanmıştır. Filmlerin tribolojik performanslarını değerlendirmek için Bruker Universal Mechanical Tester tribometre cihazı kullanılmıştır. Aşınma testlerinde kullanılan parametreler Tablo 3'te verilmiştir. Aşınma hızlarının hesaplanmasında ise denklem 1'de verilen aşınma hızı formülü kullanılmıştır (Çelik vd., 2016; Benli & Celik, 2024).

Tablo 3. TiWSiN ince filmlerin aşınma test parametreleri
Table 3. Wear test parameters of TiWSiN thin films

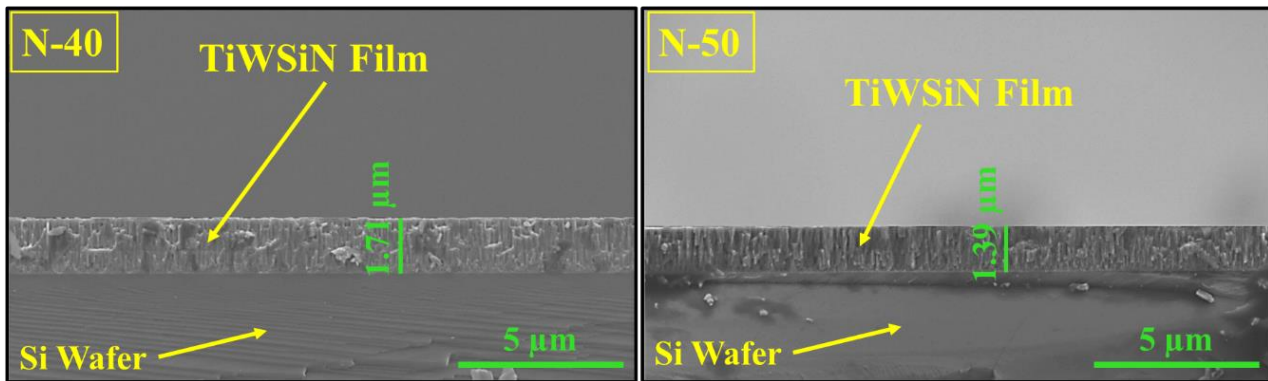
Test türü	Doğrusal (İleri-geri)
Uygulanan yük (N)	2
Aşınma hızı (mm/s)	5
Aşınma stroğu (mm)	5
Test süresi (sn.)	1200
Aşındırıcı bilye	Al ₂ O ₃
Aşındırıcı bilye çapı (mm)	5
Test ortamı	Atmosfer ortamı
Sıcaklık (°C)	Oda sıcaklığı (23 ± 2)
Nem	45%

$$\text{Aşınma Hızı} = \frac{\text{Aşınma Hacmi (mm}^3\text{)}}{\text{Uygulanan Yük (N) x Kayma Mesafesi (m)}} \quad (1)$$

3. Bulgular ve tartışma

3. Results and discussion

Şekil 2'de N-40 ve N-50 filmlerinin SEM kesit görüntüleri verilmiştir. N-40 filminin kalınlığı 1.71 μm olarak ölçülürken N-50 filminin kalınlığı ise 1.39 μm ölçülmüştür. TiWSiN ince filmlerin biriktirilmesi sırasında azot akış hızının yüksek (6 sccm) olduğu durumda film kalınlığının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, kaplama işlemi sırasında vakum ortamında bulunan azot ve argon atomlarının etkileşimi sonucunda argon atomlarının kinetik enerjisinin düşmesine bağlıdır. Enerjisi azalan argon atomları, hedef malzeme yüzeyinden daha az atom sıçramasına neden olur. Bunun bir sonucu olarak, taban malzemeler üzerine biriktirilen TiWSiN ince filmlerin kalınlığı azalır (Wuhrer & Yeung, 2003).

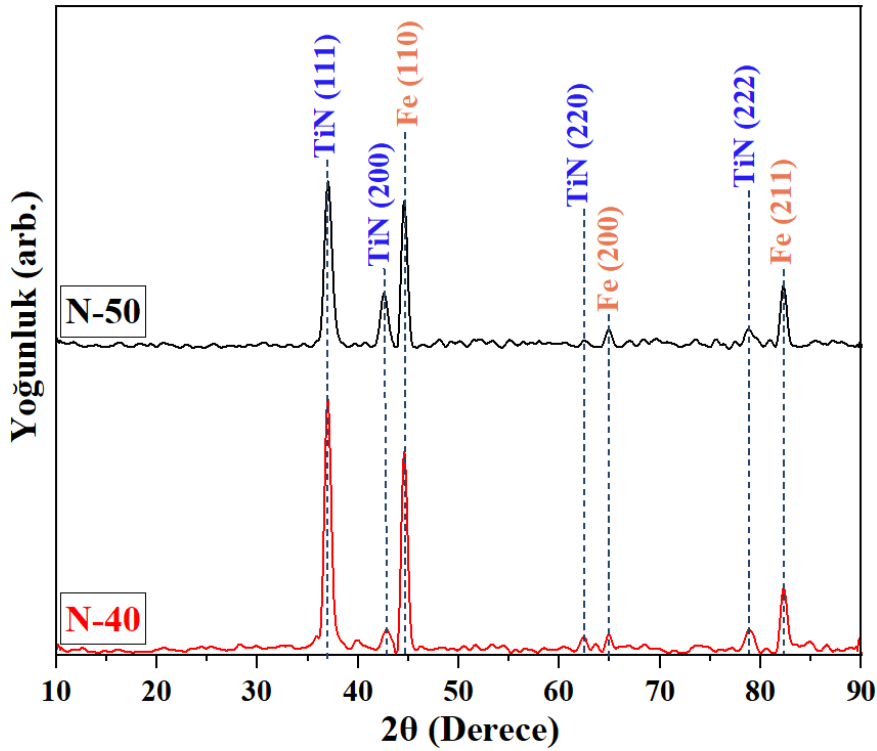


Şekil 2. TiWSiN ince filmlerin SEM kesit görüntüleri
Figure 2. SEM cross-sectional images of TiWSiN thin films

TiWSiN ince filmlerin EDS sonuçları Tablo 4’te sunulmuştur. Her iki filmde de W ve Si elementlerinin atomik oranları yaklaşık olarak sırasıyla %8.5-%9.4 ve %11.0-%11.6 olduğu görülmüştür. Azot akış hızının artışı ile birlikte N-50 filminin Ti atomik oranı %42.3 seviyesinden %38.5 seviyesine düşerken, N oranı ise %33.7 seviyesinden %39.3 seviyesine çıkmıştır. Ayrıca, her iki filmde de çok düşük seviyelerde oksijen (2.1-3.6) tespit edilmiştir. Bu durum, kaplama işlemi sırasında hedef malzemelerden çok düşük miktarda oksijenin serbest kalmasından kaynaklanmış olabilir. Bunun yanı sıra, kaplamalar atmosferle temas ettiğinde yüzeyde ince bir pasif oksit tabakasının oluşması da tespit edilen düşük oksijen seviyelerinin nedeni olabilir.

Tablo 4. TiWSiN ince filmlerin EDS sonuçları
Table 4. EDS results of TiWSiN thin films

Film	% Atomik oran				
	Ti	W	Si	N	O
N-40	42.3	9.4	11.0	33.7	3.6
N-50	38.5	8.5	11.6	39.3	2.1

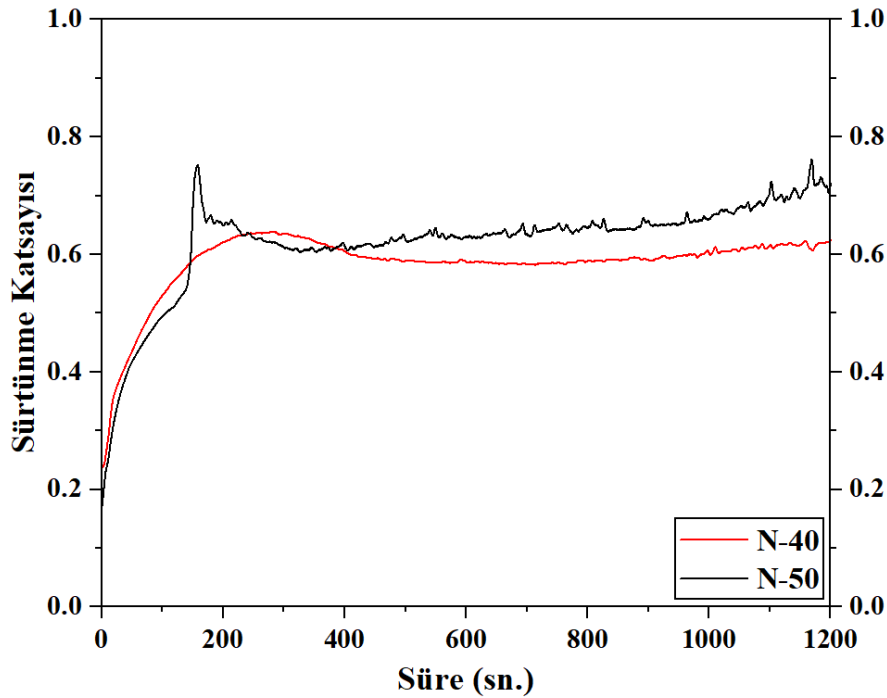


Şekil 3. TiWSiN ince filmlerin XRD grafikleri
Figure 3. XRD pattern of TiWSiN thin films

Farklı azot akış hızlarına sahip TiWSiN ince filmlerin XRD grafikleri Şekil 3’te verilmiştir. XRD analizleri sonucunda, her iki filmde de farklı açı ve düzlemlerde TiN kristalleri ile birlikte taban malzemeden gelen Fe fazları tespit edilmiştir. 44.6°, 64.8° ve 82.4° açılarda sırasıyla (110), (200) ve (211) düzlemlerindeki Fe pikleri (JCPDS-01-1262) görülmüştür. Bu pikler AISI 52100 taban malzemeye aittir (Yılmaz vd., 2024). 36.5°, 42.6°, 61.9° ve 78.1°’lik 2θ değerlerinde ise sırasıyla TiN (JCPDS-38-1420) kristal oluşumuna karşılık gelen (111), (200), (220) ve (222) düzlemlerinde kübik B1 NaCl tipi ana kırınım pikleri ortaya çıkmıştır (Çelik, 2016; Peng vd., 2020). N-40 filminin mikroyapısında baskın olarak 36.5°’de TiN (111) kristal oluşumu gözlemlenmiştir. N-50 filminde ise daha yüksek azot akış hızından dolayı TiN (111) yoğunluğu azalırken TiN (200) kristal oluşumunun belirgin şekilde arttığı görülmüştür. Buna ek olarak, XRD grafiklerinde silisyum esaslı ve tungsten esaslı kristal fazlara ait herhangi bir kırınım tepesi tespit edilmemiştir. Bu durum muhtemelen EDS sonuçlarında tespit edilen atomik oranlardaki düşük seviyelere atfedilebilir. Ayrıca bu durum Si’nin amorf bir faz halinde bulunabileceğini veya TiN içinde katı çözelti formunda yer alabileceğini düşündürmektedir (He vd., 1996).

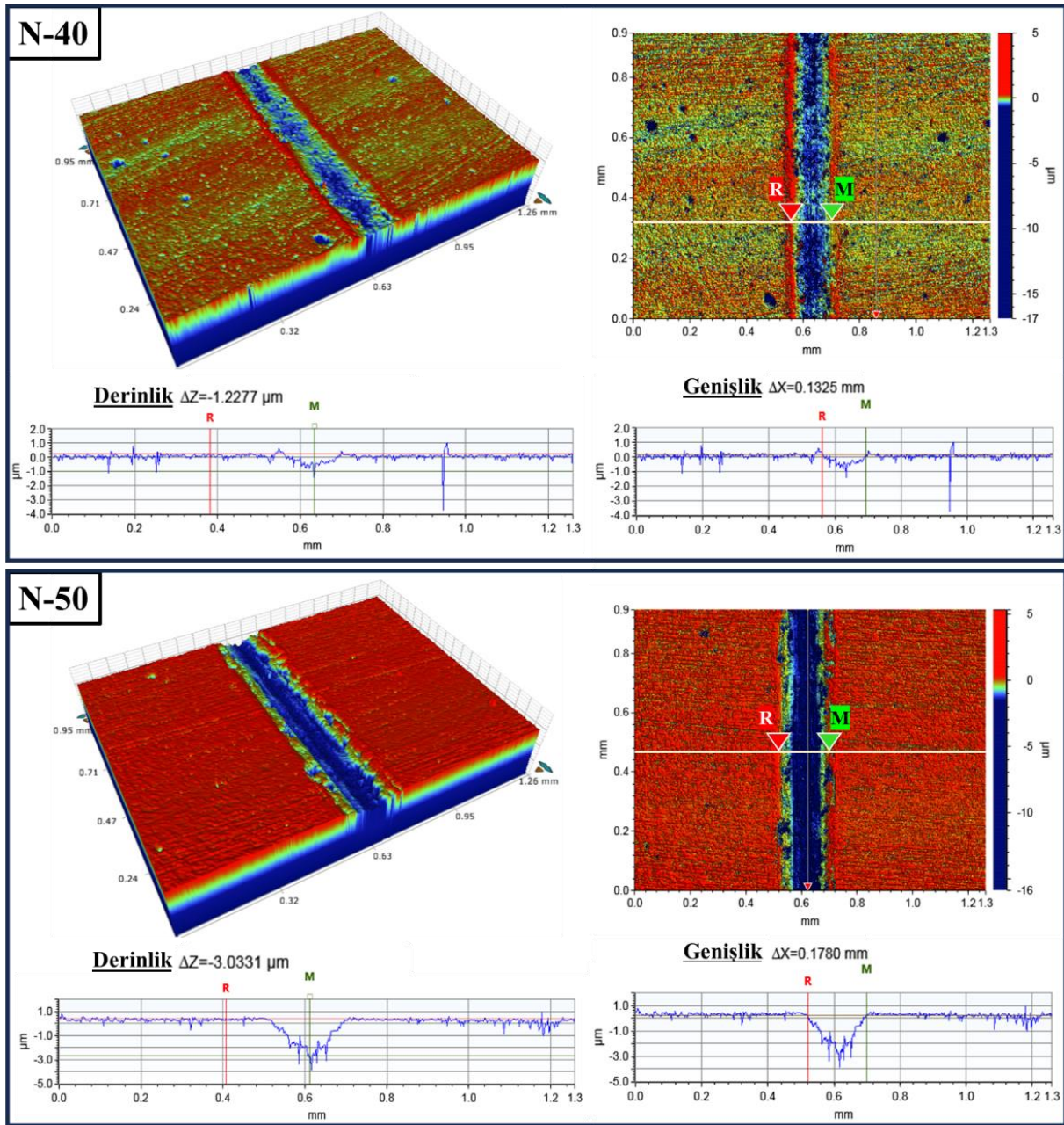
TiWSiN ince filmlerinin sertlik değerleri, N-40 filmi için 6.8 GPa ve N-50 filmi için 5.2 GPa olarak ölçülmüştür. N-50 filminin sertlik değeri, yüksek azot akış hızı nedeniyle mikro yapıda oluşan TiN (200) kristallerinin etkisiyle azalmıştır. Literatürdeki benzer çalışmalarda, NaCl yapılı TiN filmlerinde (200) yönlenmesinin sertlikte azalmaya neden olduğu bildirilmiştir (Bai vd., 2013). (200) düzleminin Schmid faktörünün 0.5 gibi yüksek bir değerde olması, kaymanın daha kolay gerçekleşmesine ve bu da genellikle daha düşük sertlik ile sonuçlanmasına neden olduğu bilinmektedir (Ljungcrantz vd., 1996; Qi vd., 2011).

TiWSiN ince filmlerin sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 4'te verilmiştir. N-40 filminin aşınma testi sırasında karşı bilye malzemesi (Al_2O_3) ile film arasındaki alıştırma süresi 400. saniye sonunda tamamlanmıştır. Bu süreç sonrasında grafik kararlı bir ilerleme göstererek ortalama sürtünme katsayısı değeri 0.58 değerini almıştır. N-50 filminin sürtünme katsayısı grafiğinde ise 300. saniyeye kadar devam eden bir alıştırma süreci gözlemlenmiştir. Bu sürecin ardından sürtünme katsayısı daha stabil bir seyir izleyerek ortalama 0.64 değerini almıştır. Ancak bu ilerleme azda olsa artan bir eğilim göstermiştir. N-50 filminin aşınma testi sonrasında tamamen aşınmasıyla birlikte aşınma parçacıklarının abraziv aşınma şeklinde aşınma mekanizmasına dahil olarak sürtünme katsayısını artırmasına neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. TiWSiN ince filmlerin sürtünme katsayısı grafikleri
Figure 4. Coefficient of friction graphs of TiWSiN thin films

Şekil 5'te sunulan tribotest sonuçları, TiWSiN ince filmlerde meydana gelen aşınmaları detaylı olarak göstermektedir. Aşınma derinlik profilleri incelendiğinde, N-50 filminin aşınma izi derinliği yaklaşık 3 μm iken, N-40 filminde bu değer 1.2 μm olarak belirlenmiştir. N-40 ve N-50 filmlerinin aşınma hızları denklem 1 kullanılarak sırasıyla 1.81×10^{-5} ($mm^3/(N.m)$) ve 9.98×10^{-5} ($mm^3/(N.m)$) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar N-40 filminin N-50 filmine kıyasla yaklaşık 5.5 kat daha fazla aşınma direnci sergilediğini göstermiştir. Filmlerin kalınlıkları (Şekil 2) dikkate alındığında, N-50 filminin uygulanan tribolojik test sonrasında tamamen aşındığı, buna karşılık N-40 filminin yapısal bütünlüğünü koruduğu görülmektedir. 3D aşınma izi görüntülerinde, N-50 filminin aşınma izi kenarlarının tamamen hasar gördüğü ve filmin taban malzemeden tamamen ayrıldığı görülürken N-40 filminin aşınma izi kenarlarının daha düzgün ve sürekli bir hat oluşturduğu açıkça görülmüştür. Aşınma izi genişlikleri değerlendirildiğinde ise N-50 filminin 0.178 mm ile en geniş aşınma izine sahip olduğu belirlenmiş olup, bu durum zayıf aşınma performansının bir diğer göstergesidir.



Şekil 5. TiWSiN ince filmlerin tribotest sonuçları

Figure 5. Tribotest results of TiWSiN thin films

4. Sonuçlar

4. Conclusions

Farklı azot akış hızlarına sahip TiWSiN ince filmler AISI 52100 taban malzemeler üzerine RF magnetron sıçratma sistemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen filmlerde azot akış hızının yapısal ve tribolojik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. 4 sccm azot akış hızlarında biriktirilen TiWSiN ince filmlerin SEM kesit görüntülerine göre kalınlığı $1.71 \mu\text{m}$ olarak ölçülürken 6 sccm azot akış hızlarında biriktirilen TiWSiN ince filmlerin kalınlığı $1.39 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Tüm filmlerin XRD sonuçlarında, farklı açılar ve düzlemlerde TiN fazlarının baskın olarak oluştuğu görülmüştür. Artan azot akış hızına bağlı olarak N-50 filminin mikro yapısında TiN (111) ve (200) fazlarının birlikte büyüdüğü tespit edilmiştir. Düşük azot akış hızına sahip TiWSiN ince filmlerin sertlik değeri 6.8 GPa ile en yüksek değerde ölçülmüştür. Bu durum mikro yapıdaki baskın TiN (111) kristal yöneliminin bir sonucudur. Tribotest sonuçları incelendiğinde, N-40 ve N-50 filmlerinin sürtünme katsayıları sırasıyla 0.58 ve 0.64 olarak belirlenmiştir. Sürtünme katsayılarında artan azot akış hızı ile birlikte bir artış (yaklaşık %10) gözlemlenmiştir. Ayrıca N-40 filmi için aşınma hızı $1.81 \times 10^{-5} \text{ (mm}^3\text{/(N.m))}$ olarak hesaplanırken N-50 filmi için aşınma hız $9.98 \times 10^{-5} \text{ (mm}^3\text{/(N.m))}$ olarak hesaplanmıştır.

Azot akış hızının düşük olduğu durumda aşınma hızında yaklaşık 5.5 kat bir iyileşme gösterdiği görülmüştür. Bununla birlikte azot akış hızının artması TiWSiN ince filmin aşınma performansının azalmasına ve tamamen aşınmasına neden olmuştur. Sonuç olarak düşük seviyelerdeki azot akış hızlarının TiWSiN ince filmlerin yapısal ve tribolojik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu açıktır. Literatürde TiWSiN ince film kaplamalar için sınırlı sayıda çalışma yapıldığı göz önüne alındığında, gelecekteki çalışmalarda bu filmlerin farklı kaplama parametreleri kullanılarak üretilmesi durumunda azot akış hızlarının dikkate alınmasının önemli olduğu öngörülmektedir.

Teşekkür

Acknowledgement

Deneysel çalışmalara verdiği destekten dolayı Erzurum Teknik Üniversitesi Yüksek Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne (ETÜ-YÜTAM) ve Ahmet Melik Yılmaz'a 100/2000 doktora programı kapsamında burs sağlayan Yükseköğretim Kurulu'na (YÖK) teşekkür ederiz.

Yazar katkısı

Author contribution

Bu çalışmanın hazırlanmasında, Semih DURAN ve Ahmet Melik YILMAZ literatür taraması, deneysel çalışmaların yapılması, bulguların incelenmesi ve makalenin son yazım aşamalarında öncülük etmiştir. Hikmet ÇİÇEK çalışmanın planlanması, makalenin kontrolü, yazım denetimi ve makalenin son yazım aşamalarında ana koordinasyonu sağlamıştır.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

- Abadias, G. (2008). Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202(11), 2223–2235. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.029>
- Azushima, A., Tanno, Y., Iwata, H., & Aoki, K. (2008). Coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations under dry condition. *Wear*, 265(7–8), 1017–1022. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.02.019>
- Bai, X. M., Zheng, W. T., Guo, X. J., & She, H. (2013). Microstructure, Interface and Hardness of Ti/TiN Nanolayered Coatings. *Key Engineering Materials*, 531, 645–650. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.531-532.645>
- Beake, B. D., & Fox-Rabinovich, G. S. (2014). Progress in high temperature nanomechanical testing of coatings for optimising their performance in high speed machining. *Surface and Coatings Technology*, 255, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.062>
- Benli, B., & Celik, I. (2024). Surface modification and analysis of St37 steel with Al₂O₃-TiO₂, ZrO₂, and Cr₂O₃ ceramic coatings: structural, mechanical, and tribological properties. *Tribology International*, 191, 109183. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.109183>
- Chang, Y.-Y., Chang, H., Zhao, L.-J., & Chuang, C.-C. (2018). Tribological and mechanical properties of multilayered TiVN/TiSiN coatings synthesized by cathodic arc evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 350, 1071–1079. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.040>

- Chauhan, K. V., & Rawal, S. K. (2014). A review paper on tribological and mechanical properties of ternary nitride based coatings. *Procedia Technology*, 14, 430–437. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2014.08.055>
- Chen, D. Y., Tsai, C. H., Yang, W. J., Liu, D. W., & Hsu, C. Y. (2016). Reactive co-sputter deposition and properties of CrAlSiN hard films for enhancement of cutting tools. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 58, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.04.006>
- Cicek, H., Acar, Y. E., Duran, S., Yilmaz, A. M., & Cakir, M. (2023). Structural and tribological properties of TiSiN films with different Si content. *Thin Solid Films*, 783, 140059. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.140059>
- Çam, A. S., Ergüder, T. O., Kaya, G., & Yıldız, F. (2022). Improvement of structural/tribological properties and milling performances of tungsten carbide cutting tools by bilayer TiAlN/TiSiN and monolayer AlCrSiN ceramic films. *Ceramics International*, 48(18), 26342–26350. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.318>
- Çelik, İ. (2016). Influence of CrN coating on electrochemical behavior of plasma nitrided pure titanium in bio-simulated environment. *Journal of Bionic Engineering*, 13(1), 150-155. [https://doi.org/10.1016/S1672-6529\(14\)60169-4](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(14)60169-4)
- Çelik, İ., Karakan, M., & Bülbül, F. (2016). Investigation of structural and tribological properties of electroless Ni–B coated pure titanium. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 230(1), 57-63. <https://doi.org/10.1177/1350650115588568>
- Duan, L., Wu, H., Guo, L., Xiu, W., & Yu, X. (2020). The effect of phase on microstructure and mechanical performance in TiAlN and TiSiN films. *Materials Research Express*, 7(6), 066401. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab96f6>
- Dubey, P., Srivastava, S., Chandra, R., & Ramana, C. V. (2016). Toughness enhancement in zirconium-tungsten-nitride nanocrystalline hard coatings. *AIP Advances*, 6(7). <https://doi.org/10.1063/1.4959224>
- Dursun, T., & Soutis, C. (2014). Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. *Materials & Design* (1980-2015), 56, 862–871. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.002>
- He, J. L., Chen, C. K., & Hon, M. H. (1996). Micro structure and properties of TiSiN films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 44(1), 9–16. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(95\)01655-E](https://doi.org/10.1016/0254-0584(95)01655-E)
- Hu, W., Du, J., Liu, Z., Sun, X., & Chen, L. (2023). Structure, Mechanical and Thermal Properties of TiSiWN Coatings. *Coatings*, 13(1), 119. <https://doi.org/10.3390/coatings13010119>
- Jehn, H. A. (2000). Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 131(1–3), 433–440. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00783-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00783-0)
- Kelly, P. J., & Arnell, R. D. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159-172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- Liu, J., Hao, Z., Cui, Z., Ma, D., Lu, J., Cui, Y., Li, C., Liu, W., Xie, S., & Huang, P. (2021). Investigation of the oxidation mechanisms of superlattice Cr–CrN/TiSiN–Cr multilayer coatings on Zircaloy substrates under high-temperature steam atmospheres. *Corrosion Science*, 192, 109782. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109782>
- Ljungcrantz, H., Odén, M., Hultman, L., Greene, J. E., & Sundgren, J. (1996). Nanoindentation studies of single-crystal (001)-, (011)-, and (111)-oriented TiN layers on MgO. *Journal of Applied Physics*, 80(12), 6725–6733. <https://doi.org/10.1063/1.363799>
- Macías, H. A., Yate, L., Coy, E., Aperador, W., & Olaya, J. J. (2021). Insights and Optimization of the Structural and Mechanical Properties of TiWSiN Coatings using the Taguchi method. *Applied Surface Science*, 558, 149877. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149877>
- Macías, H. A., Yate, L., Coy, L. E., Olaya, J. J., & Aperador, W. (2018). Effect of nitrogen flow ratio on microstructure, mechanical and tribological properties of TiWSiNx thin film deposited by magnetron co-sputtering. *Applied Surface Science*, 456, 445–456. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.129>
- Maher, M., Iraola-Arregui, I., Youcef, H. Ben, Rhouta, B., & Trabadelo, V. (2022). The synergistic effect of wear-corrosion in stainless steels: A review. *Materials Today: Proceedings*, 51, 1975–1990. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.010>

- Miletić, A., Panjan, P., Škorić, B., Čekada, M., Dražič, G., & Kovač, J. (2014). Microstructure and mechanical properties of nanostructured Ti–Al–Si–N coatings deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 241, 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.050>
- Moritz, Y., Saringer, C., Tkadletz, M., Stark, A., Schell, N., Letofsky-Papst, I., Czettl, C., Pohler, M., & Schalk, N. (2020). Oxidation behavior of arc evaporated TiSiN coatings investigated by in-situ synchrotron X-ray diffraction and HR-STEM. *Surface and Coatings Technology*, 404, 126632. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126632>
- Musil, J. (2000). Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 125(1-3), 322-330. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00586-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00586-1)
- Niederhofer, A., Bolom, T., Nesladek, P., Moto, K., Eggs, C., Patil, D. S., & Veprek, S. (2001). The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super-and ultrahard nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*, 146, 183–188. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01469-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01469-4)
- Pei, F., Xu, Y. X., Chen, L., Du, Y., & Zou, H. K. (2018). Structure, mechanical properties and thermal stability of Ti1-xSixN coatings. *Ceramics International*, 44(13), 15503–15508. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.210>
- Peng, S., Xu, J., Li, Z., Jiang, S., Munroe, P., Xie, Z.-H., & Lu, H. (2020). A reactive-sputter-deposited TiSiN nanocomposite coating for the protection of metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. *Ceramics International*, 46(3), 2743–2757. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.263>
- Qi, Z. B., Sun, P., Zhu, F. P., Wang, Z. C., Peng, D. L., & Wu, C. H. (2011). The inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline ZrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(12), 3692–3697. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.021>
- Sangiovanni, D. G., Hultman, L., Chirita, V., Petrov, I., & Greene, J. E. (2016). Effects of phase stability, lattice ordering, and electron density on plastic deformation in cubic TiWN pseudobinary transition-metal nitride alloys. *Acta Materialia*, 103, 823–835. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.039>
- Shtansky, D. V., Kiryukhantsev-Korneev, P. V., Bashkova, I. A., Sheveiko, A. N., & Levashov, E. A. (2010). Multicomponent nanostructured films for various tribological applications. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(1), 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.07.014>
- Sivapragash, M., Kumaradhas, P., Retnam, B. S. J., Joseph, X. F., & Pillai, U. T. S. (2016). Taguchi based genetic approach for optimizing the PVD process parameter for coating ZrN on AZ91D magnesium alloy. *Materials & Design*, 90, 713–722. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.027>
- Thampi, V. V. A., Bendavid, A., & Subramanian, B. (2016). Nanostructured TiCrN thin films by Pulsed Magnetron Sputtering for cutting tool applications. *Ceramics International*, 42(8), 9940–9948. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.095>
- Tisza, M., & Czinege, I. (2018). Comparative study of the application of steels and aluminium in lightweight production of automotive parts. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 1(4), 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2018.09.001>
- Wang, D., Lin, S., Gong, Y., Shi, Q., Yang, H., Shi, J., Wang, W., Dai, M., Jiang, B., & Zhou, K. (2020). Solid particle erosion resistance of Cr-base gradient multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*, 402, 126352. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126352>
- Wuhrer, R., & Yeung, W. Y. (2003). Effect of target–substrate working distance on magnetron sputter deposition of nanostructured titanium aluminium nitride coatings. *Scripta Materialia*, 49(3), 199–205. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00264-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00264-1)
- Yang, J., Shou, D., Zhao, N., Tang, Y., Cao, H., Qi, F., & Ouyang, X. (2025). Interfacial structure, mechanical properties, and corrosion resistance of Cr/TiSiN nano-multilayer coating by filtered cathode vacuum arc technique. *Journal of Manufacturing Processes*, 136, 267–281. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2025.01.076>
- Yılmaz, A. M., Çiçek, H., Duran, S., Gülten, G., & Efeoglu, İ. (2024). Investigation of hardness, tribological and adhesion properties of TiAlNiVN HEA films heat treated at different temperatures. *Tribology International*, 197, 109739. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2024.109739>

- Zhu, J. Q., Johansson-Jöesaar, M. P., Polcik, P., Jensen, J., Greczynski, G., Hultman, L., & Odén, M. (2013). Influence of Ti–Si cathode grain size on the cathodic arc process and resulting Ti–Si–N coatings. *Surface and Coatings Technology*, 235, 637–647. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.042>
- Zhu, Y., Dong, M., Li, J., & Wang, L. (2020). The improved corrosion and tribocorrosion properties of TiSiN/Ag by thermal treatment. *Surface and Coatings Technology*, 385, 125437. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125437>