İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TaN, ZrN VE TaN/ZrN ÇOK KATLI KAPLAMALARIN AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Oğuz YILDIZ

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TaN, ZrN VE TaN/ZrN ÇOK KATLI KAPLAMALARIN AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Oğuz YILDIZ
(506071429)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Haziran 2010

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca fikir, yardım ve önerileriyle beni en iyi şekilde yönlendiren ve bilimsel gelişimimde en büyük desteği veren değerli hocam Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI' ya en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim. Çalışmalarımın her aşamasında paylaştığı düşünce, eleştiri ve tavsiyeleri ile sağladığı katkılarından dolayı değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Yüzey Teknolojisi Laboratuar'ında yapılan kaplamalarda ve tezimim hazırlanması sırasında büyük bir sabırla öneri ve yardımlarını esirgemeyen değerli zamanını ve fikirlerini benim ile paylaşarak tecrübelerini aktaran Dr. Zafer KAHRAMAN' a,

Karakterizasyon çalışmalarımda desteklerinden ve yönlendirmelerinden dolayı Sayın Sevgin TÜRKELİ, Sayın Çiğdem KONAK, Sayın Hüseyin SEZER ve Sayın Talat ALPAK'a ,

Kaplama düzeneklerinin kurulmasında ve tez çalışması boyunca deneylerin çeşit aşamalarında Yüzey Teknolojisi Laboratuarı'nda özveriyle çalışan doktora ve yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarımdan; başta manevi desteğini esirgemeyen Yük. Müh. Seda ERBAŞ'a ve değerli abim Yük. Müh Semih ÖNCEL olmak üzere Alperen SEZGİN, Semih OTMAN, Nagihan SEZGİN, Serkan OKTAY, Yük. Müh. Münevver UZUN, Yük. Müh. Erdem ARPAT, Sabri ÇAKIR, Duygu İŞLER ve Sinan AKKAYA' ya her türlü yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında manevi desteğini arkamda hissettiğim sevgili Özge KOÇAŞ'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi her türlü desteği vererek beni bu günlere getiren, sahip olduğum tek hazinem sevgili aileme sonsuz sevgilerimi sunarım.

Haziran 2010

Oğuz Yıldız

Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ……...iii
İÇİNDEKİLER……...v
KISALTMALAR……..vii
ÇİZELGE LİSTESİ…….. ix
ŞEKİL LİSTESİ…… xi
SEMBOL LİSTESİ……...xv
ÖZET…….. xvii
SUMMARY…… xix
1. GİRİŞ…….. 1
2. TANTAL METALİ……5
2.1 Nitrür Yapısı Ve Faz Özellikleri……10
2.2 Tantal Nitrür İnce Film Kaplamalar ile ilgili Literatür Araştırması……... 13
3. ZİRKONYUM METALİ…… 19
3.1 Nitrür Yapısı Ve Faz Özellikleri…… 20
3.2 Zirkonyum Nitrür İnce Film Kaplamalar ile ilgili Literatür Araştırması……22
4. ÇOK KATLI İNCE FİLM KAPLAMALAR…… 29
4.1 Tantal Nitrür Ve Zirkonyum Nitrür Esaslı Çok Katlı İnce Film Kaplamalarla ile ilgili Literatür Araştırması…… 31
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR…… 39
5.1 Numune Hazırlama…… 39
5.2 TaN Kaplamaların Üretimi…… 40
5.3 ZrN Kaplamaların Üretimi…… 41
5.4 TaN / ZrN Çok Katlı Kaplamaların Üretimi…….. 41
5.5 Kaplamaların Karakterizasyon Değerlendirmeleri…… 43
5.5.1 Kaplamaların bileşimi, Morfolojisi ve oluşan fazların tespiti……... 43
5.5.2 Kaplama kalınlık ve sertliklerinin ölçümü…… 43
5.5.3 Kaplama ve karşıt yüzey aşınma izlerinin ölçümü……45
5.5.4 Kaplamaların tribolojik davranışlarının incelenmesi…… 45
5.5.5 Kaplamaların aşınmaya bağlı elektriksel dirençlerinin ölçülmesi…… 46
6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER……... 49
6.1 Kaplamaların Karakterizasyonu…… 49
6.1.1 TaN ince film kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapısının tespiti 49
6.1.2 ZrN ince film kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapısının tespiti 50
6.2 Kaplamaların Kalınlıkları Ve Sertlik Değerlerinin İncelenmesi…… 51
6.3 Kaplamaların Karşılıklı Aşınma Deneyi Davranışlarının İncelenmesi…….. 54
6.3.1 TaN ve ZrN tek katlı kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri…… 54
6.3.2 TaN / ZrN Çok katlı ince film kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri …….. 56
6.3.3 Tek katlı TaN ve ZrN kaplamaların yağlı ortamda yapılan karşılıklı aşınma deneyleri…… 58
6.4 Kaplamaların Aşınmaya Bağlı Elektrisel Direnç Ölçümlerinin İncelenmesi 59

6.4.1 Tek katlı TaN ve ZrN ince film kaplamanın aşınmaya bağlı elektriksel direnç ölçümleri…… 59
6.4.2 TaN / ZrN çok katlı ince film kaplamaların aşınmaya bağlı elektriksel direnç ölçümleri…… 60
7. TaN VE ZrN İNCE FİLM KAPLAMALAR İLE TaN / ZrN ÇOK KATLI İNCE FİLM KAPLAMALARIN KARŞILAŞTIRILMASI…… 63
8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER…….. 67
KAYNAKLAR…….. 69
ÖZGEÇMİŞ…….. 73

KISALTMALAR

FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Saçılım Spektrometresi
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
DC	: Doğru Akım
at.%	: Atomik yüzde
OES	: Optik Emisyon Spektrometresi
ağ.%	: Ağırlıkça yüzde
TEM	: Geçirimli Elektron Mikrosskobu
RF	: Radyo Frekansı
YHÇ	: Yüksek Hız Çeliği

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Farklı OES değerlerine karşılık gelen azot gazı akış hızları [12]..... 16
Çizelge 4.1 : Çok katlı kaplamalara ait yapısal parametreler [41] 37
Çizelge 5.1 : Yüksek hız çeliği (M2) taban malzemenin kimyasal bileşimi. 40
Çizelge 5.2 : TaN kaplama parametreleri. 41
Çizelge 5.4 : Kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri parametreleri. 46
Çizelge 6.1 : Kaplamalara ait kalınlık ve sertlik değerleri. 52
Çizelge 6.2 : Kaplamaların yüzeylerinde meydana gelen aşınma izi genişlikleri ve derinlikleri..... 56
Çizelge 6.3: Çok katlı kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplardaki aşınma hacim kayıpları ve kaplama yüzeylerindeki aşınma izi derinlikleri. 58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Tantal elementinin diğer elementler ile ergime sıcaklıklarının ve ElastisiteModülü değerlerinin karşılaştırılması [4]. 6
Şekil 2.2 : Ülkelere göre yıllık Ta üretim miktarları [5]..... 6
Şekil 2.3 : Açık havada tantal metalinin ısısının fonksiyonu oksitlenme hızı [2]. 7
Şekil 2.4 : Farklı ortam sıcaklıklarında yapılan tantal ince filmlere ait XRD grafikleri (a) Oda sıcaklığında, (b) 300 ^{0}C' de, (c) 400 ^{0}C' de [7]..... 9
Şekil 2.5 : 400 ^{0}C' de yapılan Ta ince film kaplamaların yüzeylerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. (a) kalınlık 5μm iken (110) tekstürü, (b) kalınlık 22 μm iken (111) tekstürü [7]. 9
Şekil 2.6 : Ta-N sistemine ait Faz diyagramı [8]..... 11
Şekil 2.7 : Atom başına düşen serbest enerji değerilerinin atomların kimyasal potansiyelleri fonksiyonu grafiği [9]..... 12
Şekil 2.8 : Ta ve N atomlarının kimyasal potansiyellerine bağlı kararlı faz yapıları[9]..... 12
Şekil 2.9 : Farklı gaz oranlarında kaplanmış TaN ince filmlere ait XRD sonuçları. (a) N_2/Ar = 0,1, (b) N_2/Ar = 0,2, (c) N_2/Ar = 0,3, (d) N_2/Ar = 0,4 [10]. 14
Şekil 2.10 : Farklı sıçratma güçlerinde ve sabit % 25' lik N_2 kısmi basınç oranında yapılan TaN ince filmlere ait XRD sonuçları [11]..... 15
Şekil 2.11 : 20 N ve 40 N maksimum yük altında yapılan kazımalı aşınma testi sonrası elde edilen optik mikroskop görüntüsü [11]. 15
Şekil 2.12 : Sadece kaplanmış ve tavlanmış tantal nitrür filmlerin OES değerleri ile birlikte elektriksel dirençlerindeki değişimi [12]..... 17
Şekil 2.13: Farklı film kalınlıklarında ve R değerlerinde bağlı olarak kaplanmış tantal nitrür ince filmlerin elektriksel direnç değerlerindeki değişim[13]. 18
Şekil 3.1 : Zirkonyum- azot faz denge diyagramı [27]..... 21
Şekil 3.2 : Katodik ark ile kaplanmış ZrN ince filmlerde uygulanan bias voltajının kaplama hızına etkisi [30]. 23
Şekil 3.3 : ZrN ince filmlerin uygulanan bias voltajına bağlı olarak sertlik ve elastik modüllerinde meydana gelen değişimler [31]. 24
Şekil 3.4 : -70 pulse bias voltajında kaplanmış (Ti,Zr) N ince filmin kesitten alınmış TEM görüntüsü [32]..... 25
Şekil 3.5 : (a) ZrN ve (b) (Zr, %12 Hf)N kaplamaların kesit mikroyapı SEM görüntüleri [33]. 26
Şekil 3.6 : (a) ZrN ve (b) (Zr, %12 Hf)N çizik izi paternlerinin optik mikroskop görüntüleri [33]. 27
Şekil 3.7 : ZrN kaplamalarının disk üzeri top deneylerinde sıcaklığa bağlı sürtünme katsayıları değişimi [34]..... 27

Şekil 4.1 : Nano ölçekdeki çok katlı kaplamaların mekanik özelliklerinin arayüzey hacimine bağlı olarak değişimleri [36]. 30
Şekil 4.2 : Holleck ve Schier' e göre çok katmanlı seramik ince film kaplamalardaki toklaşma mukavemet artışı mekanizması [36]. 31
Şekil 4.3 : (a) TiAlN/ZrN ve (b) TiCrN/ZrN ince film kaplamaların kesit mikroyapı SEM görüntüleri [38]. 32
Şekil 4.4 : (a) TiAlN/ZrN ve (b) TiCrN/ZrN ince film kaplamaların 400-700 °C aralığında ısıl işlemi sonucu XRD verileri [38]. 33
Şekil 4.5 : (a) CrN, (b) ZrN, (c) CrN/ZrN Λ=66.7nm, (d) CrN/ZrN Λ=35nm, CrN/ZrN Λ= 11.7nm, çok katlı kaplamaların kesit mikroyapı SEM görüntüleri [39]. 34
Şekil 4.6 : Kaplamaların sürtünme katsayıları ve aşınma hızları [39]. 34
Şekil 4.7 : Kaplamaların abrasif ve erozif aşınma dirençleri [40]. 35
Şekil 4.8 : TiN/ZrN (Λ200) çok katlı kaplamaların (a) kesit mikroyapı (b) aşındırma sonrası SEM görüntüleri [40]. 36
Şekil 4.9 : Çok katlı kaplamaların düşük açılı X ışını refleksiyonu pikleri [41]. 37
Şekil 5.1 : Hibrit kaplama (Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma) fiziksel buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi. 42
Şekil 5.2 : Yüzey Kaplama Laboratuarındaki Fiziksel Buhar Biriktirme sisteminin görünümü. 43
Şekil 5.3 : Kalotest sistemi a) test düzeneği b) oluşan izin üstten görünüşü c) kesit görüntüsü. 44
Şekil 5.4 : Karşılıklı Aşınma - Reciprocating deneyi düzeneği. 45
Şekil 5.5: Aşınma cihazı üzerine dâhil edilen elektriksel direnç-devre sistemi. 47
Şekil 6.1 : TaN ince film kaplamaların XRD grafikleri. 49
Şekil 6.2 : ZrN ince film kaplamanın XRD grafiği. 51
Şekil 6.3 : Kaplamalara ait sertlik değerleri. 52
Şekil 6.4 : Çok katlı kaplamaların kalo test izlerine ait SEM görüntüleri, a) 4 katlı, b) 8 katlı. 53
Şekil 6.5 : TaN ve ZrN kaplamaların farklı toplara karşı yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri; a) Al_2O_3 top, b) Çelik 440C top. 54
Şekil 6.6 : Kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası Al_2O_3 topa karşı kaplama (orta sütun), top (sol sütun) aşınma izleri ile aşınma iz (sağ sütun) derinlikleri; a) TaN, b) ZrN. 55
Şekil 6.7 : Kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası Çelik 440C topa karşı kaplama (orta sütun), top (sol sütun) aşınma izleri ile aşınma iz (sağ sütun) derinlikleri; a) TaN, b) ZrN. 55
Şekil 6.8: Çok katlı kaplamaların farklı toplara karşı yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri. a) Al_2O_3 top, b) Çelik 440C top. 56
Şekil 6.9 : Karşılıklı aşınma deneyi sonrası çok katlı kaplamaların Al_2O_3 topa karşı kaplama (orta sütun), top (sol sütun) aşınma izleri ile aşınma iz (sağ sütun) derinlikleri; a) 4katlı, b) 8katlı. 57
Şekil 6.10 : Karşılıklı aşınma deneyi sonrası çok katlı kaplamaların çelik 440C topa karşı kaplama (orta sütun), top (sol sütun) aşınma izleri ile aşınma iz (sağ sütun) derinlikleri; a) 4katlı, b) 8katlı. 57
Şekil 6.11: TaN ve ZrN kaplamaların sınır yağlama koşulunda yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısıları. 58

Şekil 6.13: TaN kaplamanın 5cm/sn ve 1N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası mesafeye bağlı olarak elde edilen direnç değişimi..... 60
Şekil 6.17 : TaN/ZrN 4katlı kaplamanın 5cm/sn ve 1N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası katmanlara bağlı olarak elde edilen direnç değişimi. 61
Şekil 7.1 : Kaplamaların 2N yük ve 10 cm/sn hızda Al_2O_3 topa karşı yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrasında elde edilen sürtünme katsayılarının karşılaştırılması. 64
Şekil 7.2 : Kaplamaların 2N yük ve 10 cm/sn hızda çelik 440C topa karşı yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrasında elde edilen sürtünme katsayılarının karşılaştırılması. 64
Şekil 7.3 : TaN, ZrN ve TaN / ZrN çok katlı kaplamaların 2N yük ve 10 cm/sn hızda yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrasında elde edilen sürtünme katsayıları. 65

SEMBOL LİSTESİ

ºC	: Santigrat (Celcius) derece
MPa	: Mega Pascal
Pa	: Pascal
β	: Beta
α	: Alfa
μΩ	: Mikroohm
μm	: Mikrometre
eV	: Elektron Volt
δ	: Delta
ε	: Epsilon
γ	: Gama
W	: Watt
ml	: Mililitre
mΩ	: mikroohm
HV	: Vickers sertliği
V	**:** Volt
nm	: Nanometre
Λ	: Lamda
Å	: Angstrom
kV	: Kilovolt
mA	: Miliamper
θ	: Teta
E	: Elastisite Modül
ν	: Poisson Oranı
mN	: Milinewton
N	: Newton
Hz	: Hertz
R	: Direnç

TaN, ZrN VE TaN / ZrN ÇOK KATLI İNCE FİLM KAPLAMALARIN AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

İleri teknolojik uygulamalarda kullanılan mühendislik malzemelerinin aşınma ve sürtünme özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapılan sert koruyucu ince film kaplamalar genel olarak geçiş metallerine ait nitrür esaslı sert seramik bileşiklerden oluşmakta ve farklı çalışma koşullarında kimyasal yapılarına bağlı olarak farklı aşınma ve sürtünme özellikleri sergilemektedirler. Sert olmalarının yanı sıra kuru ortamlarda gösterdikleri katı yağlayıcılık özellikleri, sürtünme sırasında temas yüzeylerinde oluşan tribokimyasal reaksiyonlarla açıklanmakta ve bu reaksiyonlar sonucu oluşan tribofilmlerin karakteristiği büyük bir önem taşımaktadır. Tek katmanlı sert seramik ince filmlerin aşınma ve sürtünme özellikleri bu koşullar altında değişirken çok katmanlı yapıda bu özelliklerin nasıl değiştiği merak konusu olmakla beraber iki farklı nitrür bileşikten oluşan çok katmanlı ince film kaplamaların aşınma ve sürtünme davranışlarının incelenmesi çalışmanın temelini oluşturmaktadır.

Çok katmanlı ince film kaplamalarda katmanları oluşturan sert nitrür bileşikler elektriksel olarak (iletken, yalıtkan veya dirençli) farklı özelliklere sahip olabilirler. Sürtünme sırasında aşınan katmanlara bağlı elektriksel direnç değişiminin aşınma ile eş zamanlı olarak meydana gelmesi, sürtünme esnasında aşınmanın hangi katmanda ya da hangi derinlikte olduğu konusunda bize bilgi verecek önemli bir durumdur. Bu durum iki farklı elektriksel dirence (yüksek dirençli / düşük dirençli) sahip sert nitrür bileşikteki ince film katmanlarının çok katlı olarak oluşturulmasıyla sağlanabilir. TaN, yüksek dirence sahip sert nitrür bileşiğe en uygun aday malzemedir. Elektriksel direnci daha düşük (neredeyse iletken) olan nitrür bileşik için ise oldukça sert ve düşük sürtünme katsayısında sahip ZrN seçilebilir.

Bu çalışmanın amacı, TaN, ZrN ve TaN / ZrN çok katlı (4 ve 8 katlı) ince film kaplamaların Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemleriyle kaplanması ve tanımlanması ayrıca bu kaplamaların tribolojik deneyler aracılığı ile aşınma ve sürtünme özelliklerinin belirlenerek aşınmaya bağlı elektriksel direnç değişimlerinin tespit edilmesidir. Bu amaca yönelik saf Ta ve Zr - %15Ti hedef malzemeler kullanılarak fiziksel buhar biriktirme teknikleri yardımıyla TaN, ZrN ve TaN / ZrN çok katlı kaplamalar (ilk kez) üretilmiş, yapısal, mekanik özellikleri tanımlanmıştır. Bu kaplamaların aşınma özellikleri düşük yüklerde (1N ve 2N) kuru ve yağlı ortamda karşılıklı aşınma deneyi kullanılarak belirlenmiş, aşınmaya bağlı elektriksel direnç değişimleri ise aşınma cihazı üzerine dahil edilen elektriksel direnç-devre sistemi yardımıyla tanımlanmıştır. Karşılıklı aşınma deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve kullanılan aşındırıcı toplara (Al_2O_3 ve çelik 400C) bağlı olarak sürtünme katsayıları ve aşınma karakteristikleri ile oluşması muhtemel tribofilm kimyası arasında ilişkiler kurulmaya çalışılmıştır.

Ayrıca TaN / ZrN çok katlı ince film kaplamalarda katmanlara bağlı olarak elektriksel direnç değerlerinde meydana gelen değişimlerde katman sayısına eş sayıda rejim elde edilmeye çalışılarak katman sayısının doğrulanmasına ilişkin yorumlarda bulunulmuştur. TaN / ZrN çok katlı kaplamalar ilk defa bu çalışmada üretilerek katmanlara bağlı direnç değişimleri incelenmiştir.

TaN ince film kaplamanın 2N yük altında Al_2O_3 top kullanılarak yüksek hızda (10 cm/s) yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde oldukça düşük sürtünme katsayısı (0.17) değeri verdiği, çelik 440C top kullanılarak yine yüksek hızda (10 cm/s) yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde ise Al_2O_3 topa göre daha da düşük (0.15) sürtünme katsayısı verdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca TaN kaplamanın ZrN' e göre daha az aşındığı ve topları da daha az aşındırdığı gözlemlenmiştir. ZrN ince film kaplamanın 2N yük altında Al_2O_3 top kullanılarak yüksek hızda (10 cm/s) yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde TaN'e göre daha yüksek (0.58) sürtünme katsayısı verdiği, çelik 440C top kullanılarak yine yüksek hızda (10 cm/s) yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde ise yine daha yüksek (0.78) sürtünme katsayısı verdiği gözlemlenmiştir. Çok katlı kaplamalarda ise yine her iki topa karşı yapılan aşınma deneylerinde TaN' den oldukça yüksek sürtünme katsayıları verdikleri görülmüştür. Ayrıca çok katlı kaplamalarda TaN katmanının mevcudiyetinin aşınma izi derinliğini azalttığı görülürken katman kalınlığının incelmesiyle aşınma derinliğinin arttığı gözlemlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar saf TaN' ün oda sıcaklığında iyi derecede aşınma ve sürtünme davranışı sergilerken temas yüzeyinde sıcaklığın artışı ile hızlanan oksidasyon ve bu oksitlerin aşındırıcı nitelikte olması nedeni ile sürtünme katsayısının yükseldiğini göstermektedir. Bunun haricinde inert aşındırıcı koşulunda oluşan oksitlerin katı yağlayıcılık özelliği gösterdiği ve aşınmayı azaltıcı etkide bulunduğu açıkça belirlenmiştir. Çok katlı kaplamalarda Elektriksel direnç değişimlerine bakıldığında en belirgin periyodik direnç değişiminin TaN / ZrN 4 katlı ince film kaplamalarda ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Katmanlardaki TaN ve ZrN kaplamaların tek başlarına gösterdikleri elektriksel direnç değerlerine bağlı olarak TaN / ZrN 4 katlı kaplamadaki direnç değişimi periyodik olarak belirgin bir şekilde tespit edilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışma kapsamında :

TaN, ZrN ve TaN / ZrN çok katlı kaplamalar (ilk kez) Fiziksel Buhar Biriktirme (manyetik alanda sıçratma, katodik ark ve hibrit) yöntemleri kullanılarak üretilmiş ve tanımlanmıştır.

Söz konusu kaplamaların sürtünme ve aşınma özellikleri incelenmiş ve aşınmaya bağlı elektriksel direnç değerlerindeki değişimler ortaya konmuştur.

INVESTIGATION OF WEAR PROPERTIES OF TaN, ZrN AND TaN / ZrN MULTILAYER THIN FILM COATINGS

SUMMARY

Hard protective thin film coatings which are designed to improve wear and friction behaviour of engineering materials that are used in advenced technological applications generally are comprised of nitride based hard ceramic compounds. They also can show different wear and friction properties under different conditions according to their chemical composition and structure. In addition to being hard, their solid lubrication properties which are shown under dry conditions, are explained by tribochemical reactions that occur in contact surface and characteristics of tribofilms that are formed by these reactions are very important. While wear and friction properties of hard ceramic thin film coatings with single layer changes under these conditions, the object of curiosity that how they changes in multilayered structures. At the same time the investigation of multilayer thin film coatings that comprised of two different nitride compounds constitutes the basis of this study.

The hard nitride compounds that constitue the layers in multilayer thin film coatings, have different electrical properties. Electrical resistance changing which depends on wearing layers gives technical information about on which layer wearing is occurred. This situation can be provided by the coating as the multilayer of hard nitride compounds with different electrical resistance (with high resistance / low resistance). TaN is the best candidate material for hard nitride compound with high electrical resistance. However, ZrN that is very hard and has low coefficient of friction can be selected for the other layer with low resistance.

The aim of this study is to deposit and characterize TaN, ZrN and TaN / ZrN multilayer thin film coatings by Physical Vapour Deposition (PVD) techniques, investigate the wear and friction properties of these coatings by tribological measurements and determine the electrical resistance changing depends on wearing. In this study, TaN, ZrN and TaN / ZrN multilayer (first time) thin film coatings were produced by reactive Physical Vapour Deposition techniques from pure Ta and Zr-Ti with %15 Ti alloy. Their structure and mechanical properties were also investigated. Wear properties of these coatings were determined by reciprocating tests with low load (1N and 2N) and in dry / lubricated conditions and their electrical resistance changings were fixed by electrical circuit with reference resistance system which is integrated on tribometer. Reciprocating wear tests were carried at room temperature and some relationships were tried to define between coefficients of friction with wear characteristics and possible tribofilm chemistry. However, some comments were tried to make about changes occurring in electrical resistance depends on layers and some periodic changes were tried to see on changings according to number of layers. TaN / ZrN multilayer thin film coatings were produced and investigated the electrical resistance changings depends on layers for the first time within this study.

Reciprocating wear tests of TaN coatings conducted against Al_2O_3 ball with a velocity of 10 cm/s gave very low coefficient of friction value (0.17) and against steel 440C ball with the same velocity gave lower coefficient of friction value (0.15). Additionally observed that the TaN coating are less worn and cause less wear on the balls in comparison with ZrN coating. Reciprocating wear tests of ZrN coatings conducted against Al_2O_3 ball with a velocity of 10 cm/s gave high coefficient of friction value (0.58) and against steel 440C ball with the same velocity gave higher coefficient of friction value (0.78). Reciprocating wear tests of TaN / ZrN multilayer coatings conducted against both the ball (Al_2O_3 and steel) with a velocity of 10 cm/s gave higher coefficient of friction values than TaN coating and observed that their coefficient of friction values are close to ZrN coating. On multilayer coatings, while TaN layer is seen to reduce the depth of wear path, observed that the depth of wear path increasing with the thickness of TaN layer decreasing.

These results showed that TaN with single layer show excellent wear and friction properties at room temperature. However, coefficient of friction increased catastrophyically with increasing temperature on contact surface because of faster oxidation and hard characteristics of metal oxides. Apart from this, observed that occurring oxides in inert erosive condition (Al_2O_3 ball) shows the solid lubrication propertie and clearly determine that they reduce the wear. When the electrical resistance changes were investigated, observed that the neatest periodic resistance changing was appeared on TaN / ZrN 4 layered multilayer thin film coatings. Electrical resistance changing was determine clearly depends on reference resistance of TaN and ZrN coatings.

The original results accomplished in this study can be summarized as follows:

Production and characterization of TaN, ZrN and TaN / ZrN multilayer thin film coatings by Physical Vapour Deposition techniques (cathodic arc, magnetron and hybrid).

Comprehensive investigation of wear and friction properties of the coatings and presenting the electrical resistance changing with dependence on wear.

1. GİRİŞ

Malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmek amacıyla yapılan işlemler malzemelere yeni mühendislik özellikler kazandırmaktadır. Özellikle 90'lı yıllardan sonra yüzey işlem teknolojileri büyük önem kazanmış ve üretim sonrası fiziksel modifikasyonlarda daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde modern teknolojilerle yapılan yüzey işlemlerinde, buhar fazından yapılan kaplamalar çok hızlı teknolojik ve bilimsel gelişmelerin sağlandığı kaplama tekniklerinin başında gelmektedir. Buhar fazından yapılan kaplamalar içinde fiziksel buhar biriktirme teknikleri son 15 yılda yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu gün aynı modern yöntemlerle mühendislik malzemelerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri istenilen seviyelere getirilebilmektedir. Özellikle aşınma ve sürtünme özelliklerinin iyileştirilmesi hususunda yapılmakta olan nitrür esaslı sert seramik kaplamalar; üstün mekanik özellikleri, yüksek aşınma ve korozyon dayanımları ile yüksek ergime sıcaklıkları ve elektriksel özellikleri (direnç veya iletkenlik) nedeniyle ileri mühendislik uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

Tribolojik uygulamalarda önemli bir yeri olan nitrür esaslı sert seramik kaplamalardan geçiş metallerine ait nitrür kaplamalar (Ti-N, W-N, Cr-N, Mo-N, Ta-N, Zr-N, Nb-N vs) çeşitli fiziksel buhar biriktirme yöntemleri kullanılarak elde edilebilmektedir. Diğer taraftan çeşitli geçiş metal nitrürlerin çok katmanlı ince film formunda kaplanması koruyucu ve dayanımı yüksek sert kaplama konseptinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bu geçiş metal nitrürlerden olan tantal nitrür (TaN) ve zirkon nitrür kendi sınıflarında sahip olduklar iyi derecede mekanik özelliklerden dolayı tribolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Literaturde bu iki geçiş metal nitrürlerine ait aşınma ve elektriksel özellikleri ile ilgili çeşitli çalışmalar olsa da çok katmanlı (multilayer) yapıda yapılan çalışma bulunmamaktadır.

Ta metali ergime sıcaklığı oldukça yüksek olan metallerden biridir. Sınıfındaki diğer geçiş metallerine benzer olarak kararlı nitrür bileşiği oluşturabilme kabiliyetine sahiptir. Çok yüksek sıcaklıklarda kimyasal aktifliği ortaya çıkan Ta metali ortalama

150 ºC'nin altında en inert metallerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle oda sıcaklıklarında çeşitli kimyasal ortamlara karşı yüksek korozyon direnci ve yüne yüksek ergime sıcaklığı itibariyle geçiş elementleri arasında oldukça dikkat çeken bir metaldir. Kararlı oksit bileşikleri yüksek yalıtkanlık sabitlerine sahipken bu özelliğini yüksek sıcaklıklarda da göstermesi kendisini özellikle elektronik sanayinde oldukça talep gören bir metal haline getirmesine neden olmuştur. Diğer taraftan ise nadir bir metal olduğu için fiyatı çok pahalıdır [2].

Zirkon metali periyodik tabloda metaller içerisinde yer alan ve doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmayan kimyasal bir elementtir. Zirkonyum hegzagonal kristal formunda bir yapı gösterir. Yüksek ergime sıcaklığı ve korozyon direnci zirkonyum metalinin tipik özelliğidir. Diğer taraftan sahip olduğu düşük buhar basıncı, yüksek atomik kütlesi, yüksek bağ entalpisi ve düşük iyon enerjisi sebebiyle nitrürlü bileşiği oldukça kararlı bir durum göstermektedir. Bu kararlı halden dolayı ise diğer geçiş metallerinden olan Ti ve Cr metallerine ait sert nitrür bileşiklerine göre ince film olarak biriktirilmesi daha zordur [3].

Tantal nitrür ince film kaplamaların hem tribolojik hem de fiziksel özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde bu konuda tribolojik özelliklerden çok tantal nitrürün sahip olduğu elektriksel özellikler üzerinde durulduğu ve buna ek olarak da mevcut tribolojik özelliklerinin bakır katkılı nano kompozit yapıda nasıl değiştiği hususunda çeşitli çalışmalar görülmektedir. Literatürde geçiş metallerine ait çeşitli sert seramik kaplamaların çok katlı olarak yapılan kaplamaları mevcut olsa da tantal nitrür ince filmlerin mikro yapı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi konusunda çok katlı kaplama formlarının da yer aldığı belirlenmiştir. Bu konuda özellikle titanyum nitrür / tantal nitrür çok katlı kaplamalar büyük çoğunluktadır.

Geçiş metalleri içerisinde sert ve aşınmaya dayanıklı, bilinen nitrür seramikler (Ti-N, Cr-N, Mo-N, ve W-N vb.) dışında zirkonyum nitrür çok yüksek korozyon direnci ve yüksek sıcaklıklardaki kararlılığı ile son zamanlarda çokça tercih edilen bileşiktir. Katodik ark yöntemi ile kaplanan zirkonyum nitrür ince film kaplamaların tribolojik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde yüksek kimyasal kararlılık ve biyouyumluluğu nedeniyle diğer sert seramik kaplamalarla birlikte çok katmanlı olarak kaplandığı görülmüştür. Bunlar TiN, CrN, WN, AlN ve TiAlN ile yapılan çok katmanlı kaplamalardır.

Tantal metalinin nitrür bileşiği periyodik cetvelde aynı grupta yer aldığı bir diğer metal olan niyobyumunki ile benzer elektriksel özellikler göstermektedir. En önemli özelliği ise elektriksel dirence sahip olmasıdır. Bunun yanı sıra bu elektriksel direnç değerlerini yüksek sıcaklıklarda da kararlı olarak göstermesi tantal nitrürü başlı başına bir tür ince film rezistör haline getirmiştir. Elektriksel direnç değerinin düşmesi ya da yükselmesi latiste ya da tane sınırlarında hapsedilen nitrojen atomlarının miktarı ile ilintili olduğu ortaya konmuştur.

Tantal nitrür ince filmlerin ince film rezistör olarak davranma eğilimi ve belirli voltaj değerlerindeki elektriksel direnç özellikleri, stokiyometrideki nitrojen atomu oranları ve bu oranların değişimi sonrasında ortaya çıkan fazların özellikleriyle açıklanmaya çalışılmıştır. Belirli oryantasyonlarda bulunan denge ve metastable fazlar sayesinde elektriksel direnç değerlerinin kimi zaman yalıtkanlık derecesine yükseldiği kimi zaman ise çok düşük değerlere inmekte olduğu öngörülmüştür. TaN formunda üretilen ince filmlerin sahip olduğu belirli değerdeki bu elektriksel dirençlerden faydalanmak suretiyle başka bir geçiş metaline ait elektriksel olarak daha düşük dirençli nitrür esaslı sert seramik ince film ile çok katmanlı yapıda kaplanması özellikle bu çalışmanın temelini oluşturmaktadır. Deneysel koşullarda elektriksel olarak iletken / yalıtkan yapıda çok katmanlı ince film kaplamaları oluşturmak yerine düşük dirençli / yüksek dirençli yapıda TaN/ZrN çok katmanlı ince film kaplamaların yapılarak bu kaplamaların aşınma özelliklerinin belirlenmesi ve aynı zamanda da aşınmaya bağlı olarak meydana gelecek direnç değişimlerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında ilk etapta özellikle literatürde yapılanlardan farklı olarak başka bir geçiş metali nitrürü ile çok katmanlı yapıda kaplanmış tantal nitrür / zirkonyum nitrür ince filmlerin tribolojik özelliklerinin yanı sıra aşınmaya bağlı olarak elektriksel direnç değerlerindeki meydana gelen değişimlere odaklanılmış ve bu amaçla fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile üretimi hedeflenmiştir. Tantal nitrür ince filmlerin fiziksel buhar biriktirme yöntemi olan manyetik alanda sıçratma yöntemi (magnetron sputtering) ile üretimi ve karakterizasyonu sonrasında ikinci adım olarak yine beraberinde iletken ara katmanları oluşturacak olan zirkonyum nitrür ince filmler yine fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden olan katodik ark yöntemi ile üretilmiştir.

Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemleri ile yapılan tüm kaplamaların yüzey karakteristik özellikleri kalotest, XRD, SEM, EDS, mikrosertlik kullanılarak ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ardından kaplamaların tribolojik bakımdan davranışlarını incelemek üzere, karşılıklı aşınma (Reciprocating) deneyleri ve bu deneyler sırasında ise aynı anda aşınmaya bağlı olarak meydana gelen elektriksel direnç değişimleri gözlemlenerek katmanlara bağlı direnç değerleri tespit edilmiştir. Kaplamalarda ortaya çıkan elektriksel direnç değerlerindeki değişim mekanizmasının daha iyi anlaşılması için ise literatürde yapılan ince film aşınma sensörleri ile ilgili detaylı araştırmalar yapılmıştır.

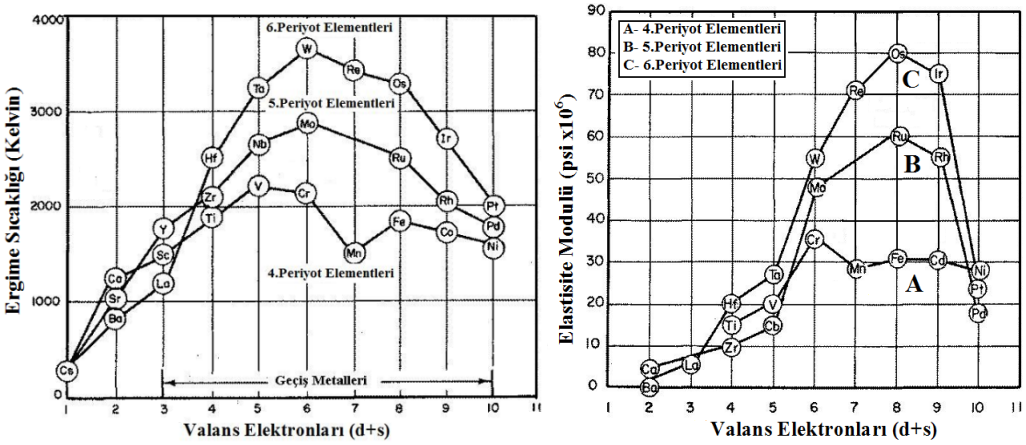
2. TANTAL METALİ

Tabiatta bulunuşu nadir olan ve özellikle elektronik sanayinde stratejik bir metal olan tantal ilk olarak İsveç' de 1802 senesinde Anders Ekeberg tarafından keşfedilmiştir. Periyodik cetvelde aynı grupta yer alan niyobiyum ile farklılıkları 1864 yılında Hıristiyan Wilhelm Blomstrand tarafından tespit edilmiştir. Tantal, periyodik tabloda 73 atom numarası ile geçiş metalleri içinde VB grubunda altıncı sırada yer almaktadır. Tantal mavi-gri renginde parlak katı ve gri-mat renginde toz halinde görülmektedir. Doğada her zaman aynı kimyasal özelliklere sahip niyobyumla birlikte bulunur. Bileşiklerinde +2, +3, +4 ve +5 değerlikleri almaktadır. Fiyat açısından çok pahalı bir nadir metal olmasına rağmen tantalın kaplama malzemesi olarak seçilmesinin tek nedeni elektriksel olarak yüksek değerde dirence sahip olması değildir. Tantalın kendi sınıfında sahip olduğu birçok üstün özellikler vardır. Tantalın başlıca özelliklerini şöyle sıralayabiliriz;

- Çok yüksek ergime sıcaklığına (3000 ºC) sahip olması (W' ve Re' den sonra üçüncü en yüksek ergime sıcaklığına sahip metal),
- Yüksek korozyon direnci,
- Yüksek sıcaklıkta elektriksel kararlılık,
- Yüksek sıcaklık mukavemeti,
- Oda sıcaklığında haddeleme ve fabrikasyon kolaylığı ile iyi şekillendirilebilme kabiliyeti,
- Yüksek yoğunluğu olması (16,6 g/cm^3,)
- 150 ^{0}C' nin altında en inert metal olması,

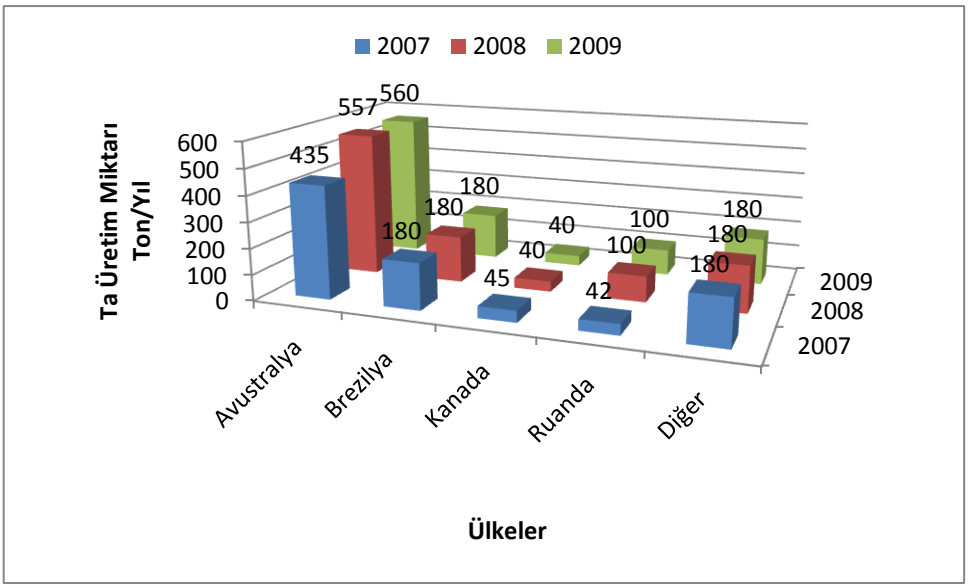
ile refrakter metal grubu içinde önemli bir yere sahiptir.

Diğer tüm geçiş metallerinde olduğu gibi tantal metali de hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapısına sahiptir. Tantal elementinin diğer elementler ile ergime sıcaklıklarının ve Elastisite Modülü değerlerinin karşılaştırılması şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 : Tantal elementinin diğer elementler ile ergime sıcaklıklarının ve ElastisiteModülü değerlerinin karşılaştırılması [4].

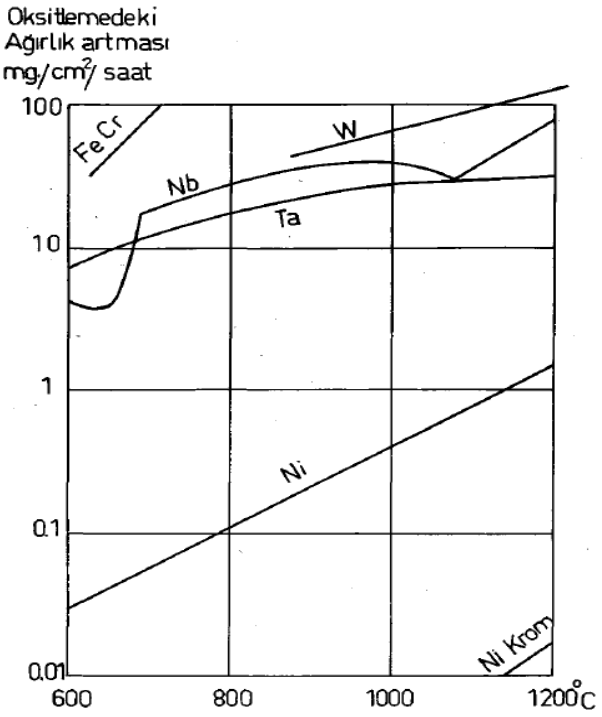
Günümüzde tantal üretimine ait en büyük pazar payı ABD 'ye aittir. Yıllık ortalama 300.000 kg tantal cevheri olan tantal pentaoksit (Ta_2O_5) üretimi ve saf tantal eldesi ile birinci sırayı alan Avustralya'yı, Brezilya, Kanada, Ruanda ve diğer ülkeler takip etmektedir. Sadece ABD' de tüketim ihtiyacının %80' ini bahsi geçen ülkeler karşılamakta ve dünya çapında gelecek on yıl içerisinde ise bu oranın %44' e olması beklenmektedir. Ülkelere göre yıllık tantal üretim miktarları şekil 2.2' de gösterilmiştir [5].



Şekil 2.2 : Ülkelere göre yıllık Ta üretim miktarları [5].

Tantal metali 150 ^{0}C' nin altındaki sıcaklıklarda geçiş metalleri arasında en inert metaldir. Soğuk işlem koşullarında maksimum çekme mukavemeti 650 MPa iken oda koşullarında akma mukavemeti 170 MPa civarındadır. Yüksek sıcaklıktaki elektriksel iletimi diğer geçiş metalleri arasında en yüksek değerdedir. Kararlı oksit

bileşiği yapabilme kabiliyetine sahip olan tantalın bu bileşikleri yüksek yalıtkanlık sabitlerine sahiptir. Açık havada tantal metalinin ısısının fonksiyonu oksitlenme hızı şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Açık havada tantal metalinin ısısının fonksiyonu oksitlenme hızı [2].

Tüm bu özelliklerine rağmen tantal metali doğada az bulunması nedeniyle oldukça pahalı bir metaldir. Çok yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle dökümle şekillendirilmesi mümkün olmamakla beraber oda sıcaklığında işlenebilirliği ve soğuk dövülebilirliği iyi olduğundan elektronik ve tıp alanında yapısal malzeme olarak kullanılma imkanı sağlamaktadır. Yüksek oksidasyon direncinin yanı sıra nitrür bileşiklerinin sahip olduğu elektriksel direnç özelliği nedeniyle mikoelektronik, veri depolama ve çip endüstrisinde metal rezistör olarak kullanılır. Tantal parça üretiminde kullanılan iki temel üretim şekli toz metalurjisi ve buhar fazından biriktirmedir. Tantal toz metalurjisi ve soğuk plastik şekil verme yöntemi ile çubuk, tel, şerit, folyo, tüp ve disk üretimlerinde kullanılmaktadır [2,6].

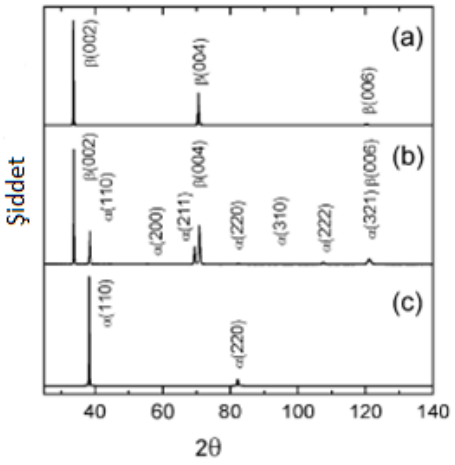
Tantalın potansiyel kullanım alanları aşağıdaki gibidir.

- Filamentlerde, vakumlu fırın sistemlerinde yaygın olarak,
- Uzay endüstrisinde, jet motoru türbin bıçaklarında, askeri roketlerde ve roket yakıtlarında,
- Havacılık sektöründe süper alaşımlarda
- Elektronik ve mikroelektronik sanayisinde kapasitörler ve kondansatörlerde,
- Tıp alanında cerrahi aletler ve ortopedik implant yapımında yapısal malzeme olarak,
- Nükleer reaktörlerde,
- Radyo vericilerinde ve yüksek frekanslı elektron tüplerinde,
- Nitrür ve oksit bileşikleri oluşturarak oksijen ve azot yakalama proseslerinde yüksek vakumlu tüplerde ve
- Oksit esaslı kırılma indisi yüksek objektif cam yapımında

Kullanılmaktadır [6].

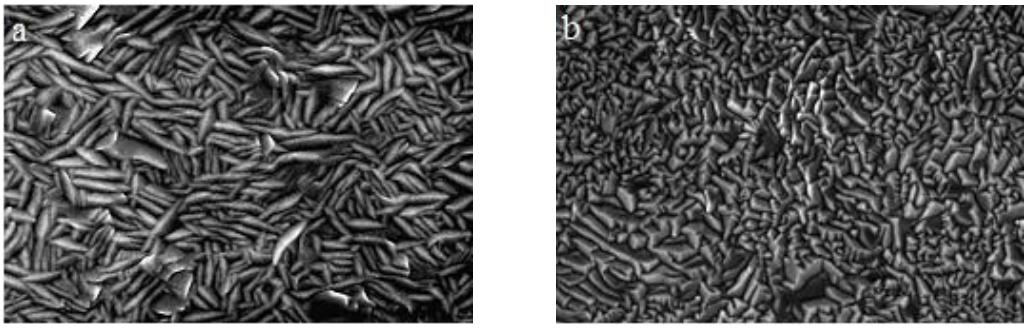
Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi ile üretilen Ta metalik kaplamalarıyla ilgili literatür incelemelerinde çok çeşitli çalışmalara rastlanılmıştır. Farklı FBB yöntemleri ile üretilen metalik tantal ince film kaplamalar arasında en bilindik ve tribolojik özellikler üzerine yapılmış olan çalışma Leszek Gladczuk ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [7]. Leszek ve arkadaşları bu çalışmalarında AISI 4340 çelik numune üzerine manyetik alanda sıçratma yöntemi ile bcc ve tetragonal faz yapısında metalik tantal kaplayarak sonuçları birbirleri ile karşılaştırmışlardır. Leszek çalışmasında farklı kristal yapıda kaplanan ince filmlerin faz, kristalografik ve mekanik özelliklerini incelemiştir. 300 volt target potansiyelinde 0,5 amper ile 2,5 amper akım şiddeti aralığında yapılan kaplamalarda 0,1 Pa ile 3 Pa aralığında değişen argon gazı kısmi basınç değerlerinde denemeler yapılmış ve en iyi kaplama formlarının 0,7 Pa Ar gazı kısmi basıncında oluştuğu ortaya konmuştur. Elde dilen iki farklı kristal yapıdaki tantal ince filmlerin bu şekilde farklı faz yapılarına sahip olmasındaki en büyük etkenin ortam sıcaklığı ile birlikte değişen altlık sıcaklıkları olduğunu belirten Leszek, oda sıcaklığında yaptığı kaplama sonucunda tetragonal yapıdaki β- Ta, ortalama 300 ^{0}C sıcaklıkta yaptığı kaplama sonucunda karışık

fazlarda tantal (α + β) ve 400 ^{0}C sıcaklıkta yapılan kaplamada ise α fazında Ta elde etmiştir. Farklı ortam sıcaklıklarında yapılan Ta ince filmlere ait XRD grafikleri Şekil 2.4' de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Farklı ortam sıcaklıklarında yapılan tantal ince filmlere ait XRD grafikleri (a) Oda sıcaklığında, (b) 300 ^{0}C' de, (c) 400 ^{0}C' de [7].

Metalik tantalın fazlarına ait elektriksel dirençlerinin literatürde verilen değerleri α-Ta için 13-20 μΩ iken β-Ta için 150-160 μΩ' dur. Leszek 400 ^{0}C' de yaptığı Ta ince film kaplamalarda tekstür yapısının (110) düzleminde büyüdüğü ve film yüzeyine paralel olduğunu yaptığı XRD incelemelerinde ortaya koymuştur. Bu düzlemler ise film kalınlığına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiş ve kalınlığın artmasıyla (111) düzleminde tekstür yapısının yönlendiğini tespit etmiştir. 400 ^{0}C' de yapılan Ta ince film kaplamaların yüzeylerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri şekil 2.5' de gösterilmiştir.



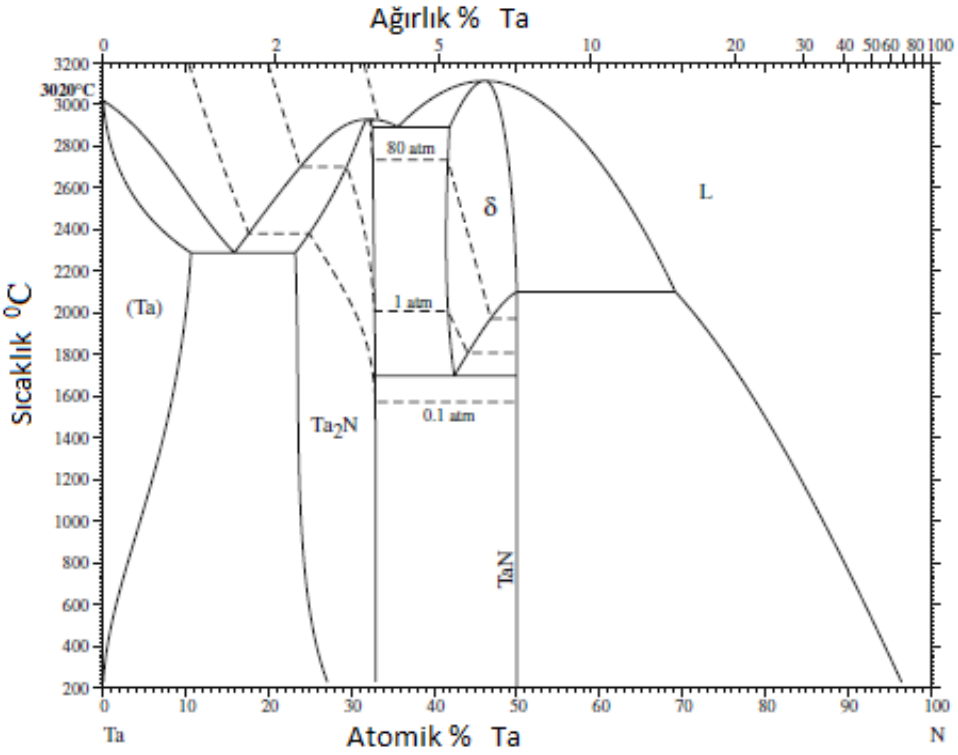
Şekil 2.5 : 400 ^{0}C' de yapılan Ta ince film kaplamaların yüzeylerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri. (a) kalınlık 5μm iken (110) tekstürü, (b) kalınlık 22 μm iken (111) tekstürü [7].

Tetragonal fazların ilk etapta çoğunlukta olduğu düşük sıcaklıklarda özellikle 0.7 Pa Ar basıncında ve 400 ^{0}C kaplama sıcaklığında bcc kristal yapısındaki α fazı tespit edilirken 375 ^{0}C kaplama sıcaklığında tetragonal yapıdaki β fazının oluştuğu gözlemlenmiştir. Leszek iç gerilmelere sahip ince film yapılarında basma gerilmesinin çekme gerilmesine döndüğü Ar sınır gaz basıncının Ta için 1.1 Pa olduğunu vurgulamış ve bu yüzden denemelerde 0.7 Pa basınç değerinin üstüne çıkmamıştır. Öyle ki bu değer altında kalındığından yapıda basma gerilmesinin mevcut olduğunu ortaya koymuştur. Ortaya çıkan sonuçlar ışığında Leszek ve arkadaşları altlık sıcaklığının ince film büyümesinde etkili olduğunu ve soğuk altlık yüzeyindeki Ta atomlarının yoğunluğunun düzensiz metastable fazlar şeklinde olduğunu savunmuşlar ve bu durumu ise β fazının düşük sıcaklıklardaki formunun bcc yapısındaki α fazından daha düzenli bir yapıda bulunduğu ifade ederek açıklamışlardır. İki faz arasındaki elektriksel direnç farkını ise sıçratılarak kaplamış ince filmlerin elektriksel dirençlerinin hacimsel haldekinden bazen daha yüksek olduğunu ve bunun sebebinin ise gaz atomlarının tane sınırlarına katılımı veya oksit oluşumu nedeniyle meydana geldiği şeklinde açıklanmıştır. Son olarak ise yapışma özelliklerini inceleyen Leszek ve arkadaşları yapılan scratch testlerinde en iyi yapışmanın β fazına ait olmasına rağmen film altında çeşitli mikro çatlaklar oluştuğunu tespit etmişler ve bu yüzdende eğer korunacak parçalar mekanik stres veya aşınmaya maruz kalacak ise bunlara karşı en iyi koruyucu film yapısının bcc kristal yapısındaki α-Ta olduğu sonucuna varmışlardır.

2.1 Nitrür Yapısı Ve Faz Özellikleri

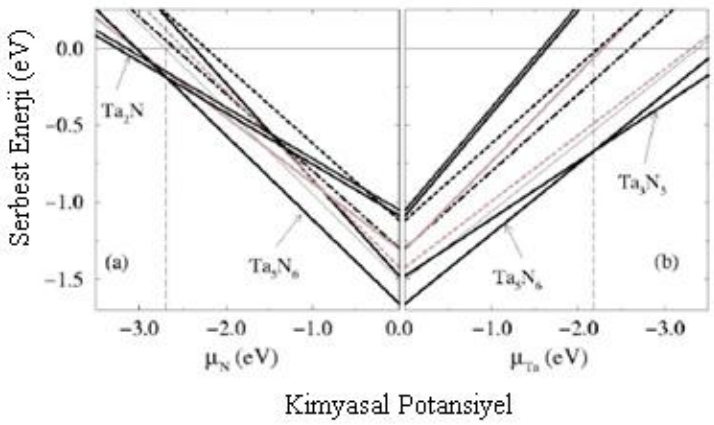
Geçiş metallerine ait nitrür yapıları faz diyagramlarına bağlı olarak farklı sıcaklık koşullarında farklı özellikler sergilemektedir. Hem ince film yapılarında hem de hacimsel yapılarda ortaya çıkan bu özellikler aynı zamanda da faz yapılarının karakteristik özellikleridir. Yüksek sertlik, kimyasal dayanım, termal kararlılık ve elektriksel iletkenlik gibi yapısal özelliklerin değişiklik gösterek çeşitli fazlarda daha yüksek seviyelerde olması tamamıyla faz yapılarına özel bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu anlamda tantal metalinin de azot ortamında oluşturduğu nitrür yapısı ve bu yapıya ait fazların sergiledikleri özelliklerin incelenmesi çalışmada yer alacak olan ince film kaplamalarının istenilen sonucu vermesi açısından büyük bir önem arz etmektedir.

Literatürde tantal nitrür bileşiğinin fazlarıyla ilgili çalışmalar incelendiğinde öncelikle faz diyagramında bulunan fazların tespiti ve bu fazların ortaya çıktığı sıcaklıklardaki stokiyometrileri gözden geçirilmiştir. Şekil 2.6' da N-Ta sistemine ait faz diyagramı gösterilmiştir.



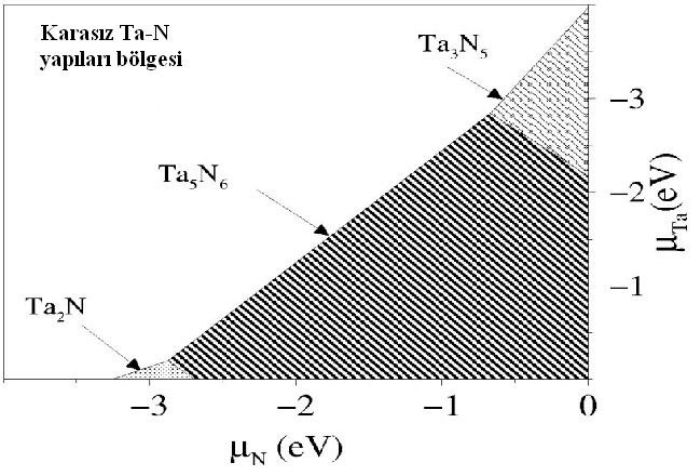
Şekil 2.6 : Ta-N sistemine ait Faz diyagramı [8].

Tantal nitrür bileşiğinin faz diyagramına göre bcc kristal yapıdaki saf tantal haricinde 3 temel fazı mevcuttur. Bunlar δ- TaN (Kübik), ε- TaN (Hegzagonal) ve γ- Ta_2N (Hegzagonal) fazlarıdır. Bu fazların dışında ise 600-1100 ^{0}C aralığında $TaN_{0,5}$, Ta_2N, Ta_5N_6, Ta_4N_5 ve Ta_3N_5 fazları bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda vakum ortamında ince film yapısındaki Ta_3N_5 fazının ısıtılması sonucu faz dönüşümüne uğradığı gözlenmiştir. Bu dönüşüm; $Ta_3N_5 \rightarrow Ta_4N_5 \rightarrow Ta_5N_6 \rightarrow$ ε- TaN $\rightarrow Ta_2N$ şeklinde nitrojen içeriğinin düşmesi sonucu olmuştur. Fazların kararlılık durumları, elektronik ve atomsal özellikleri Ta ve N atomlarının oluşumu için gerekli serbest enerji değerlerinin atomların kimyasal potansiyelleri fonksiyonuna bağlı olmaktadır. Şekil 2.7'de atom başına düşen serbest enerji değerilerinin atomların kimyasal potansiyelleri fonksiyonu grafiği verilmiştir.



Şekil 2.7 : Atom başına düşen serbest enerji değerilerinin atomların kimyasal potansiyelleri fonksiyonu grafiği [9].

Ta ve N atomlarının sahip oldukları serbes enerji değerlerinin kimyasal potansiyellerine göre değişimi itibariyle en geniş kararlılık bölegesine ait olan faz yapısı Ta_5N_6 fazıdır. Sahip oldukları kararlılık bölgeleri itibariyle ise daha sonra Ta_3N_5 ve en küçük bölge ile Ta_2N fazı gelmektedir. Şekil 2.8'de Ta ve N atomlarının kimyasal potansiyellerine bağlı kararlı faz yapıları gösterilmiştir.



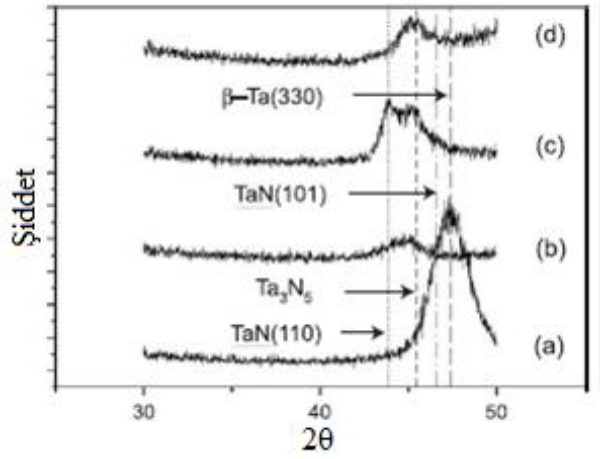
Şekil 2.8 : Ta ve N atomlarının kimyasal potansiyellerine bağlı kararlı faz yapıları[9].

Farklı Ta-N fazlarında Ta ve N atomlarına ait boşluklar ve nitrojen arayer atomları farklı konsantrasyonlarda bulunur. Daha düşük Ta atom konsantrasyonlarına sahip fazlarda fermi enerjisi seviyesinde atom yerlerinin elektron yoğunlukları düşük olduğundan bu durum elektriksel direncin yükselmesine sebep olmaktadır. Fazlardaki elektronik özelliklerde değişim ise metalik derecede iletkenlik gösteren Ta_2N fazından elektriksel direnci daha yüksek Ta_5N_6 fazına ve son olarakda yalıtkan özellik gösteren Ta_3N_5 fazlarına doğrudur [9].

2.2 Tantal Nitrür İnce Film Kaplamalar ile ilgili Literatür Araştırması

Tantal nitrür ince filmlerin TaN formunda üretilmesi konusunda literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur. Genel olarak bu çalışmalarda optimum kaplama parametreleri belirlenmiş ve kaplama morfolojisine bağlı tribolojik özellikler incelenerek çeşitli parametrelerin bu özellikle etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmalarda edinilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

TaN ve Ta_3N_5 formunda doğru akımda (DC) manyetik alanda sıçratma (magnetron sputtering) yöntemi ile yapılmış ince film kaplamaların N_2/Ar gaz oranının belirlenmesi ve tribolojik özelliklere etkisinin incelendiği çalışmayı Kim ve arkadaşı Cha yapmıştır [10]. TaN ince filmler elektronik alanında özellikle entegre devrelerde yapısal malzeme olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ince film rezistörler ve difüzyon bariyerleri ile ilgili çeşitli uygulamaları da bulunmaktadır. Kim ve arkadaşı DC magnetron sputtering yöntemi ile kapladıkları TaN ince filmlerin kullandıkları N_2/Ar gaz oranlarının ve bias voltajının yapısal ve mekanik özelliklere olan etkisini incelemişlerdir. Kaplamalar, 200 W magnetron gücünde özellikle nitrojen kısmi basıncının etkisinin belirlemek için 0,1 – 0,4 N_2/Ar kısmi gaz basıncı oranı aralığında 0,8 Pa toplam basınç altında 60 dakika süreyle üretilmiştir. Yapılan karekterizasyonlarda En yüksek sertlik değerinin elde edildiği gaz basınç oranı 0,1 iken en iyi yapışma, aşınma dayanımı ve sertlik değerlerinin elde dildiği optimum N_2/Ar gaz basıncı oranının 0,3 olduğu belirlenmiştir. Düşük gaz basıncı oranlarında β-Ta ve hegzagonal TaN yapıları elde edilirken gaz basınç oranının arttırılmasıya orthorombik TaN ve orthorombik Ta_3N_5 yapıları elde dilmiştir. Kim ve arkadaşı nitrojen gazının kısmi basıncının artışı ile faz yapısının β-Ta ve hegzagonal TaN karışık yapıdan orthorombik TaN ve orthaorombik Ta_3N_5 karışık yapıya dönüştüğünü ortaya koymuştur. Şekil 2.8’ de farklı gaz oranlarında kaplanmış TaN ince filmlere ait XRD sonuçları gösterilmiştir.

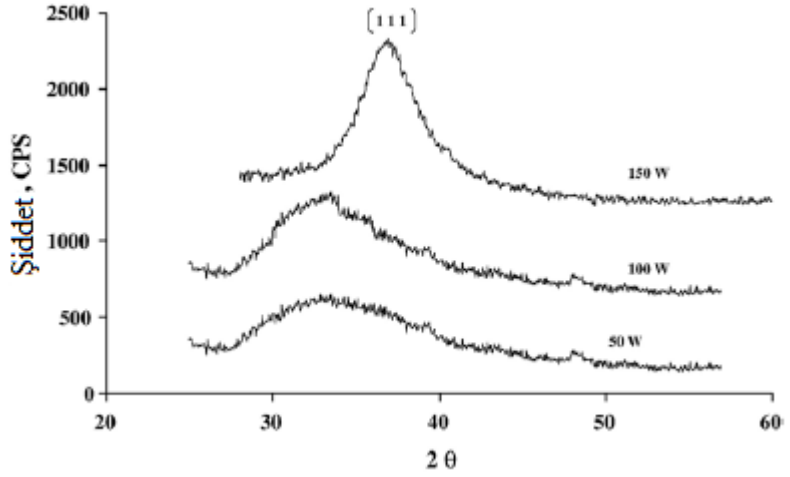


Şekil 2.9 : Farklı gaz oranlarında kaplanmış TaN ince filmlere ait XRD sonuçları. (a) N_2/Ar = 0,1, (b) N_2/Ar = 0,2, (c) N_2/Ar = 0,3, (d) N_2/Ar = 0,4 [10].

N_2/Ar gaz basıncı oranının 0,1 olduğu durumda sertlik değerlerini en yüksek bulan Kim bu oranın 0,4 olması halinde sertlik değerinin minimum değerine indiğini görmüştür. Kullanılan Bias voltajının film kalınlığına büyük ölçüde bir etkisi olmadığı ve gaz oranlarının 0,3 olduğunda ise en iyi yapışma ve aşınma dayanımı gözlemlendiği belirtilmiştir. Filmin yapışma dayanımın ise Ar atmosferinde uzun süreli dağlama koşullarında en yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

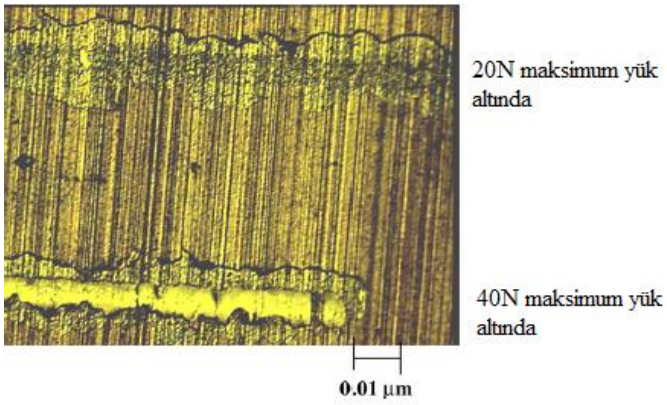
Doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemi ile yapılan TaN ince film kaplamaların sert kaplama olarak tribolojik özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmayı da Aditya ve ekibi yapmıştır [11]. Pulse frekansı ile yapılan kaplamalar yaklaşık 2×10^{-3} Pa başlangıç basınç değerine ulaşıldıktan sonra toplam 3 Pa'lık Ar ve N_2 gaz karışımı basıncında 150 W güçte paslanmaz çelik altlık üzerinde üretilmişlerdir. Kaplama esnasında oluşan plazma yapısının belirlenmesi için optik emisyon spektrometresi ile plazmaya ait dalga boyları ölçülmüş ve bu dalga boylarından yola çıkılarak plazma ortamındaki Ar ve nitrojen iyonları konsantrasyonları kontrol edilmiştir. Kaplamalar üç farklı sıçratma gücünde (50 W, 100 W ve 150 W) ve üç farklı N_2/ (N_2 + Ar) gaz akış oranlarında üretilmişlerdir. TaN ince film yapısının optimum %25 N_2 kısmi basıncında elde edildiği sonucuna varan Aditya ve ekibi bu kısmi basınç değerinde üç farklı sıçratma gücünde (50 W, 100 W ve 150 W) yaptığı denemeler sonucunda yapılan XRD incelemelerinde sıçratma gücüne bağlı olarak amorf yapıdan kristalin yapıya doğru bir dönüşüm gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Şekil 2.9' da farklı sıçratma güçlerinde ve sabit %

25’ lik N_2 kısmi basınç oranında yapılan TaN ince filmlere ait XRD sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 2.10 : Farklı sıçratma güçlerinde ve sabit % 25’ lik N_2 kısmi basınç oranında yapılan TaN ince filmlere ait XRD sonuçları [11].

Aditya ve ekibi düşük sıçratma güçlerindeki amorf yapının sebebini ince filmin nötral halde oluşmasına bağlarken yüksek güçlerdeki kristalin yapının ise daha yüksek enerjili iyonizasyon nedeniyle oluştuğu şeklinde açıklamışlardır. Sonuç itibariyle nitrojen gazı akış oranının (N_2/ (N_2 + Ar)) %2-5 aralığında amorf, % 7’ nin altında ise kristalin yapının ortaya çıktığı vurgulanmıştır. Tribolojik özelliklerin incelenmesinde ise 0-40 N yük altında yapılan kazımalı aşınma (scratch) testleri sonucunda maksimum uygulanan 20 N yük altında TaN tabakanın Ta ara katmandan ayrıldığı gözlemlenmiş ve burada kritik yük değerinin 20 N olduğu tespit edilmiştir. Şekil 2.10’ da 20 N ve 40 N maksimum yük altında yapılan kazımalı aşınma testi sonrası elde edilen optik mikroskop görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 2.11 : 20 N ve 40 N maksimum yük altında yapılan kazımalı aşınma testi sonrası elde edilen optik mikroskop görüntüsü [11].

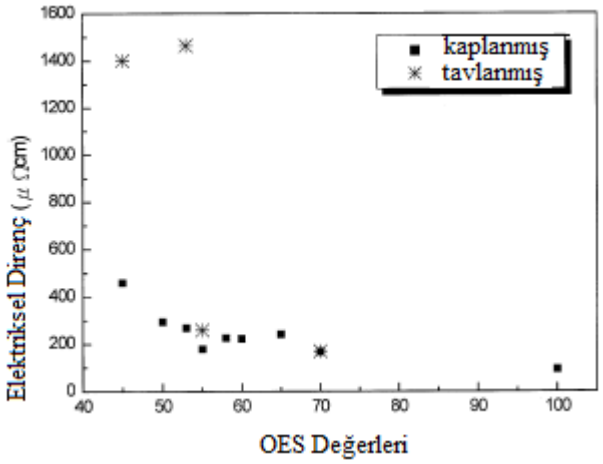
Doğru akımda manyetik alanda sıçratma yöntemi ile kaplanmış TaN ince filmlerin faz yapısının optik emisyon spektrometresi (OES) ile kontrolü ve elektriksel direncinin incelendiği bir diğer çalışmayı ise Lu ve ekibi yapmıştır [12]. TaN ince filmler sahip oldukları elektriksel direnç özelliği nedeniyle silikon tabanlı elektrik devrelerinde rezistör olarak kullanılmaktadır. Lu ve arkadaşları bu çalışmalarında 3.3 Pa toplam gaz basıncında OES ile plazmadaki Ta iyonlarının yoğunluklarını vakum ortamına farklı miktarda azot gazı vererek tespit etmişlerdir. Azotsuz sadece Ta iyonlarının bulunduğu ortamdaki OES değeri %100 kabul edilirken sonradan vakum odasına verilen belirli miktarlardaki azot gazının akış hızı değerlerine bağlı olarak farklı OES değerleri tespit edilmiştir. Çizelge 2.1' de farklı OES değerlerine karşılık gelen azot gazı akış hızları verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Farklı OES değerlerine karşılık gelen azot gazı akış hızları [12].

OES Değerleri (%)	N_2 (ml / dk)
45	13.5
50	12.0
55	11.5
60	11.0
65	10.2
70	8.4

Vakum ortamına verilen azot gazının miktarı yanı akış hızı arttırıldıkça OES değerleri düşmektedir. Yapılan ince film kaplamaların XRD incelemeleri normal kaplanmış ve sonradan nitrojen atmosferinde 600 °C tavlanmış olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Lu ve arkadaşları yaptıkları XRD incelemelerinde OES değerlerinin %100 den %70' e ve ardından %50, en son ise % 45' e düşmesi sonucu tantal nitrür faz yapısının ilk önce β-Ta dan Ta_2N' e ardından TaN' e ve son olarak da Ta_5N_6 fazına dönüştüğünü tespit etmişlerdir. Yüksek OES değerlerinde nitrojen atmosferinde 600 °C' de yapılan tavlama sonucu tane büyümesi gözlemlenmiştir. OES değerleri düşerken elektriksel direncin arttığı diğer taraftan ise tavlanmış olan

Ta_xN_y ince filmlerin sadece kaplanmış olanlarına göre daha yüksek elektriksel dirence sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Şekil 2.11' de sadece kaplanmış ve tavlanmış tantal nitrür filmlerin OES değerleri ile birlikte elektriksel dirençlerindeki değişimi gösterilmiştir.

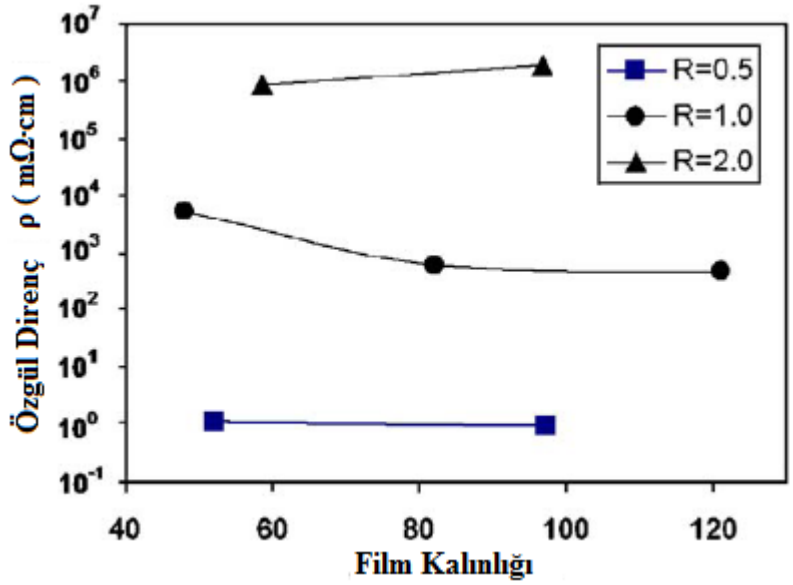


Şekil 2.12 : Sadece kaplanmış ve tavlanmış tantal nitrür filmlerin OES değerleri ile birlikte elektriksel dirençlerindeki değişimi [12].

Lu ve arkadaşları bu elektriksel direnç değişiminin sebebinin ekstra nitrojen atomlarının latiste ya da tane sınırlarında hapsedilmesi sonucu fazla miktardaki nitrojen atomunun donör gibi davranarak iletimi arttırdığı fakat nitrojen ortamında tavlama sırasında ise hapsolmuş olan nitrojen atomlarının termal enerji nedeniyle bulundukları bölgeden dışarı kaçmasına dolayısıyla donör sayısının düşmesi nedeniyle yüksek elektriksel direnç oluşumu ile ilintili olduğunu ortaya koymuşlardır

Mikroelektronik uygulamalarında ara bağlantı malzemesi olarak kullanılan bakır düşük elektriksel direnç ve yüksek iyon kaybı direnci nedeniyle geleneksel malzemeler olan alüminyum ve alaşımlarına göre daha çok tercih edilmektedir. Fakat bakırın silisyum oksit içine kolaylıkla difüze olması silikon devrelerde silisyum altlığın dielektrik direncini düşürdüğünden devrelerde kaçaklara sebep olduğu bilinmektedir. Bu konuda verimli bir bariyer malzemesi olan TaN, bakır ara bağlantı noktalarının silisyum altlığa difüze olmasını engellediğinden büyük bir avantaja sahiptir. Bu elektriksel direncinin azot oranına göre değişimini iletken ve yalıtkan faz yapıları üzerinde inceleyen Deok ve ekibi [13] kaplamaları DC magnetron yöntemi ile 0,5-2 aralığında değişen N_2/Ar gaz debisi oranlarında seramik altlık üzerine yapmışlardır. Film kalınlıkları 48 ile 121 nm aralığında değişmektedir. Deok ve ekibi farklı film kalınlıklarında ve farklı gaz debileri oranlarında yaptıkları kaplamalarda

elektriksel direncin gaz debi oranlarına (bu orana R değeri atanmış) bağlı olarak değişiklik gösterdiğini ortaya koymuştur. Buna göre R oranı 0,5 olduğunda TaN ince film direnci 1mΩ·cm civarında iken R oranı 1' e yükseldiğinde direnç değeri 500-5000 mΩ·cm' e, R oranı 2' e yükseldiğinde ise elektriksel direnç değeri $8 \times 10^5 - 2 \times 10^6$ değerlerine çıkmakta ve yaklaşık 1000 kat artış göstermektedir. Şekil 2.12' de farklı film kalınlıklarında ve R değerlerinde bağlı olarak kaplanmış tantal nitrür ince filmlerin elektriksel direnç değerlerindeki değişim gösterilmiştir.



Şekil 2.13: Farklı film kalınlıklarında ve R değerlerinde bağlı olarak kaplanmış tantal nitrür ince filmlerin elektriksel direnç değerlerindeki değişim[13].

Kaya tuzu yapısındaki TaN' ün direnci nitrojen atomu içeriğinin artması ile metal halden yalıtkan hale geçtiği bilinmektedir. Bunun sebebi nitrojence zengin ortamdaki kaya tuzu yapısındaki TaN' de Ta atom boşluklarının teorik olarak çoğunlukta olmasıdır [14]. Deok ve ekibi çalışmalarında elektriksel direncin artış sebebini çeşitli yapısal kusurlara bağlamışlardır. Bunlar; atom boşluklarının oluşumu, atomların yanlış yerleşmesi sonucu oluşan kusurlar (Ta atom boşluklarında nitrojen atomlarının yer alması) ya da azotça zengin koşullarda termodinamik olarak kararlı fazların oluşumudur. (tetragonal Ta_4N_5 veya orthorombik Ta_3N_5). Özetle nitrojence zengin tantal nitrür filmlerin elektriksel dirençleri yüksek tam tersi koşullarda ise düşük olduğu Kim ve arkadaşları tarafından belirlenmiştir.

3. ZİRKONYUM METALİ

Zirkonyum farsça kökenli bir kelime olan "altın rengi" anlamındaki "zargun" kelimesinden gelmektedir. Diğer adıyla "jargon" uzun yıllardan beri mücevher olarak kullanılan değerli bir taştır. Zargun kimyasal yapısı itibariyle zirkonyum silikat ($ZrSiO_4$) bileşiğidir. Bu değerli mücevher taşı ilk 1789 yılında Martin Heinrich Klaproth tarafından keşfedilmiştir. 1824 yılında ise Jons Jakob Berzelius tarafından saflaştırılmıştır [15].

Zirkonyum sert parlak, gri beyaz bir metaldir. Zirkonyumun en çok göktaşlarında bulunduğu ve aydan getirilen örneklerde oksit bileşiği (ZrO_2) halinde bulunduğu tespit edilmiştir. Dünyada en önemli zirkonyum madenleri Avustralya, Brezilya, Tayland, Burma, Sri Lanka ve Kamboçya'dadır.

Zirkonyum deniz suyuna, birçok asit ve alkalilere karşı yüksek korozyon direncine sahiptir. Zirkonyum metali titanyum gibi Kroll prosesiyle, zirkonyum klorürün magnezyumla redüklenmesiyle elde edilmektedir. Zirkonyumun nötron absorpsiyonu çok düşük olup bileşikleri zehirli değildir. Yaklaşık 35 °K'in altındaki sıcaklıklarda manyetik özellik kazandığı bilinmektedir. Diğer taraftan ise zirkonyum oksit termal şoklara dirençlidir. Zirkonyum metal dökümü esnasında havadaki oksijen ve azotla etkileşime girmemesi gerektiğinden titanyum gibi özel fırınlarda işlenmektedir. Nitrür yapısı güçlü korozyon direnci ve biouyumluluğu nedeniyle yapısal malzeme olarak diş implantları ve kemik dolgularında yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. [16,17]. Zirkonyumun potansiyel kullanım alanları aşağıdaki gibidir.

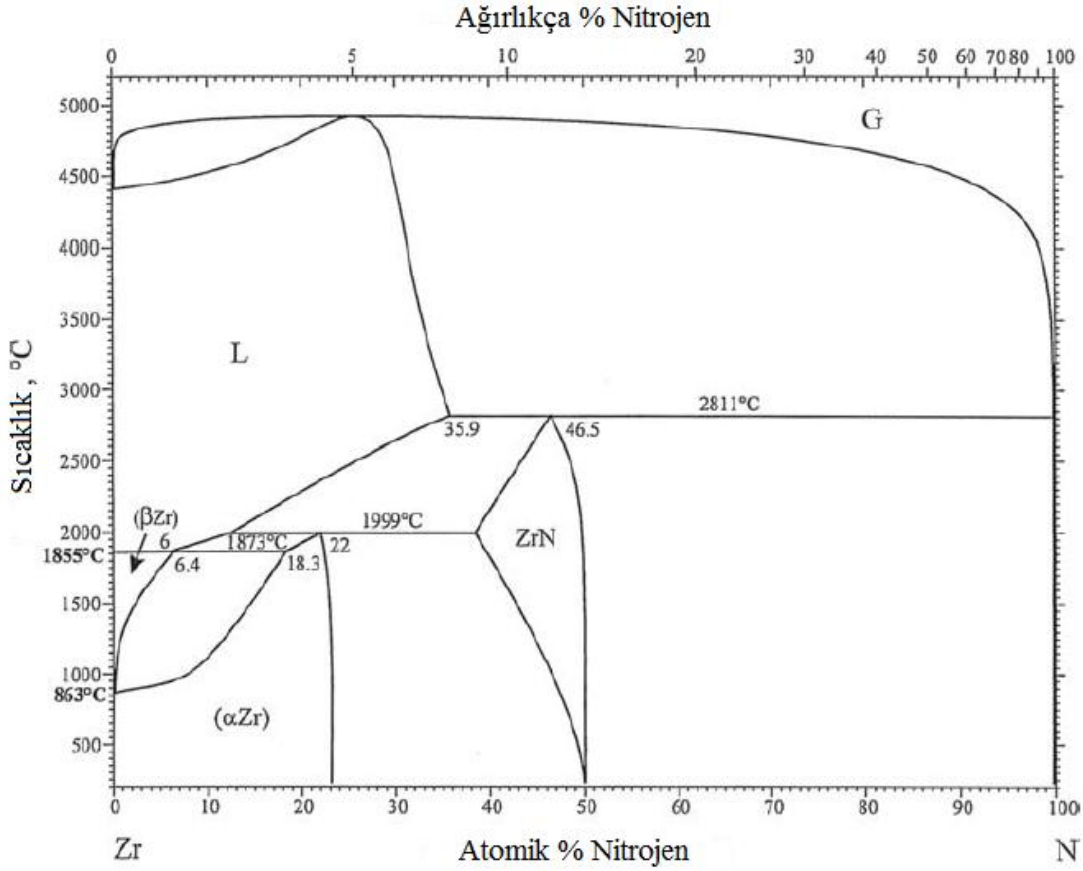
- Korozyona dayanıklılığı ve nötron absorplama özelliğinin az olması nedeniyle nükleer reaktörlerin yapı malzemesi olarak,
- Düşük sıcaklıklara süperiletken özelliği nedeniyle zirkonyum-niobyum alaşımları süperiletken mıknatısların yapımında,
- Oksit bileşiğinin (Zirkonyum Oksit) sahip olduğu yüksek ısıl şok direnci ve refrakter özelliği sebebiyle potalarda metalurjik fırın astarlarında refrakter tuğla yapımında yapısal malzeme olarak,

- Sıcaklığa dayanımı nedeniyle savunma alanında ısı kalkanlarında ve
- Son yıllarda bazı bileşikleri itibariyle ince film yapısının sahip olduğu fiziksel, mekanik ve optik özellikler nedeniyle Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemiyle üretilen kaplamalarda kullanılmaktadır [17,18].

3.1 Nitrür Yapısı Ve Faz Özellikleri

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile üretilmiş ZrN ince film kaplamalar başta sahip oldukları yüksek korozyon direnci, yüksek sertlik (2200-2800 HV), yüksek kimyasal kararlılık, düşük sürtünme katsayısı (0,4-0,5) ve yüksek elastisite modülü nedeniyle günümüzde aşınmaya dayanıklı kaplama uygulamalarında oldukça talep görmektedir [19,20,21].

ZrN bileşiğine ait denge fazları incelendiğinde belirli azot kısmi basınç oranlarında termodinamik ve difüzyona bağlı denge fazlarının oluşumu görülmektedir. Aynı koşullar ince film formunda oluşan denge fazları içinde geçerli olmakta ve kaplama parametrelerine doğrudan bağlı olarak değişebilmektedir. Özellikle düşük bias voltajları, yüksek altlık sıcaklığı ve yüksek azot kısmi basınçlarında meydana gelen bu termodinamik ve difüzyonal denge durumu N/Zr oranını büyük ölçüde yükselttiği görülmüştür [23]. N / Zr oranı sahip olduğu kendi stokiyometrik oranda (N/Zr = 1) veya biraz daha fazla olması (N/Zr > 1) ince film yapısının mekanik ve yapısal özelliklerini değiştirmektedir [23,24]. Ancak bu oran 1,2' nin üzerine çıktığında ince film yapısının ZrN fazından Zr_3N_4 fazına dönüşmeye başladığı, oranın 1,33 olmasıyla birlikte ise yapının tamamen Zr_3N_4 olduğu gözlemlenmiştir. Bu oluşuma ise denge dışı nitrür büyümesi denmektedir [24,25]. Zr_3N_4 faz yapısı amorf yapıda ve elektriksel direnci yalıtkanlık derecesinde yüksek, yarı kararlı haldeki mekanik özellikleri kötü bir faz yapısıdır. Stokiyometrik ZrN yapısında nitrojen atomu oktahedral bölgelerde yer almaktadır. Zr_3N_4 yapısında ise fazla nitrojen atomu küçük tetrahedral arayer boşluklarında yer alır ve latiste distorsiyona neden olur. İnce film yapısının (111) düzleminde büyümesi o yönde bulunan tetrahedral boşlukların nitrojen atomları tarafından doldurulmasıyla sonuçlanmakta ve bu tercihli yönlenme de birim hücrenin rombohedral şeklinde distorsiyona uğramasında neden olmaktadır. Bu durum istenmeyen bir durumdur çünkü yapıda çok yüksek iç gerilemeler ve gevreklik oluşmaktadır [26]. Şekil 3.1'de Zirkonyum- azot faz denge diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Zirkonyum- azot faz denge diyagramı [27].

Vakum ortamında ZrN ince filmlerin sahip oldukları faz yapılarının karakteristik özellikleri sonuç olarak tabi orana sahip olması önemlidir. Optimum özelliklere sahip bir film yapısının elde edilmesi için yukarıda bahsedilen Stokiyometrik oranın 1-1,2 arasında olması gerekmektedir. Bu oranlardaki film yapısı ise en az % 50 en fazla ise % 55 azot atomik yüzdeye sahip olmalıdır. Diğer geçiş metal nitrürler arasında en dar azot oranlarında sahip olan ZrN bu özelliği itibariyle hassas parametre kontrolü gerektiren bir ince film türüdür.

ZrN ince film kaplamalar sahip oldukları bu faz özelliklerinden dolayı yüksek yoğunluktadırlar. Fakat aynı oranda boşluk ve kristal kusur içermektedirler. Yapılan çalışmalarda ZrN ince filmlerin noktasal ve çizgisel hata yoğunluğunun oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum nitrür yapısında gerilme konsantrasyonlarına ve buna bağlı olarak istif hatalarının oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Diğer geçiş metal nitrürlerinde bağ yapısı nedeniyle istif hatası enerjisi yüksek iken ZrN ince filmlerde istif hatası enerjisi oldukça düşük değerlerdedir. Kuvvetli bağ yapısına sahip diğer geçiş metal nitrürlerinde dislokasyonların hareket kabiliyetleri azalmakta ve bölünerek sapmaları birbirlerine çok yakın mesafelerde olmaktadır. Bu kadar

yakın mesafedeki dislokasyonların birbirlerini itmeleri kuvvetli olduklarından istif hatası enerjileri yüksektir. ZrN' de ise istif hatası enerjisinin düşük olmasının sebebi yapıda ki boşlukların ve kusurların fazla olmasıdır. Çok sayıda nitrojen atomu boşluğunun olması nitrojen atom düzlemlerinde kısa mesafe düzenine sahip yerler oluşturmakta ve dislokasyonlar zirkonyum atom düzlemlerini tercih ederek bu düzlemlerde bölünmektedirler. Bunun sonucunda ise nitrojen atomlarının bulunduğu düzlemlerde boşluklar meydana gelmekte ve nitrojen atomları ile ilgili enerji düşmektedir [28].

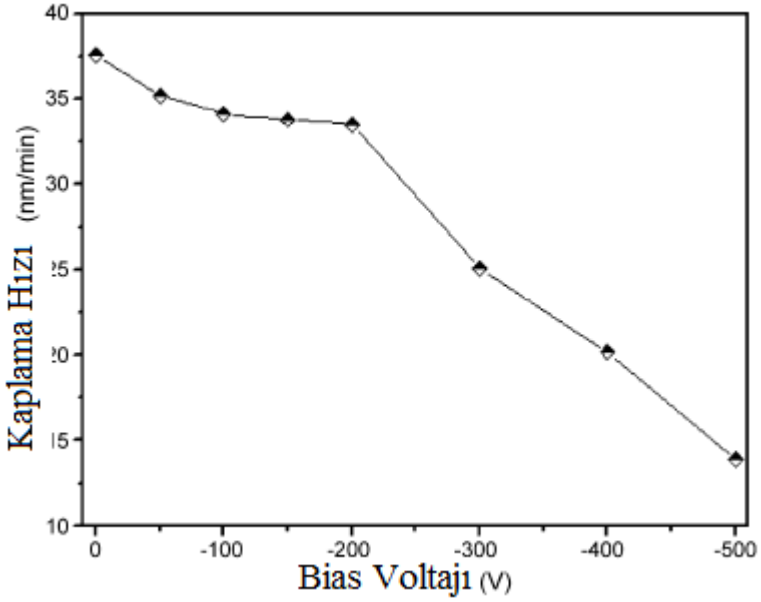
Atom boşlukları ve hata konsantrasyonlarının yüksek oluşu ZrN ince filmlerin elektriksel özelliklerini de etkilemektedir. Yüksek film yoğunluğu nedeniyle hataların az olması ZrN ince filmlerin elektrik direncini düşürmektedir. Öyle ki ZrN, kendi sınıfındaki geçiş metal nitrürler içerisinde en düşük elektriksel dirence sahiptir. Fakat ince film yapılarında ki yüksek oranda bulunan boşluk ve hatalardan dolayı bu direnç değerleri yükselmektedir [26,29].

3.2 Zirkonyum Nitrür İnce Film Kaplamalar ile ilgili Literatür Araştırması

Zirkonyum nitrür ince filmlerin ZrN formunda üretilmesi konusunda literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur. Genel olarak bu çalışmalarda optimum kaplama parametreleri belirlenmiş ve kaplama morfolojisine bağlı tribolojik özellikler incelenerek çeşitli parametrelerin bu özellikle etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmalarda edinilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Katodik ark yöntemi ile üretilmiş ZrN ince filmlerde altlığa uygulanan bias voltajının film yapısına ve özelliklerine etkisinin incelendiği çalışmayı Niu ve ekibi yapmıştır [30]. Geçiş metal nitrürler içerisinde yüksek kimyasal kararlılık, yüksek sertlik ve korozyon direnci nedeniyle avantajlı durumda olan ZrN ince film kaplamar günümüzde aşınmaya dayanıklı kaplama uygulamalarına yönelik kullanılan önemli malzemelerdendir. ZrN ince film kaplamalar çeşitli fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile üretilebilmektedir. Bu yöntemlerden biri olan katodik ark yöntemi, kaplama sırasında sağladığı yüksek iyon enerjisi ve buna bağlı yüksek iyonizasyon oranı, yüksek depozisyon hızı ve düşük kontaminasyon oranı nedeniyle oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Altlığa uygulanan negatif potansiyel ince film nitrür kaplamaların yapısal ve kompozisyon özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Niu ve ekibi 0,004 Pa başlangıç basıncında kaplamaya başladıktan sonra Ar ve N_2 toplam

gaz basıncı 0,6 Pa' da sabit tutmak koşulu ile paslanmaz çelik altlığa 0- (- 500 volt) voltaj değeri aralığında bias uygulayarak depozisyon hızındaki değişimi belirlemişlerdir. Kaplama hızı -200 volt'a kadar çok fazla değişmezken bias voltajının -500 volt'a kadar arttırılması ile kaplama hızında büyük bir düşüş tespit edilmiştir. Şekil 3.2' de Katodik ark ile kaplanmış ZrN ince filmlerde uygulanan bias voltajının kaplama hızına etkisi gösterilmiştir.

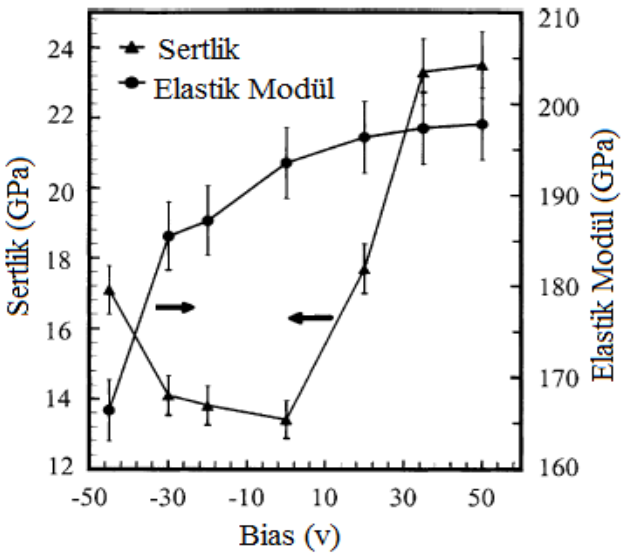


Şekil 3.2 : Katodik ark ile kaplanmış ZrN ince filmlerde uygulanan bias voltajının kaplama hızına etkisi [30].

Niu ve ekibi kaplama hızındaki bu düşüşü altlık bias voltajının yüzeye gelen iyonların geri saçılımını arttırması ile ilişkilendirmiştir. İyonlar film yüzeyine çarptıklarında etkileşime giren kısmı yüzeyde atom boşlukları oluştururlar. Altlık voltajının arttırılması ile çarpan atomlar yüzeyden daha içeriye doğru girmeye başlarlar. Yüzeyden içeriye doğru giren bu atomlar arayerlerde ya da yapısal boşluklarda yer alırlar. Bir yandan yüzeye bombardıman edilen iyonlarla atom boşlukları oluşurken diğer yandan geriden gelen atomlarla bu boşluklar dolar. Bu mekanizma ile yüzeyde paketlenme yoğunluğu oluşmaktadır. Bu sırada bias voltajı gelen iyonların geri saçılım etkisini de arttırabilir. Atomların fiziksel olarak sıçratılması için gerekli olan kinetik enerji sınırının aşılması gereklidir. Bu sınır çok düşük bias voltajlarının uygulanmasına rağmen kimi kaplamalarda yüksek olabilir bunun sebebi olarak kaplanan filmlerden oluşan yeniden saçılımlardır. Bu da yüksek bias voltajlarında kaplama hızının düşmesine sebep olarak açıklanmaktadır. Niu ve ekibi film yapısında oluşan iç gerilmeleri büyük ölçüde bias voltajına bağlı olduğunu

ve bu iç gerilmelerin ise kaplama sırasında oluşan kristal kusurlar nedeniyle olduğunu ortaya koymuşlardır. Özetle daha düşük bias voltaj aralığında voltaj değerleri arttırıldığında film yoğunluğu artar ve kristal kusur yoğunluğu düşer buda sertlik ve young modülünün artmasına neden olmaktadır. Bias voltajının artması enerjileri artan iyonlarla birlikte yüzeye nüfuz eden atomların hareket kabiliyetini arttıracağından atomların toplam enerjilerini düşürmek için belirli yönlerde tercihli yönlenme yaptıkları belirlenmiştir. Çok yüksek bias voltajlarında ise kristal kusur yoğunluğu artacağından iç gerilme sertlik düşmektedir.

ZrN ince film kaplamaların mekanik özelliklerine pozitif ve negatif voltajların etkisiyle ilgili yapılan çalışmada, Cheng-Shi ve ekibi [31] kaplamaları manyetik alanda sıçratma yöntemiyle Si (100) altık üzerinde yapmışlar ve bias voltajını ise -45 - +50 V aralığında değiştirerek uygulamışlardır. Cheng-Shi ve ekibi altlığa uygulanan pozitif bias voltajının sertliği ve elastisite modülü arttırdığı, negatif bias voltajının ise tokluğu ve yapışma (adhezyon) mukavemetini arttırdığını belirlemişlerdir. Şekil 3.3'de ZrN ince filmlerin uygulanan bias voltajına bağlı olarak sertlik ve elastik modüllerinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir.

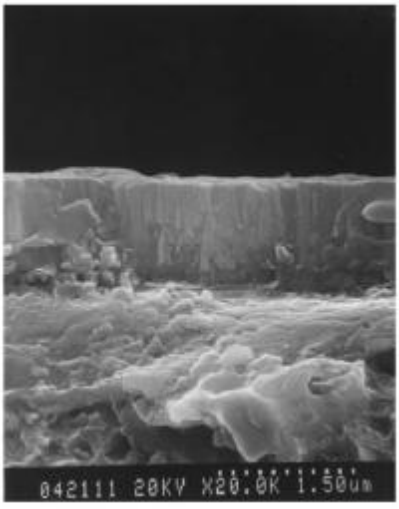


Şekil 3.3 : ZrN ince filmlerin uygulanan bias voltajına bağlı olarak sertlik ve elastik modüllerinde meydana gelen değişimler [31].

Yapıda oluşan iç gerilmeler kaplamanın yapışmasına olumsuz yönde etki ederken bias voltajının uygulanmadığında ise çekme gerilmelerinden dolayı yapışma mukavemetinin azalttığı belirlenmiştir. Uygulanan negatif bias voltajları bağ yapısını güçlendirerek yapışmayı arttırmakta iken pozitif bias voltajları ise yapıda basma

gerilmeleri oluşturmak suretiyle sertlik ve elastisite modülünü arttırmakta fakat yapışma mukavemetini azaltmaktadır. Özetle Cheng-Shi ve ekibi yüksek negatif bias voltaj değerlerinde daha fazla latis hatasının oluştuğunu ve bununda elastisite modülü azalttığını ortaya koymuşlardır.

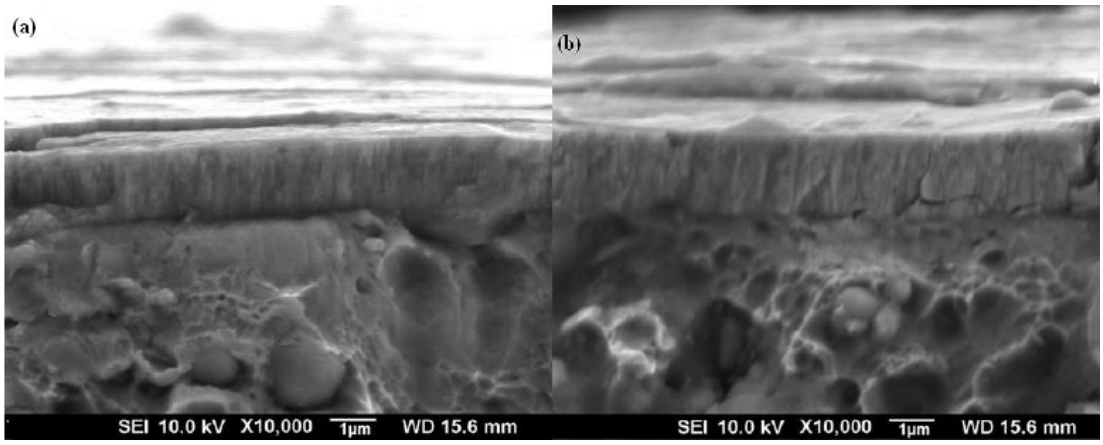
TiZrN üçlü ince filmlerin pulse bias voltajı uygulanarak manyetik alanda sıçratma yöntemi ile kaplandığı bir başka çalışmada Da-Yung ve ekibi yapmıştır [32]. Bu çalışmada ise -55V- -105V DC bias voltaj aralığında ve 0,2 Pa toplam gaz basıncında M2 çelik numune üzerine yapılan kaplamalarda optik emisyon spektrometresi ile azot kısmi basıncı kontrol altında tutulmuştur. Da-Yang ve ekibi TiZrN filmlerin sertliğini ve yapışma mukavametlerini uyguladıkları pulse bias voltajı ile arttırmışlardır. Uygulanan pozitif bias voltajının film sertliğini arttırdığını negaitf bias voltajının ise yapışma mukavemetinin arttırdığını belirleyen Da-Yang ve ekibi eşit şartlar altında yapılan diğer ikili TiN ve ZrN ince filmlere göre mikro sertlik değerlerinin bu üçlü sistemde daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır. Şekil 3.4'de -70 pulse bias voltajında kaplanmış (Ti, Zr) N ince filmin kesitten alınmış TEM görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : -70 pulse bias voltajında kaplanmış (Ti,Zr) N ince filmin kesitten alınmış TEM görüntüsü [32].

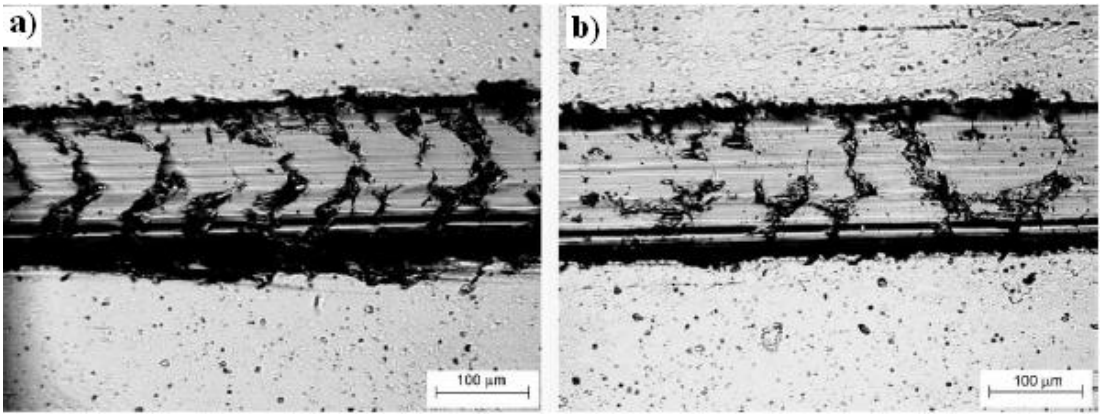
Ark FBB yöntemi ile biriktirilen ZrN ince film kaplamaların tribolojik özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmayı ise bölümümüz bünyesinde Erdem Atar, E. Sabri Kayalı ve Hüseyin Çimenoğlundan oluşan bir ekip yapmıştır [33]. Bu çalışmada ZrN ve ağırlıkça %12 oranında Hafnium (Hf) ilaveli ZrN ince film kaplamaların aşınma davranışları incelenmiştir. Erdem ve ekibi yaptıkları çalışmada kaplamaları -200 bias

voltajında ve 0,333 Pa N_2 basıncında 30 dakika süreyle AISI D2 takım çeliği numuneleri üzerinde yapmışlar ve karşılıklı kazımalı aşınma cihazında sabit yük altında (1,5 N) ve 0,02 mm/s hızda sürtünme ve aşınma deneyleri uygulamışlardır. Yapılan karakterizasyon incelemeleri sonucunda ZrN ve HfN ikili sistemlerin, ağırlıkça %12 Hf elementi ilaveli (Zr, Hf) N üçlü sistemde birbiri içerisinde tamamen çözünerek tek fazlı bir yapı oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Şekil 3.5' de ZrN ve (Zr, %12 Hf)N kaplamaların kesit mikroyapı SEM resimleri gösterilmiştir.



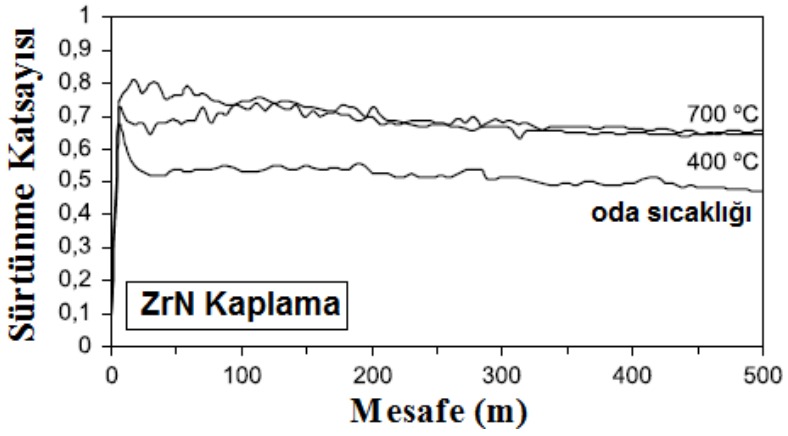
Şekil 3.5 : (a) ZrN ve (b) (Zr, %12 Hf)N kaplamaların kesit mikroyapı SEM görüntüleri [33].

%12 Hf ilavesinin, birbiri içerisinde tamamen çözünen tek fazlı sistemde katı eriyik sertleşmesi mekanizmasına bağlı olarak dikkat çekici bir sertlik artışına neden olmazken normal ZrN ince film kaplamalara göre kaplamanın yapışma özelliğini daha da arttırdığı gözlemlenmiştir. Yapılan karşılıklı kazımalı aşınma testleri sonrasında ise ağırlıkça %12 Hf ilaveli (Zr, Hf) N ince film kaplamaların, ZrN kaplamalara göre daha az aşınma kaybı dolayısıyla daha yüksek aşınma direncine sahip oldukları tespit edilmiştir. Şekil 3.5' de ZrN ve (Zr, %12 Hf)N kaplamaların çizik izi paternlerinin optik mikroskop görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 3.6 : (a) ZrN ve (b) (Zr, %12 Hf)N çizik izi paternlerinin optik mikroskop görüntüleri [33].

ZrN ince film kaplamaların aşınma özelliklerinin incelendiği bir başka çalışmayı ise Lopez ve Staia yapmıştır [34]. Kaplamalar AISI 1045 karbon çeliği üzerine dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile yapılmıştır. Lopez ve Staia kaplamaların aşınma davranışlarını disk üzeri top deneyi ile sabit yük altında (2N) Al_2O_3 topa karşı 500 m mesafede yaparak incelemişlerdir. Oda sıcaklığından itibaren artan sıcaklıklarda sürtünme katsayısında artış tespit eden Lopez ve grubu oluşan metal oksitlerden dolayı abrasif aşınma meydana geldiğini ve bu nedenle sürtünme katsayısının arttığını belirtmişlerdir (Şekil 3.6). ZrN ince film kaplamaların oda sıcaklığında normal yüzeylere göre aşınma dayanımını %31 oranında arttırdığı tespit edilmiştir.

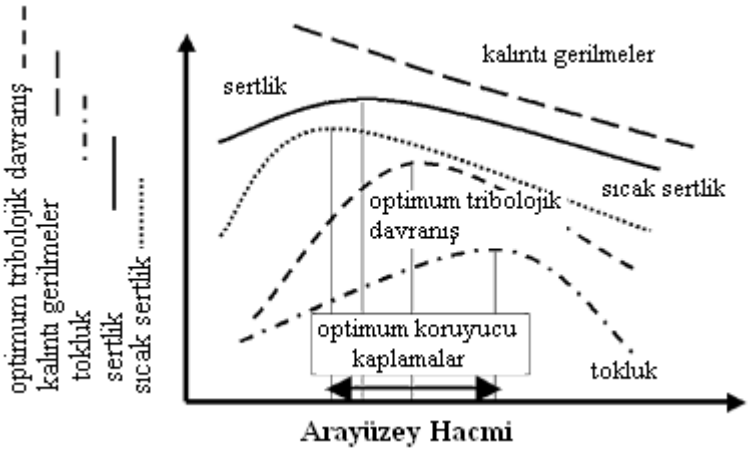


Şekil 3.7 : ZrN kaplamalarının disk üzeri top deneylerinde sıcaklığa bağlı sürtünme katsayıları değişimi [34].

4. ÇOK KATLI İNCE FİLM KAPLAMALAR

Çok katlı kaplamalar optik, manyetik, elektronik, korozyondan korunma ve triboloji uygulamalarında, yıllardan beri kullanılmaktadır. Istenilen özelliklerde yapılan başarılı kaplamalar tribolojik uygulamalarda oksidasyon direncinde olduğu kadar yüksek sertlik ve yapışma özellikleri göstermektedir. Kesici takımlar için yapılan ilk kaplama uygulamaları birkaç micron kalınlığındaki titanyum nitrür (TiN) ve titanyum karbo nitrür katmanlardan oluşmaktaydı. Bu gibi çok katlı kaplamalar TiN veya TiC kaplamaların tek başında sergilediği kesici takımların kullanım ömrünü oldukça arttırmıştır. Kesici takım uygulamaları için yapılan bir diğer çok katlı kaplamalar ise TiN veya TiC ve Al_2O_3 gibi nitrür veya oksit ve karbür kombinasyonlarından meydana gelmektedir. Nitür / karbür katmanlar mukavemet kazandırırken oksitlerin tane boyutunu arttırmakta diğer taraftan ise oksit katmanlar kimyasal dayanım sağlamaktadır. Bu özelliklerden dolayı çok katmanlı kaplamalar kesici takımlar için çok kullanışlı bir kaplama türü olmuştur. Bu kaplama türlerinde katman kalınlıkları 0.5 μm iken toplam kaplama kalınlıkları 5-10 μm aralığında değişmektedir.

Çok katlı kaplamalar çok ince katman kalınlıklarında (2-10 nm) manyetik alanda sıçratma yöntemi ile kaplanmış nitrür esaslı malzemelerden oluşabilmektedir. Bu yapıdaki çok katlı kaplamaların sertlikleri 5000 viksersi geçen değerlerdedir. Bu değer kübik-BN ile kıyaslanabilir seviyede ve elmastan sonra en yüksek değer olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu tür özel çok katlı kaplamalara super latis yapılarda denilmektedir. Günümüzde bu yüksek sertlikteki kaplamaların sahip oldukları mekanizmaların belirlenmesi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Çift katmanlı kaplama periyot değeri Λ, kaplamalarda en önemli parametredir. Yüksek sertlik değerleri genellikle 5-10 nm periyot aralığında ortaya çıkmaktadır. Bu yüksek sertliklerin ortaya çıkmasına mekanik açıdan en önemli sebep dislokasyon hareketlerinin tabakaların arayüzeyleri tarafından engellenmesi olarak verilebilir [35]. Şekil 2.4'de Nano ölçekdeki çok katlı kaplamaların mekanik özelliklerinin arayüzey hacimine bağlı olarak değişimleri gösterilmiştir.

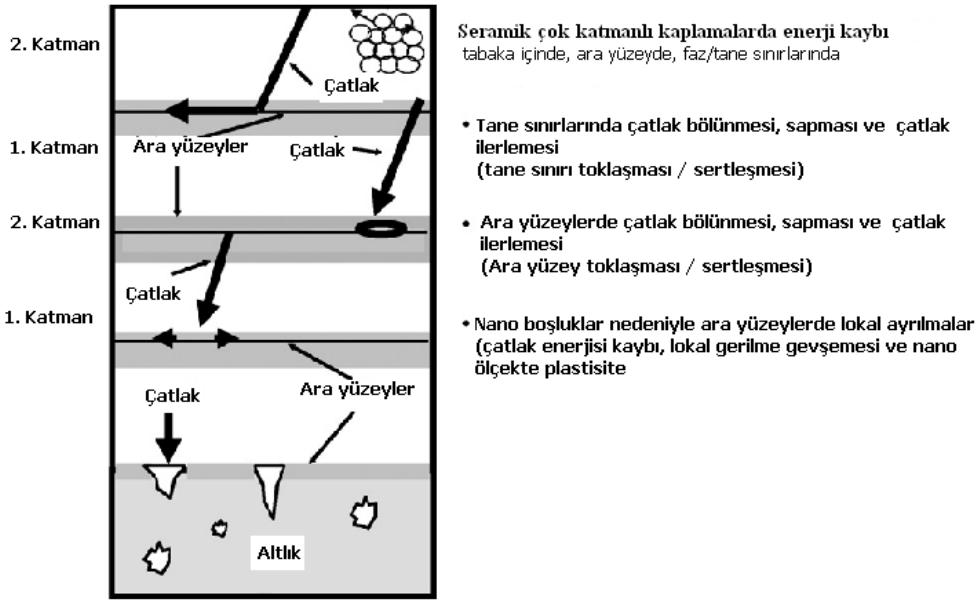


Şekil 4.1 : Nano ölçekdeki çok katlı kaplamaların mekanik özelliklerinin arayüzey hacimine bağlı olarak değişimleri [36].

Dislokasyonlar ilerlemeleri sırasında farklı kayma modülüne sahip iki katman arasına geldiklerinde hareketleri yavaşlar. Çünkü farklı kayma modülüne sahip tabakalardaki dislokasyonların çizgisi uzunlukları başına düşen enerji mikatarı farklıdır. Dolayısıyla dislokasyonlar en düşük enerji seviyesinde ilerleyeceklerinden kayma modülü daha düşük olan tabakayı tercih ederler [35].

Kayma modülü yüksek bir tabakadaki dislokasyonların hareket edebilmesi için dışardan uygulanacak gerilmeler gerekir. Yüksek serliklerin oluşumuna sebep bir diğer etken ise Hall-Petch bağıntısıyla açıklanan tane boyutunun etkisidir. Hacimsel malzemelerde tane boyutunun düşmesiyle artan sertlik ve mukavemet değerlerini formülüze eden Hall-Petch bağıntısı aynı zamanda bu çok katmanlı kaplamalarda da sertlik değerinin artması konusunda önemli bir sebeptir. Tabakalar arasındaki latis uyumsuzluğunun, dislokasyon çizigisi enerjilerinin etkisine gore daha düşük etkide bulunmasına karşın yine sertlik değerlerinin yüksek olmasındaki ana sebeplerden biri olarak görülmektedir. Holleck ve ekibi yaptıkları çalışmada [36], çok katmanlı kaplamaların mekanik, elastic ve plastic özelliklerini incelerken gevrek yapıdaki bulk seramik malzemelerde oluşan mukavemet artışı ve toklaşma mekanizmaları ortaya koymuştur. Bu mekanizmalar çatlak başlangıcı, ilerlemesi ve çatlak enerjisinin uğradığı kayıplarla ilgili öenmli evrelerden oluşmaktadır. Buna gore kaplama yüzeyinden başlayan çatlak, katman içinde yada ara yüzeyde ayrılarak başka yönlere sapabilmektedir. Buna genel olarak arayüzey toklaşması yada sertleşmesi de denilebilir. Holleck diğer taraftan ara yüzeydeki nano boşluklardan local ayrılmalar oluştuğunu ve bu durumunda nano ölçekte lokal gerilme gevşemelerine ve hatta

plastisiteye yol açtığını belirtmiştir. Şekil 4.2'de Holleck ve Schier' e göre çok katmanlı seramik ince film kaplamalardaki toklaşma mukavemet artışı mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Holleck ve Schier' e göre çok katmanlı seramik ince film kaplamalardaki toklaşma mukavemet artışı mekanizması [36].

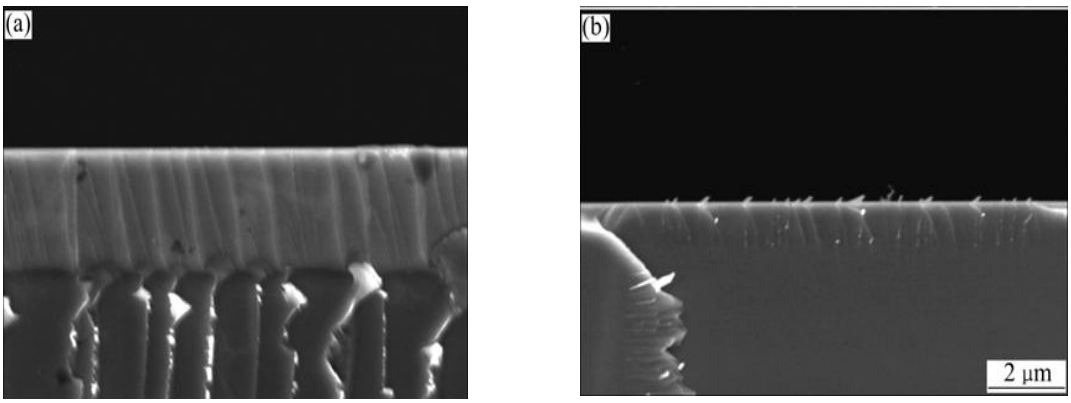
Çok katlı kaplamalar klasik kaplamalara göre tokluğu ve aşınma dayanımı daha yüksek kaplamalardır. Mevcut kaplama türlerinde bilinen sertlik ve mukavemet artış mekanizmalarından farklı olarak katman ara yüzeylerinde çatlakların büyük ölçüde durdurulması ve hatta bölünmesini sağlayarak yüksek tokluk ve aşınma direnci sergilemektedirler. Her ne kadar süperlatis yapılar kadar yüksek sertlik değerleri görülmese de arayüzey yapısına bağlı olarak yüksek yeterli seviyede sertlik ve tokluk değerleri elde edilebilir [35,36].

4.1 Tantal Nitrür Ve Zirkonyum Nitrür Esaslı Çok Katlı İnce Film Kaplamalarla ile ilgili Literatür Araştırması

Literatürde bir katı TaN veya ZrN olan ikili nitrür sistemlere ait çok katmanlı ince film kaplamalarla ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların büyük bir çoğunluğu kesici takım koruyucu kaplamalarla (TiN, CrN, TiAlN gibi) birlikte çok katlı olarak hazırlanmıştır. Bu konuyla ilgili literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Tavares ve grubu DC ve RF manyetik alanda sıçratma yöntemi ile TiN/ZrN çok katmanlı ince film kaplamaları AISI M2 yüksek hız çeliği üzerine kaplamışlardır [37]. Çok katmanlı yapıyı düşük açılı XRD analizi ve Routherford Backscattering Spektrometre ile karakterize ederek uygun kalınlık ve kaplama periyotlarını tespit etmeye çalışmışlardır. 0,4 Pa' lık argon ve nitrojen toplam gaz basıncında yapılan kaplamalarda -50 V bias voltajı uygulanmıştır. Beş ayrı numuneye yapılan farklı kalınlıklarda ki kaplamalar da maksimum toplam kaplama kalınlığı 1,5µm iken minimum toplam kaplama kalınlığı 0,64 µm olarak ölçülmüştür. Yüksek açılı XRD paternlerinden hesaplanan ara yüzey pürüzlülük değerleri statik kaplama modunda 3.5 A° ± 1.4 iken çevrimli modda bu değer 9.3 A°±3.5 olarak belirlenmiştir. Tavers ve grubu yaptıkları çalışmada taban malzeme yüzey pürüzlülük değerlerinin arayüzey pürüzlülüğüne etki ettiğini belirlemişlerdir.

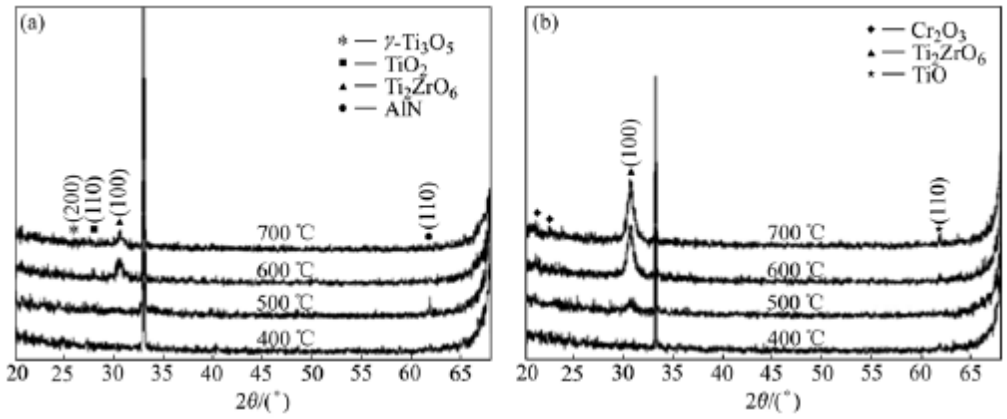
Kook Lee ve Seung Yang [38], RF manyetik alanda sıçratma yöntemi ile TiAlN/ ZrN ve TiCrN/ ZrN çok katlı kaplamaları bir saat 1030 °C' de tavlanmış ve 530 °C'de temperlenmiş SKD11 pres kalıp çelikleri üzerine kaplamışlardır. Kaplamlar 9.5 Pa' lık argon ve nitrojen toplam gaz basıncında 80W' lık RF gücünde yapılmıştır. Kaplamalar TiAlN kaplama üzerine takiben ZrN kaplama yapılarak aynı yöntemle hazırlanmıştır. Şekil 4.3' de TiAlN/ZrN ve TiCrN/ZrN ince film kaplamaların kesit mikroyapı SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 4.3 : (a) TiAlN/ZrN ve (b) TiCrN/ZrN ince film kaplamaların kesit mikroyapı SEM görüntüleri [38].

Elde edilen TiAlN/ZrN ve TiCrN/ZrN ince filmler kaplama sonrası 400 °C- 800 °C arasında N_2 gazı atmosferinde ısıtılmış ve belirli sıcaklıklarda XRD piklerindeki değişimler belirlenmiştir. Yapılan incelemelerde 500 °C altında TiAlN/ZrN ince filmlerin XRD piklerinde bir değişiklik tespit edilmezken 600 °C' nin üstünde bazı

oksit (Ti_3O_5, TiO_2, Ti_2ZrO_6) piklerine rastlanılmıştır. Buna göre ise 600 °C üstünde korozyon oluşumu meydana geldiği belirlenmiştir. TiCrN/ZrN ince filmlerde ise 500 °C üstünde Cr_3O_8, TiO_2, Ti_2ZrO_6 ve TiO oksitlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.4' de TiAlN/ZrN ve TiCrN/ZrN ince film kaplamaların 400-700 °C aralığında ısıl işlemi sonucu XRD verileri gösterilmiştir.

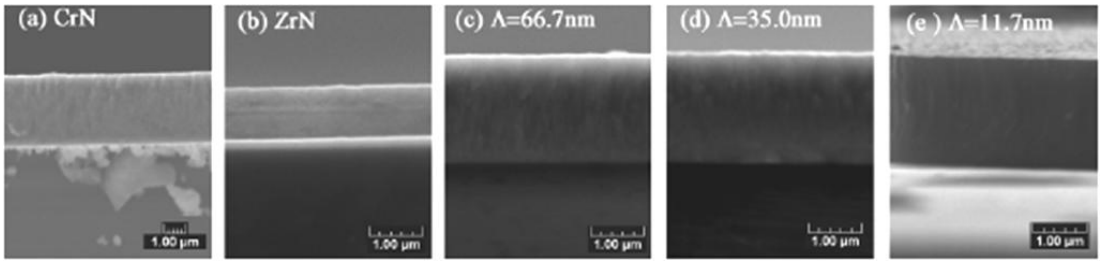


Şekil 4.4 : (a) TiAlN/ZrN ve (b) TiCrN/ZrN ince film kaplamaların 400-700 °C aralığında ısıl işlemi sonucu XRD verileri [38].

Kook Lee ve Seung Yang, yaptıkları XRD incelemeleri ve korozyon testleri sonucunda ısıl işlem boyunca TiAlN/ZrN ve TiCrN/ZrN ince film kaplamaların en düşük korozyon akım yoğunluğu ve en yüksek polarizasyon direncini 400 -500 °C aralığındaki sıcaklıklarda sergilediklerini ortaya koymuşlardır. TiAlN/ZrN çok katlı ince film kaplamaların TiCrN/ZrN çok katlı kaplamalara göre daha yüksek oksidasyon direnci gösterdiklerini tespit eden Kook Lee ve Seung Yang, bu sıcaklık aralığında her iki kaplama türünün de iyi derecede korozyon direnci sergilediğini belirtmişlerdir.

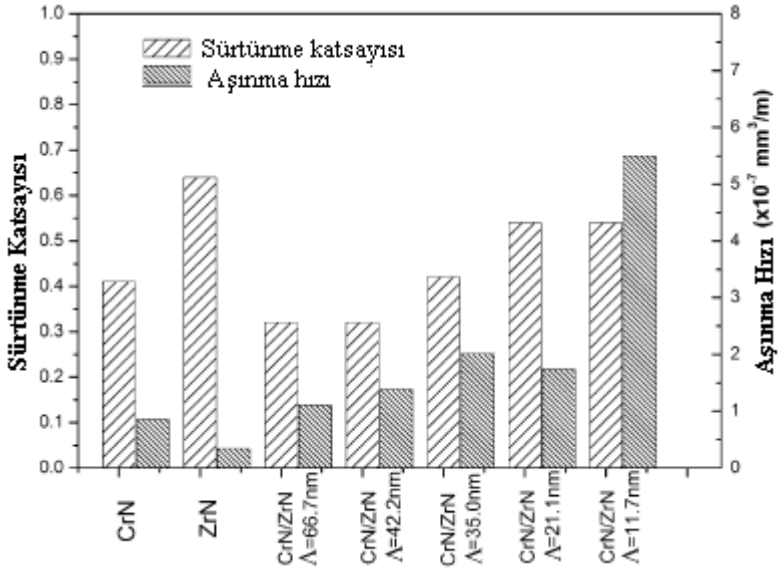
Zhang ve ekibi [39] yaptıkları çalışmada, nano ölçekte tabaka kalınlıklarına sahip CrN/ZrN çok katlı ince film kaplamaların mikroyapı ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Nano ölçekte yapılan çok katlı ince film kaplamalar sahip oldukları ultra yüksek sertlik değerleri ve aşınma ömürleri nedeniyle makine parçalarının ve kesici takımların korunmasına yönelik uygulamalar için çok cazip hale gelmişlerdir. Zhang ve ekibi, kaplamaları DC manyetik alanda sıçratma yönteminde argon ve nitrojen gazları atmosferindeki 0.15 Pa'lık toplam gaz basıncında ve -60V altlık bias voltajında AISI M2 yüksek hız çeliği üzerine kaplamışlardır. CrN ve ZrN tek katmanlar 60 dakikalık kaplama süresi içinde sırasıyla 3.2µm ve 1.3µm kalınlığında kaplanırken çok katmanlı kaplamada bu süre sabit tutularak 5 ayrı CrN/ZrN ikili

katman sayısında kaplama yapılmıştır. Yapılan örneklerdeki CrN/ZrN ikili tabaka sayısı 30 – 180 aralığında değişirken toplam kaplama kalınlıkları ise 1.9-2.1µm arasında değişim göstermiştir. Kaplama periyotlarında ise tersine bir düşüşle 66.7 – 11.7 nm aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.4' de CrN, ZrN ve farklı periyotlardaki CrN/ZrN çok katlı kaplamaların kesit mikroyapı SEM görüntüleri verilmiştir.



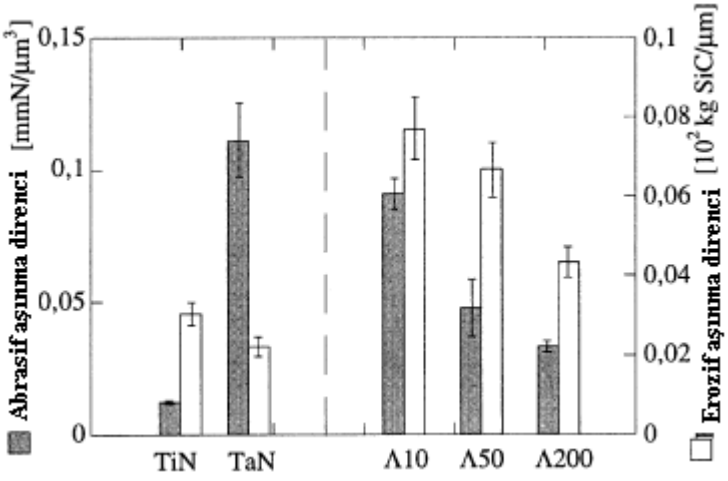
Şekil 4.5 : (a) CrN, (b) ZrN, (c) CrN/ZrN Λ=66.7nm, (d) CrN/ZrN Λ=35nm, CrN/ZrN Λ= 11.7nm, çok katlı kaplamaların kesit mikroyapı SEM görüntüleri [39].

Yapılan sürtünme ve aşınma deneyleri sonrasında ZrN ince filmin sürtünme katsayısının CrN ince filmden daha yüksek olduğu ve bununla birlikte aşınma hızının da CrN' den daha düşük olduğu belirlenmiştir. Çok katlı kaplamalarda ise ikili tabaka periyodu düştükçe aşınma hızının arttığı tespit edilmiştir. Çok katlı kaplamaların ortalama sertliği tek katlı ZrN ince film kaplamalara yakın iken tek katlı CrN kaplamadan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.5' de kaplamaların sürtünme katsayıları ve aşınma hızları gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : Kaplamaların sürtünme katsayıları ve aşınma hızları [39].

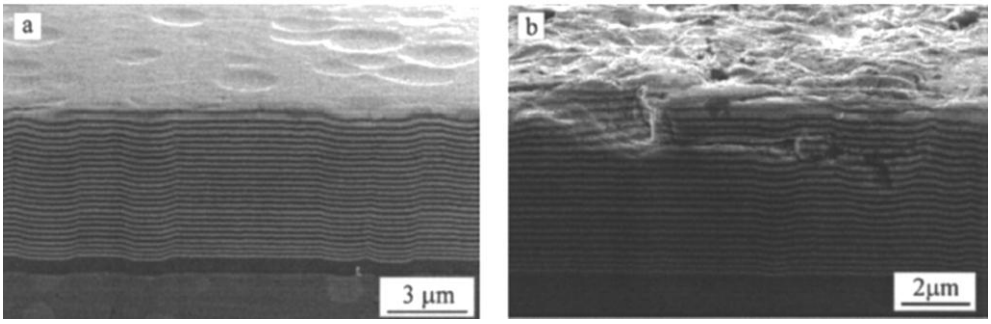
Nordin ve ekibi [40], elektron demeti ile buharlaştırma (TiN) ve d.c. manyetik alanda sıçratma (TaN) yöntemlerinden meydana gelen hibrit kaplama tekniği ile yüksek hız çeliği üzerine TiN/TaN çok katlı ince film kaplamaları yapmışlardır. Kaplamalar üç farklı periyotda (10,50 ve 200 nm) yapılarak kaplamaların mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir. Üç farklı periyotda yapılan çok katlı kaplamaların toplam kalınlıkları 3.9-6.1μm arasında değişmektedir. Kaplamalarda TaN tabakalar çok ince iken TiN tabakalar çok kalın olmuştur. Her iki tabaka da kolonsal bir yapı göstermiştir. Yapılan sertlik ölçümlerinde film sertliklerindeki değişim TiN« TiN/TaN(Λ200) < TiN/TaN (Λ50) < TiN/TaN(Λ10) < TaN şeklindedir. En yüksek sertlik değerini TaN tek tabaka ince film kaplamalar sergilerken (42±4 GPa), en düşük sertlik değerini TiN tabaka (31±6 GPa) sergilemiştir. Çok katlı kaplamalarda ise kaplama periyodunun artmasıyla birlikte sertlik değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Nordin ve ekibi çok katlı kaplamaların tribolojik davranışlarını incelerken abrasif ve erozif aşınma dirençlerini belirlemeye çalışmışlardır. En yüksek abrasif aşınma direnci tek katmanlı TaN ince filme aitken en düşüğü TiN'e aittir. Orta değerlerde ise çok katlı kaplamaların yer aldığı tespit edilmiştir. Çok katlı kaplamalarda kaplama periyodu düştükçe abrasif aşınma direncinin arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.5' de kaplamaların abrasif ve erozif aşınma dirençleri gösterilmiştir.



Şekil 4.7 : Kaplamaların abrasif ve erozif aşınma dirençleri [40].

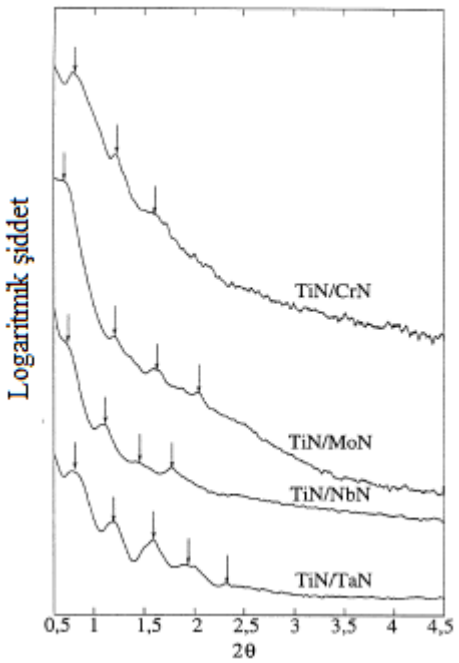
Çok katlı kaplamaların yüksek erozif aşınma direncine sahip olması temelde yüksek yoklukluğa sahip olmasından kaynaklandığını öne süren Nordin ve ekibi, toklaşma mekanizmasının çatlakların tabaka arayüzeylerinde durdurulması veya yön

değiştirmesi esasına dayalı olduğunu belirtmişlerdir. Bu mekanizma aynı zamanda da periyodun düşmesi sonucu tokluğun artmasının nedeni olarakda kabul edilmektedir. Özetle kaplama yapısındaki daha çok arayüzey daha fazla çatlağın yön değiştirmesi dolayısıyle daha yüksek yüzey enerjisi ile birlikte SiC bombardımanı sırasında kaplamanın yüzeyden kopması daha azalmaktadır. Şekil 4.5' de TiN/ZrN (Λ200) çok katlı kaplamaların kesit mikroyapı SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 4.8 : TiN/ZrN (Λ200) çok katlı kaplamaların (a) kesit mikroyapı (b) aşındırma sonrası SEM görüntüleri [40].

Çeşitli geçiş metal nitrürlerine ait ikili sistemlerde çok katmanlı ince film kaplamaların mekanik ve tribolojik özelliklerinin karşılaştırmalı olarak incelendiği bir başka çalışmayı yine Nordin ve ekibi yapmıştır [41]. Bu çalışmada TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN ve TiN/TaN çok katlı ince film kaplamalar sinterlenmiş karbür altlık üzerine kaplanmıştır. Kaplama prosesinde hibrit kaplama yöntemi kullanılmış ve bu yöntemde elektron demeti tabancasıyla Ti buharlaştırılırken diğer geçiş metalleri (Cr, Mo, Nb ve Ta) ise d.c. manyetik alanda sıçratma yöntemi ile buharlaştırılmıştır. Yapılan çok katlı kaplamalar için kaplama süresi; TiN için 60 dakika, TiN/CrN için 39 dakika, TiN/MoN için 42 dakika, TiN/NbN için 30 dakika ve TiN/TaN için 35 dakikadır. Tüm kaplamalar için toplam kaplama kalınlığı 3μm dir. Kimyasal modülasyon periyotları bilinen çok katlı kaplamaların karakterizasyonu düşük açılı x ışını refleksiyon pikleri ile yapılmıştır (şekil 4.5).



Şekil 4.9 : Çok katlı kaplamaların düşük açılı X ışını refleksiyonu pikleri [41].

Kaplama sonrası elde dilen çok katlı kaplamaların kalıntı gerilmeleri ve sertlikleri ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonrasında en yüksek kalıntı gerilme TiN/MoN çok katlı kaplamalarda tespit edilirken en yüksek sertlik değerinin ise TiN/TaN çok katlı kaplamaya ait olduğu belirlenmiştir. Daha sonra ise sırasıyla NbN, MoN ve CrN' lü çok katlı kaplamalar gelmektedir. Yapılan çizik aşınma testlerinde kritik yük değerleri, başta TiN olmak üzere sırayla TiN/NbN, TiN/CrN, TiN/TaN ve TiN/MoN çok katlı kaplamalara doğru azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Abrasif aşınma hızları ise TiN/TaN başlayıp TiN/CrN, TiN/NbN ve TiN/ MoN' e doğru artış göstermektedir. Çizelge 4.1'de Kaplamalara ait yapısal parametreler verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Çok katlı kaplamalara ait yapısal parametreler [41]

Numune	Kaplama kalınlığı (μm)	Kalıntı gerilme GPa)	Sertlik (kg mm^{-2})	Kritik yük (N)	Abrasif aşınma hızı (μm^3 mmN^{-1})
Altlık	—	—	1350±50	—	920±250
TiN	4.1±0.2	−2.5±0.3	2525±100	90±5	260±45
TiN/CrN	3.3±0.1	−2.1±0.3	2710±100	80±12	116±46
TiN/MoN	3.5±0.1	−6.1±0.6*	2970±250	15±1	130±20
TiN/NbN	2.9±0.1	−1.1±0.2	3190±250	36±6	129±16
TiN/TaN	3.5±0.1	−3.1±0.4	3560±240	38±12	50±11

Yapılan aşınma testleri sonrası TiN/TaN çok katlı kaplamalar en düşük aşınma hızı sergileyerek en yüksek abrasif aşınma direncine sahip olduğu ve özellikle abrasif

aşınma uygulamalarında kullanıma elverişli bir kaplama türü olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ise TiN/CrN çok katlı kaplamaların yüksek sertlik ve düşük aşınma hızı itibariyle tribolojik kaplama malzemesi için ideal olduğu sonucuna varılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çok katmanlı sert seramik ince film kaplamaların deneysel çalışmaları üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, TaN ince film kaplamaların üretimi manyetik alanda sıçratma yöntemiyle farklı N_2 gazı kısmi basınçlarında kaplanarak istenilen özellikte ve yapıda TaN film yapısının elde edilmesine çalışılmıştır. İkinci aşamada ise, çok katlı ince film formunun diğer katmanlarını oluşturacak olan ZrN ince film kaplamaların katodik ark yöntemiyle TaN ince filmlerin elde edildiği gaz basınc koşullarında üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Kaplama özelliklerinin istenilen seviyede olması açısından daha önce bölümümüzde yapılan ilgili çalışmalardaki parametrelerden yararlanılarak çeşitli ön denemeler sonucu uygun kaplama formu elde edilmiştir. Son aşamada ise, bu ikili nitrür sistemin çok katmanlı olarak kaplanması amaçlanmış ve her iki ince filme ait kaplama yöntemlerinin (manyetik alanda sıçratma ve Katodik ark) aynı anda kullanılmasıyla oluşturulan hibrit kaplama sisteminde, belirlenen kaplama sürelerinde rotasyon işlemi uygulanarak tabakalar şeklinde kaplanması sağlanmıştır. Kaplama sonrası farklı hızlarda karşılıklı aşınma deneyleri yapılarak kaplamaların tribolojik özelliklerindeki değişimler ve davranışlar belirlenmiştir. Diğer taraftan ise bu aşınma deneyleri sırasında test cihazı üzerine dahil edilen direnç ölçüm sistemiyle aşınmaya bağlı elektriksel direnç değişimleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

5.1 Numune Hazırlama

Kaplamalarda taban olarak AISI M2 kalite yüksek hız takım çeliği (YHÇ) ve Si altlıklar (110 n-dopped) kullanılmıştır. YHÇ altlıklar, kaplama öncesinde metalografik olarak parlatma işlemlerine tutulmuşlardır. Bu amaçla numune yüzeyleri, Struers Rotopol 25 numune hazırlama ve parlatma ünitesinde 240 numaralı SiC zımparadan başlanarak sırasıyla 320-600-800-1000-1200 numaralı zımparalar kullanılarak ön parlatma işlemi yapılmış, ardından 1µm ve 0.5µm elmas süspansiyonlar kullanılarak yüzeyler çuhada parlatılmıştır. Kaplama işleminde kullanılacak tüm taban malzemeleri mümkün olduğunca düz ve parlak olması

sağlanmıştır. Tüm bu işlemlerden sonra numuneler ultrasonik banyoda aseton (C_3H_6O) çözeltide 10 dakika ultrasonik temizliğe tutularak kaba yağdan arındırılmıştır. Bu sürenin sonunda numuneler ilk olarak bol su ile yıkanmıştır. Son aşamada 5 dakika süre ile izopropil alkol (C_3H_8O) ile tüm numuneler temizlenmiştir. Kaplamalarda kullanılan YHÇ taban malzemesinin kimyasal bileşimi çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 : Yüksek hız çeliği (M2) taban malzemenin kimyasal bileşimi.

Element	C	Cr	Fe	Mn	Mo	Si	W	V
Bileşim (at.%)	0.820	4.25	81.33	0.300	5.00	0.250	6.25	1.80

5.2 TaN Kaplamaların Üretimi

TaN ince filmlerin kaplanmasında kaplama formunun daha kesin bir şekilde karakterize edilebilmesi için özellikle kristalin yapının elde edilmesi sürecinde birçok ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar Si wafer üzerine manyetik alanda sıçratma yöntemi ile yapılmıştır. İlk yapılan ön denemeler, yalnızca 1 Pa N_2 basıncında yeterli kalınlığa ulaşılamamış olması düşüncesiyle 15, 30 ve 50 dakika süreyle bias voltajı kullanılmadan yapılmış fakat yapılan XRD incelemelerinde kristalin yapının elde edilemediği görülmüştür. Daha sonraki denemelerde ise kristalin yapının eldesi için farklı bir yol izlenerek argon ve nitrojen gazı atmosferinde üç farklı Ar gazı (0.5, 1, 1,5 ve 2.25 Pa) basıncında kaplamalar denenmiştir. Denemelerin farklı argon gazı oranlarında yapılmasının sebebi, enerjisi yüksek argon atomları ile kaplama esnasında bombardımanı sürekli hale getirip kristalin yapıyı elde edebilmektir. TaN kaplamalar -50 V pulse bias voltajında ve 0.75 N_2, 2.25 Ar gazları kısmi basınç oranlarında üretilmiştir. Kaplamalarda kullanılan numuneler 20mm çapında YHÇ ve 10mmX10mm Si wafer altıklardır. Numunelerin hedef malzemelere uzaklığı ise yaklaşık 60 mm' dir. Kaplamalar ile ilgili parametreler çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : TaN kaplama parametreleri.

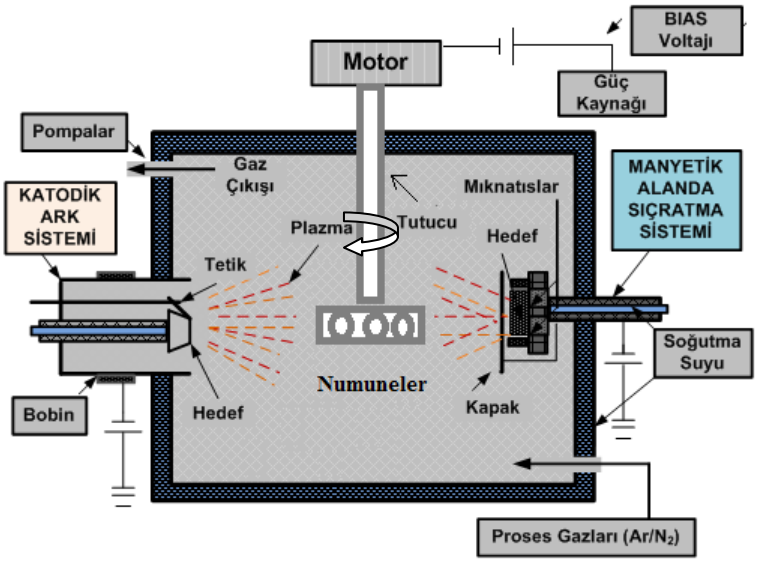
N_2 Gaz Geçişi (sccm)	Ar gaz geçişi (sccm)	Kaplama Basıncı (Pa)	N_2/Ar Kısmi Basınç Oranı	Sıçratma Gücü, (W)	Kaplama Süresi (dk)
53	-	1	-	200	30
98	26	1.5	1/0.5		
98	54	2	1		
72	105	3	0.75/2.25		

5.3 ZrN Kaplamaların Üretimi

ZrN ince film kaplamalar at.%85 Zr ve at.%15 Ti içeren katot kullanılarak Katodik Ark FBB yöntemi ile üretilmiştir. Taban malzemesi olarak YHÇ kullanılmıştır. Krsitalin yapıdaki TaN'ün elde edildiği 0.75 Pa N_2 ve 2.25 Pa Ar gazı kısmi basınçlarında ZrN kaplama yapılmış ve tayin edilmiştir. Kaplama öncesi taban malzemesi (Yüksek Hız Çeliği) 1000 V'a kadar yüksek ön gerilim(Bias) uygulanarak 1 'er dakika ısıtılmış, daha sonra Bias -150 V'a indirilerek kaplama işlemine başlanmıştır. Düşük Bias gerilimine geçildiği andan itibaren 1 dk boyunca ara katman kaplaması yapılmış ve ardından sisteme N_2 gazı verilerek nitrür kaplama aşamasına geçilmiştir. Toplam 30 dakika süreyle kaplamalar yapılmıştır.

5.4 TaN / ZrN Çok Katlı Kaplamaların Üretimi

TaN ve ZrN ince film kaplamaların ayrı ayrı üretimi ve karakterizasyonu sonrasında yukarıda verilen parametrelerden aynı gaz karışımı atmosferinde olmak üzere belirlenen gaz oranlarında, manyetik alanda sıçratma yöntemiyle TaN ince film katmanı, Katodik ark FBB yöntemiyle de ZrN ince film katmanları oluşturulmuştur. Her iki FBB yönteminin aynı anda kullanıldığı bu sistem hibrit kaplama yöntemi olarak da ifade edilmektedir. Dizayn edilen bu hibrit kaplama sisteminde vakum odası içerisinde tutucuda asılı bulunan taban malzemeler, kaplanacak film türüne göre döndürülerek ilgili sıçratma kaynağının (Katodik ark veya magnetron) önüne getirilir. Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma kaynaklarının beraber kullanıldığı (hibrit kaplama) fiziksel buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 : Hibrit kaplama (Katodik ark ve manyetik alanda sıçratma) fiziksel buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi.

ZrN/ TaN Çok katlı kaplamaların yukarıda belirtilen hibrit kaplama sisteminde TaN ince filmin elde edildiği gaz basınç oranlarında üretilmiştir. Daha önce belirlenen birikme hızlarına göre gerekli sürelerde fiziksel buhar kaynağı önünde bekletilen numuneler 4 ve 8 katlı olmak üzere iki ayrı katman sayısında kaplanmıştır. İlk olarak yapışmanın iyi olabilmesi için yine taban malzemeye 1000 volt bias voltajı uygulanmıştır. Ardından katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle -150 volt bias voltajında Zr ara katman oluşturularak ilk katman ZrN tabaka olmak üzere N_2 gazı atmosferinde nitrür kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki katmanda TaN tabakası elde edileceğinden belirli bir süre de manyetik alanda sıçratma kaynağı önüne getirilip bekletilerek TaN tabakasının birikmesi sağlanmıştır. Bu şekilde taban malzemesinin döndürülerek kaplanacak olan metal buhar kaynağının önüne getirilmesiyle çok katlı kaplamalar üretilmiştir. Kaplamaların hepside toplam 12 dakika süreyle yapılmıştır. Katman sayılarına göre istenilen tabaka kalınlıklarının eldesi için fiziksel buhar kaynağı önünde katman başına düşen bekleme süreleri ise 4 katlıda 3 dakika ve 8 katlıda 1,5 dakikadır. Tabaka kalınlıkları eşit olmamakla beraber TaN tabakalarının ince olması sağlanmaya çalışılmıştır.



Şekil 5.2 : Yüzey Kaplama Laboratuarındaki Fiziksel Buhar Biriktirme sisteminin görünümü.

5.5 Kaplamaların Karakterizasyon Değerlendirmeleri

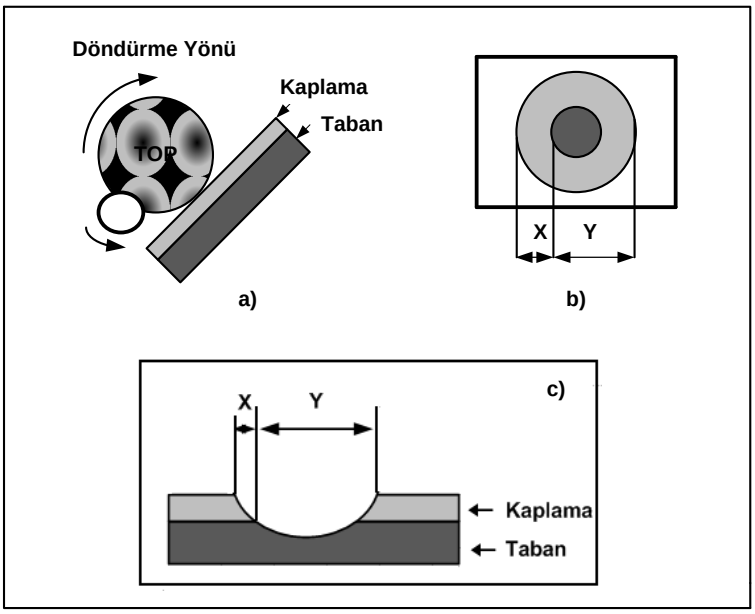
5.5.1 Kaplamaların bileşimi, Morfolojisi ve oluşan fazların tespiti

TaN, ZrN ve çok katlı ince film kaplamaların bileşim ve kaplama morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla Jeol JSM-7000F Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) kullanılmıştır. Faz yapılarının tayininde düşük açılı x-ışınları cihazı (Philips PW-3710 model) kullanılmıştır. Altlık malzemesinden gelebilecek difraksiyon piklerini engellemek için x-ışını malzeme giriş açısı 1°'de sabit tutulmuştur. Analizler 40 kV gerilim ve 40 mA akım değerlerinde 1,54 °A Cu-Kα ışıması kullanılarak elde edilmiştir. Tarama hızı 0,02° / 0,5 sn. seçilmiştir. Tarama işlemi 20-140° 2θ değer aralığında yapılmıştır. . Çalışma sonucunda elde edilen x-ışını difraksiyon paternleri, standart JCPDS (Joint Committee on Powder Difraction Standards) paternleriyle karşılaştırılarak, kaplama içerisindeki fazlar, kristal yapıları ve büyüme düzlemleri tayin edilmiştir.

5.5.2 Kaplama kalınlık ve sertliklerinin ölçümü

Kaplama kalınlıklarının ölçümünde bilya ile krater açma (Calotest) tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemde numunelerin kaplama yüzeyleri 10 mm çapında bir çelik

bilyenin 30 devir/dk hızla 25 saniye süre ile döndürülmesi ile aşındırmıştır. Kaplama ile çelik bilye arasına 1µm elmas süspansiyon aşındırıcı ilave edilmiş ve meydana gelen aşınma izinin iç ve dış çapı kaplama yüzeyinden optik mikroskopla ölçülerek kaplama kalınlığı hesaplanmıştır.



Şekil 5.3 : Kalotest sistemi a) test düzeneği b) oluşan izin üstten görünüşü c) kesit görüntüsü.

Yapılan kaplamaların sertlik ölçümleri "Fisher HP100 Ultra Mikrosertlik Ölçüm Cihazı" kullanılarak yapılmıştır. Ultra mikrosertlik cihazlarında uygulanan yük, istenilen adım ve sürelerde kademeli olarak arttırılıp aynı adımlarla azaltılabilmektedir. Sertlik ucunun malzemeye batması ve ucun malzemeden geri çekilmesi sırasında "uç batma derinliği – yük" eğrileri arasındaki farktan hareketle sertlik değerleri bilgisayar programı yardımıyla belirlenmiştir. İnce filmlerin sertlik ölçümlerinde taban etkisinden kurtulmak amacıyla sertlik ucunun toplam kaplama kalınlığının maksimum 1/10 'u kadar bir derinliğe girmesine izin verilir. Bu nedenle ölçümlerde, sertlik ucunun kaplama kalınlığının 1/10 ile 1/7' lik kısmından daha derine batmaması için 20 mN' luk yükler kullanılmıştır. Yükler 1 saniye süreli 60 adımda uygulanmış ve 20 mN 'a ulaşıldıktan sonra yük aynı adımlarla azaltılmıştır. Her bir kaplama için en az 25 ölçüm yapılarak, ortalamadan aşırı sapma yapan deneyler ihmal edilmiş ve kalan sonuçların ortalaması alınmıştır.

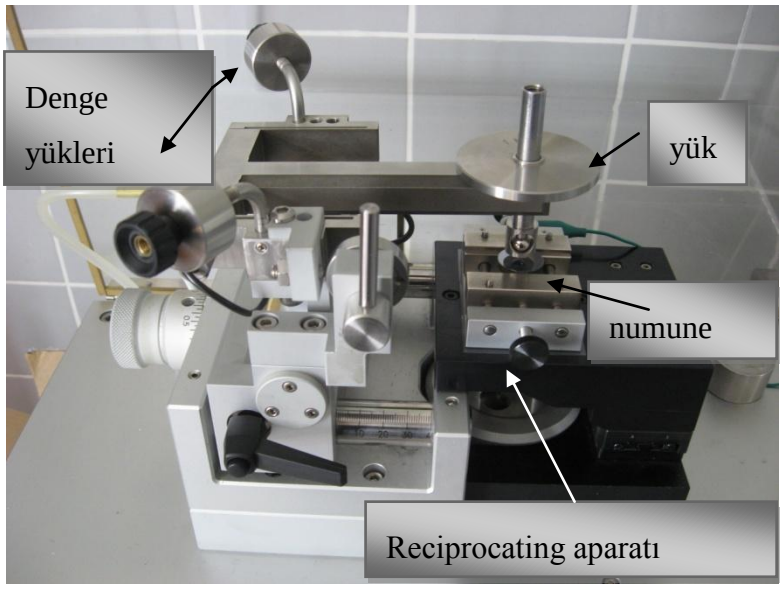
5.5.3 Kaplama ve karşıt yüzey aşınma izlerinin ölçümü

Tribolojik aşınma deneyleri (disk üzeri top ve karşılıklı aşınma) sonucu kaplama yüzeyleri ve toplarda meydana gelen değişimler Veeco Wyko NT1100 marka üç boyutlu yüzey profilometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler Dikey Taramalı İnterferometri (Vertical Scanning Interferometry-VSI) modunda yapılmıştır.

Yüzeyde oluşan aşınmaların iki ve üç boyutlu görüntüleri optik profilometre ile incelenmiş ve aşınma meydana gelen numune yüzeylerinde (karşılıklı aşınma deneyi) aşınma hacimleri optik profilometre ile tespit edilmiştir. Ayrıca farklı kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin derinlikleri ve genişlikleri de optik profilometre ile ölçülerek değerlendirilmiştir.

5.5.4 Kaplamaların tribolojik davranışlarının incelenmesi

Kaplamaların tribolojik özelliklerini belirlemek amacıyla "Karşılıklı Aşınma - Reciprocating" deneyleri yapılmıştır. Karşılıklı aşınma deneylerinde CSM-Tribometer marka aşınma cihazı kullanılmıştır. Bu cihazın şematik olarak gösterimi 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4 : Karşılıklı Aşınma - Reciprocating deneyi düzeneği.

Karşılıklı aşınma deneylerinde aynı zamanda aşınmaya bağlı elektriksel direnç değişiminin de görülebilmesi için cihaz üzerine direnç sistemi hazırlanarak dahil edilmiştir. Karşılıklı aşınma deneyleri, 440C topuna (Ø10 mm) karşı yağlamasız

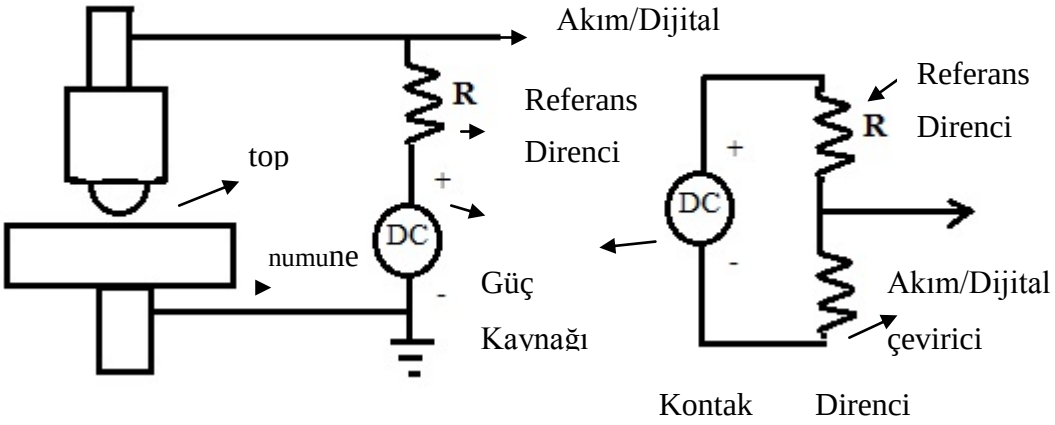
ortamda (22°C sıcaklık ve %35 bağıl nem) 1N ve 2N yük altında ve yağlı ortamda ise 2N yük altında yapılmıştır. Al_2O_3 topa karşı ise kuru ortamda 2N yük altında yapılmıştır. Aşınma deneyleri topun aldığı mesafe toplam 100 m olacak şekilde yapılmıştır. Farklı sürtünme hızlarında artan hızla birlikte top–disk ara yüzeyinde sıcaklığın artışı ara yüzeyde oluşacak tribokimyasal reaksiyonları tetiklemektedir. Bu durum aşınma karakteristiğini değiştirecek nitelikte oksitlerin oluşumuna neden olduğundan sadece TaN ve ZrN kaplamaların aşınma karakteristiklerindeki değişimlerin tespiti için ekstradan sürtünme hızı 5cm/sn olacak şekilde yapılırken diğer tüm aşınma deneyleri 10 cm/s sürtünme hızında yapılmıştır. Karşılıklı aşınma deneylerinde kullanılan parametreler çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : Kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri parametreleri.

Test Sıcaklıkları (ºC)	Oda Sıcaklığı; 22 ºC
Kullanılan Top	Çelik 440 C ve Al_2O_3
Frekans (Hz)	8
Genlik (mm)	4
Süre (dk.)	25
Hız	10 cm/sn

5.5.5 Kaplamaların aşınmaya bağlı elektriksel dirençlerinin ölçülmesi

Tek katlı TaN ve ZrN kaplamalar ile çok katlı TaN/ZrN ince film kaplamaların elektriksel dirençlerinin ölçümleri, aşınma deneyleri sırasında "CSM Tribometer" aşınma cihazı üzerine güç kaynağı-referans direnç-kontak direnç (tribofilm) kısımlarından oluşan devre sisteminin dahil edilmesiyle yapılmıştır. Hazırlanan devre aşınma cihazının üzerinde bulunan dijital / Analog çevirici giriş (input) kısmına devreyi tamamlayan elektrik kablosu yardımıyla bağlanmıştır. Aşınma sırasında çelik top-numune temas yüzeyinde meydana gelen tribofilmlerin sahip oldukları elektriksel direnç değerlerine bağlı olarak tüm devrede meydana gelen akım değişimi aşınma cihazı içerisindeki dijital çevirici tarafından belirlenerek mesafeye bağlı elektriksel direnç değişim grafiği şeklinde verilmiştir. Aşınma cihazı üzerine dâhil edilen elektriksel direnç- devre sistemi şekil 5.5'de şematik olarak gösterilmiştir.



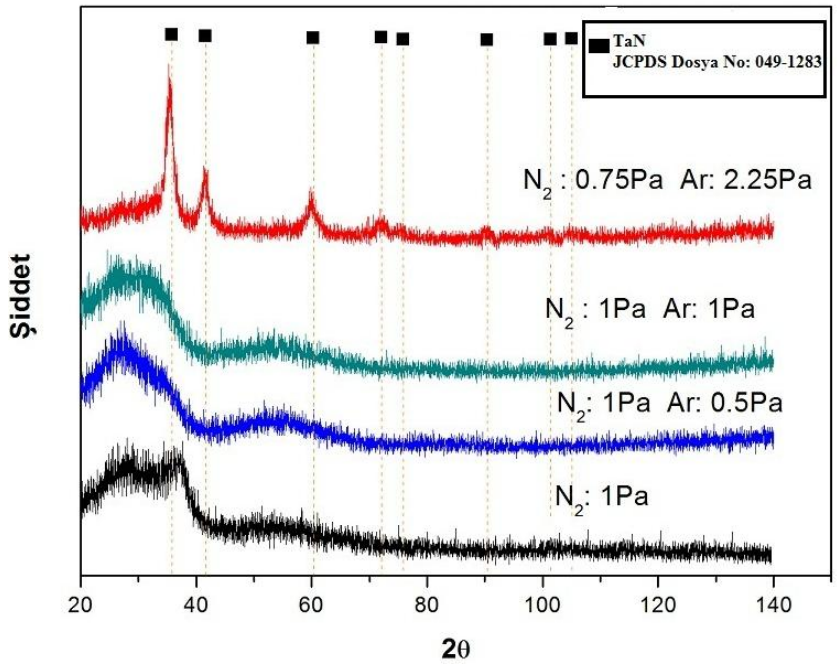
Şekil 5.5: Aşınma cihazı üzerine dâhil edilen elektriksel direnç-devre sistemi.

6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

6.1 Kaplamaların Karakterizasyonu

6.1.1 TaN ince film kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapısının tespiti

TaN ince film kaplamaların üretimi hususunda yapılan deneme kaplamalarının XRD pikleri incelendiğinde artan argon basıncıyla çok fazla bir değişiklik olmamasıyla birlikte kristal yapının amorf olduğu belirlenmiştir. 1 Pa' lık sabit azot gaz basıncında argon basıncının arttırılması belirli bir orana kadar yapıyı değiştirmediği görülmüştür (şekil 6.1). Azot ve argon gaz atmosferinde toplam gaz basıncının %25 oranında azot kısmi basıncı sağlandığında ise TaN ince film yapısının kristalin yapıda ve uygun stokiyometride elde edildiği tespit edilmiştir. Piklerdeki kayma kaplamada ortaya çıkan iç gerilmelerden kaynaklanabilir. $TaN_{0.96}$ (JCPDS Dosya No: 049-1283) fazının pik pozisyonlarına bakıldığında, elde edilen piklerle uyuştuğu görülmüştür. Kübik kristal sisteme sahip olduğu tespit edilen bu faz literatürde [12,13] belirtildiği gibi hegzagonal yapıya göre daha yüksek elektriksel dirence sahiptir.

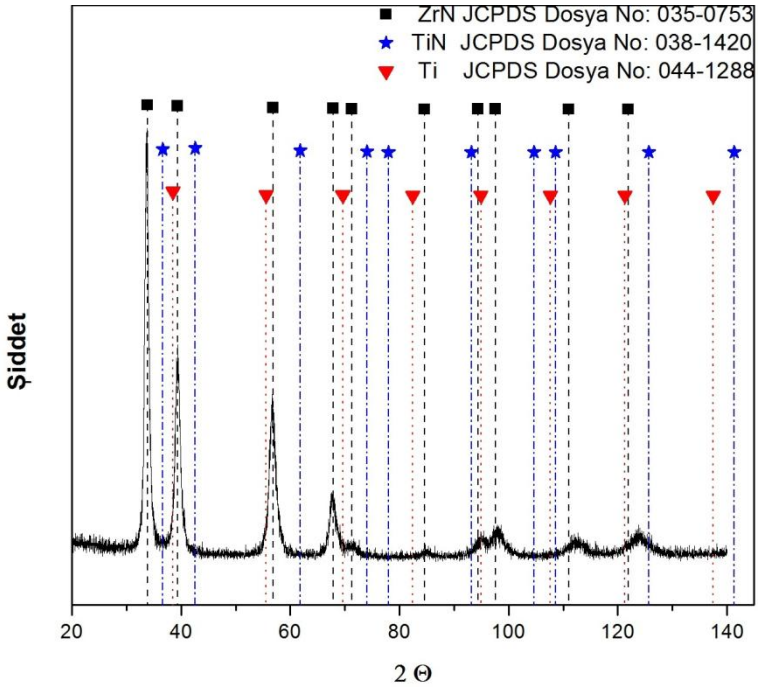


Şekil 6.1 : TaN ince film kaplamaların XRD grafikleri.

Tantalın azotla yaptıkları bileşikleri stokiyometrideki azot oranına bağlı olarak çok çeşitli şekilde karşımıza çıkmaktadır. TaN yapılarına ait bulunan JCPDS dosyaları şunlardır; $TaN_{0.96}$ (JCPDS Dosya No: 049-1283), $TaN_{1.13}$ (JCPDS Dosya No: 049-1284) , TaN (JCPDS Dosya No: 01- 089-5196). Literatürde TaN ince filmlerin kristalin yapıda eldesinde yüksek iyonizasyon enerjisinin büyük ölçüde etkili olduğunu vurgulayan Aditya ve ekibi, azot kısmi basıncının %20-25 aralığında ve yüksek sıçratma gücünde kristalin yapının oluştuğunu belirtmişlerdir. Düşük Ar ve N_2 gazı kısmi basıncında yapının amorf olmasıyla birlikte argon basıncının artması ve N_2 basıncının düşmesiyle yapının kristalinitiye gitmesi literatürdeki [11] bulgularla uyum içindedir. Sonuç olarak TaN yapısı 0.75 Pa N_2 ve 2.25 Pa Ar gazı kısmi basınç oranlarında kristalin yapıda elde edilmiştir.

6.1.2 ZrN ince film kaplamaların kimyasal bileşimi ve faz yapısının tespiti

TaN kaplamanın elde edildiği 0.75 Pa N_2 ve 2.25 Pa Ar gazı kısmi basınç oranlarında yapılan ZrN kaplamanın XRD incelemelerinde elde dilen piklere göre ZrN' e ait çok çeşitli JCPDS dosyaları mevcuttur. Bunlardan en güçlü şekilde uyuşan ise ZrN (JCPDS Dosya No: 035- 0753) pikleridir. Katodik ark buharlaştırma yöntemiyle kaplama yapıldığından piklerdeki kaymalar kaplama içerisinde bulunan iç gerilmelerden dolayı olabilir. Kullanılan katot bileşimi at.%85 Zr ve %15 Ti içermesine rağmen yapılan XRD incelemelerinde Ti' a ait piklere rastlanmamıştır. Yapılan EDS analizlerinde ise ZrN kaplama içerisinde at.%7 oranında Ti olmasına rağmen Ti yada TiN' e ait herhangi bir pike rastlanmamasının sebebi Ti' un düşük oranda yapıya girmesi nedeniyle belirgin fazlar oluşturamamış olması ve tane sınırlarında nano boyutlu kristaller oluşrması olabilir. Bu nedenle X ışını analizlerinde onlara ait piklerle çakışmadığı görülmüştür.



Şekil 6.2 : ZrN ince film kaplamanın XRD grafiği.

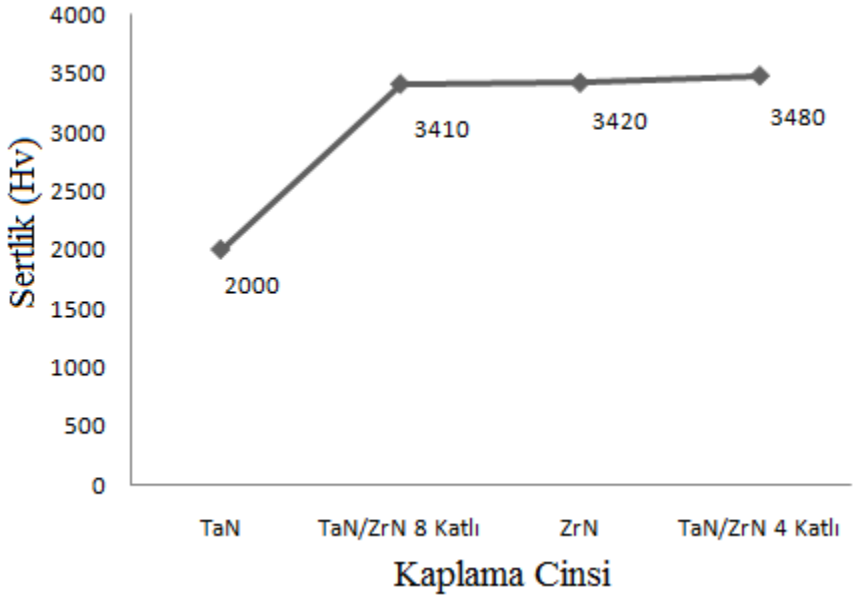
6.2 Kaplamaların Kalınlıkları Ve Sertlik Değerlerinin İncelenmesi

TaN, ZrN ve TaN/ZrN çok katlı kaplamaların kalınlık ve sertlik ölçümleri bölüm 5' deki "Kaplamaların Karakterizasyon değerlendirmeleri" kısmında açıklandığı şekilde yapıldıktan sonra sonuçlar kaydedilmiştir. Ayrıca çok katlı kaplamaların kalınlıklarının ölçümü sırasında oluşturulan kalo test izleri taramalı elektron mikroskobunda detaylı bir şekilde incelenmiş (şekil 6.3) ve oluşan dairesel izlerden kalınlık ölçümü yapılmıştır. Kaplama hızı 80 nm/dk olan TaN'ün tek katlı olarak 45 dakika süre boyunca ve sıçratma kaynağına 4 cm mesafeyle yapılan kaplamanın kalınlığı 3.5µm olarak ölçülürken kaplama hızı 150 nm/dk olan ZrN'ün 30 dakika süreyle ve katodik ark buharlaştırma kaynağına yaklaşık 35 cm mesafeyle yapılan kaplamanın kalınlığı 4.5µm olarak ölçülmüştür. Kaplama süresi 12 dakika olarak sabit olmak üzere sıçratma ve katodik ark buharlaştırma kaynaklarına aynı mesafelerde olacak şekilde yapılan çok katlı kaplamalarda ise kalınlık 1.38µm olarak ölçülmüştür. Yapılan sertlik ölçümlerinde ise tek katlı TaN ince film kaplamanın 2000 HV iken ZrN tek katlı kaplamanın sertliği 3420 HV olarak ölçülmüştür. TaN/ZrN Çok katlı kaplamalarda; 4 katmanlı kaplamanın sertliği 3480 HV iken 8 katlı kaplamanın sertliği 3410 HV ölçülmüştür. Kaplamalara ait kalınlık değerleri çizelge 6.2' de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Kaplamalara ait kalınlık ve sertlik değerleri.

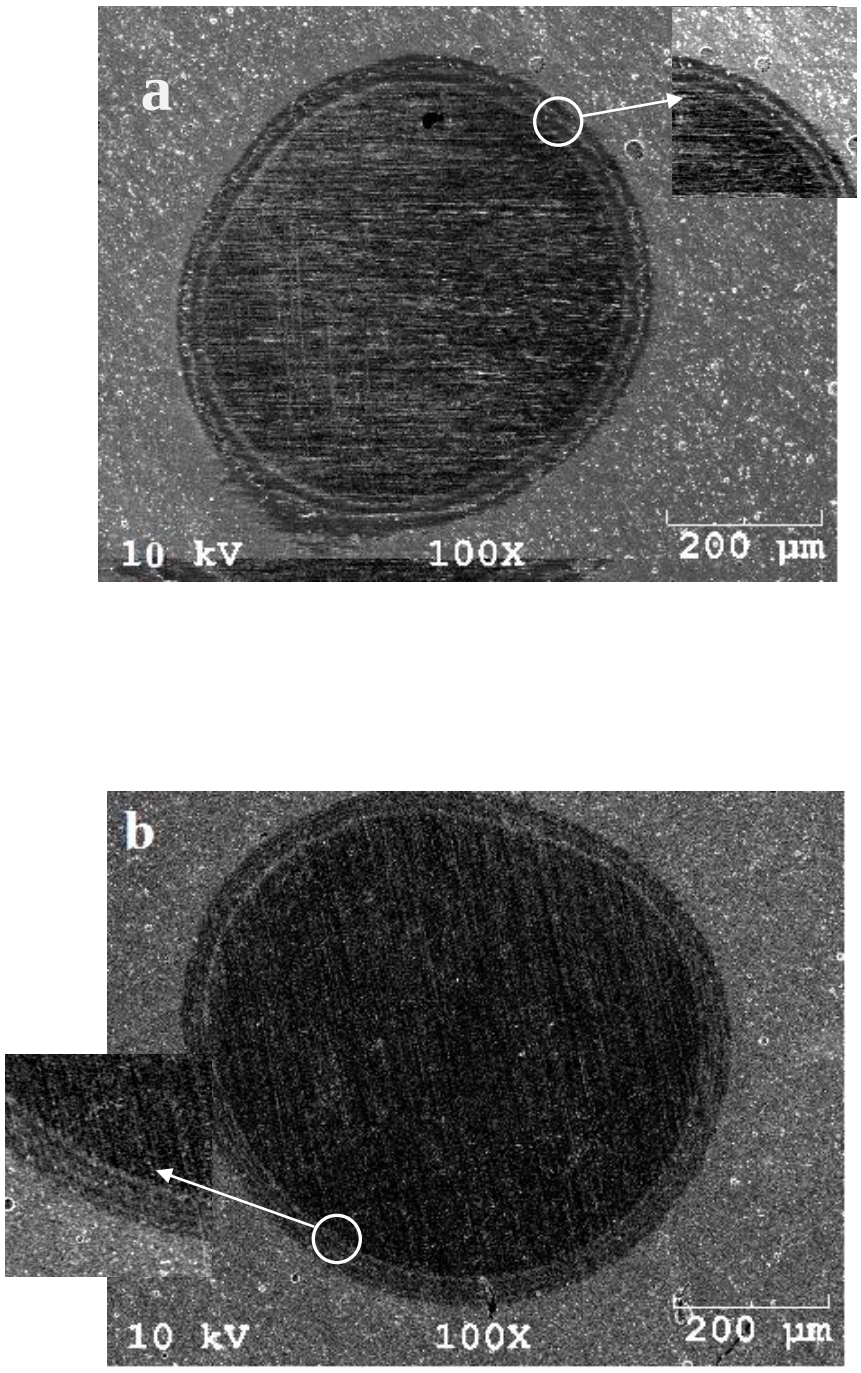
Kaplama	TaN	ZrN	4 Katlı	8 Katlı	16 Katlı
Kaplama Süresi (dk)	45	30	12	12	12
Toplam Kalınlık (µm)	3.5	4.5	1.38	1.38	1.38
Katman Kalınlığı (nm) ZrN / TaN	-	-	450/240	225/120	112.5/60

Kaplamalara ait sertlik değerleri şekil 6.3’ de verilmiştir.



Şekil 6.3 : Kaplamalara ait sertlik değerleri.

Çok katlı kaplamaların kalo test izlerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri şekil 6.4’ de verilmiştir.



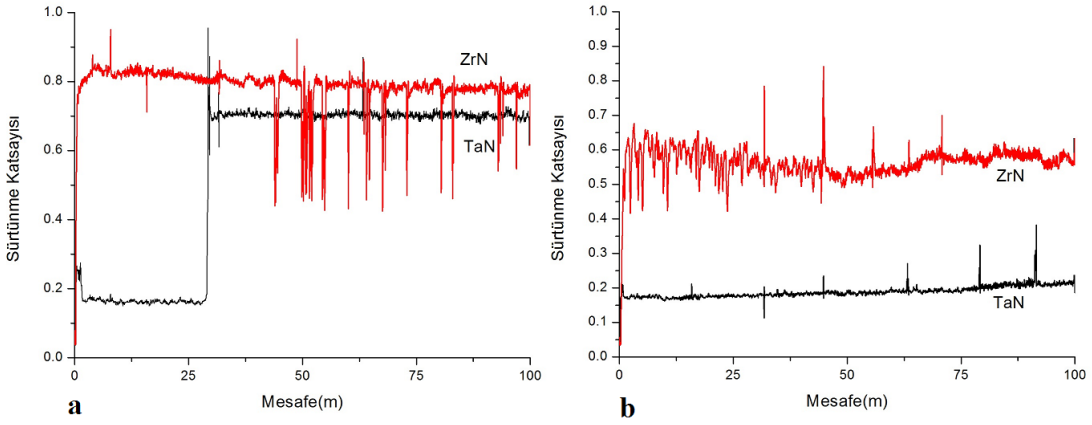
Şekil 6.4 : Çok katlı kaplamaların kalo test izlerine ait SEM görüntüleri, a) 4 katlı, b) 8 katlı.

6.3 Kaplamaların Karşılıklı Aşınma Deneyi Davranışlarının İncelenmesi

Kaplamaların tribolojik davranışlarını incelemek için oda sıcaklığında karşılıklı aşınma deneyleri yapılmış ve yüzeyler optikprofilometre ile incelenmiştir. Deneyler sonucu elde edilen sürtünme katsayıları, topların kaplama yüzeylerindek meydana getirdiği aşınma izi genişlikleri ve aşınma derinlikleri ile beraber değerlendirilmiştir.

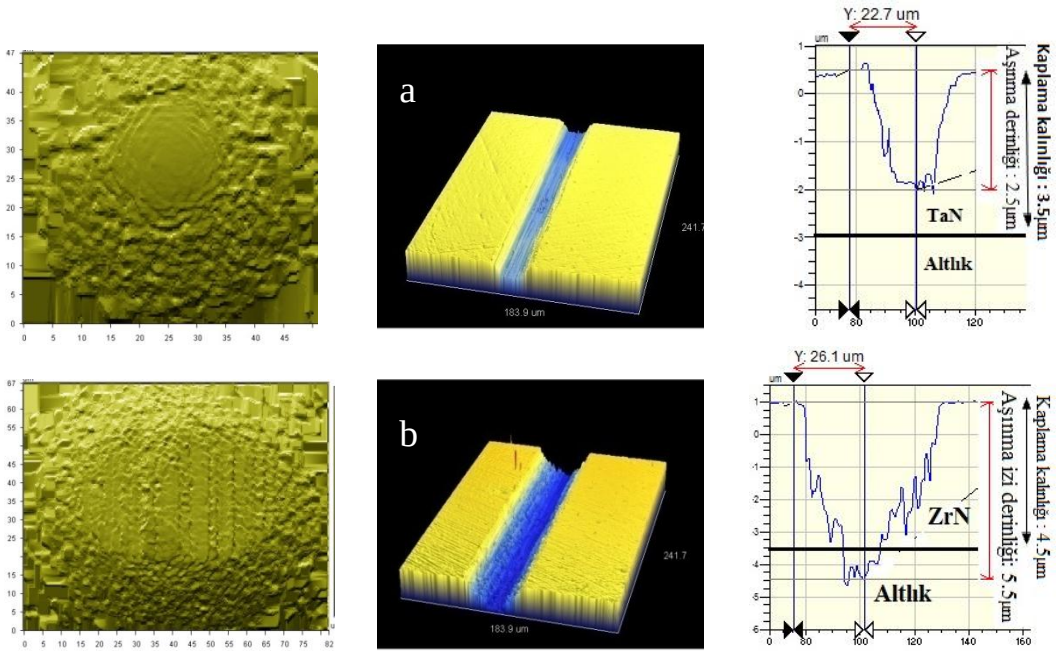
6.3.1 TaN ve ZrN tek katlı kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri

TaN ve ZrN ince film kaplamaların tribolojik davranışlarını incelemek ve değişimleri karşılaştırmak amacıyla 2N sabit yük altında ve 10 cm/sn hızda çelik top ve Al_2O_3 topa karşı karşılıklı aşınma deneyleri yapılmıştır. Bu iki deney koşulunda TaN ve ZrN ince film kaplamalara ait sürtünme katsayılarının değişimi şekil 6.5'de verilmiştir. Yapılan aşınma deneyleri sonrasında Al_2O_3 topa karşı TaN ve ZrN kaplamalar için elde edilen sürtünme katsayıları değerleri sırasıyla 0.18 ve 0.58 civarındadır. Çelik topa karşı ise bu değerlerin 0.15 ve 0.78 olduğu tespit edilmiştir.

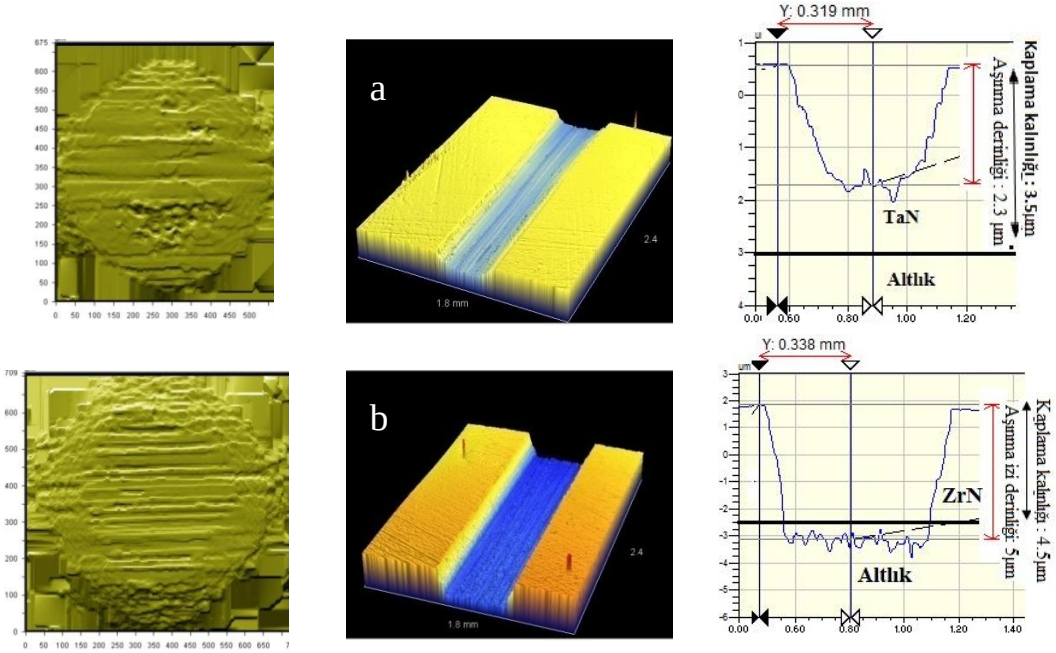


Şekil 6.5 : TaN ve ZrN kaplamaların farklı toplara karşı yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri; a) Çelik 440C top, b) Al_2O_3 top.

Çelik topa karşı yapılan karşılıklı aşınma deneyinde sürtünme katsayısının yaklaşık 28.metreden sonra yükseldiği görülmüştür. Bunun sebebi çelik topun aşınması sonrası temas yüzeyinde oluşan tribokimyasal reaksiyonlar sonucu demiroksit esaslı tribofilmlerin meydana gelmesi olabilir. Kaplamaların sürtünme yüzeylerine bakıldığında (Şekil 6.6 ve şekil 6.7) her iki topa karşıda TaN'ün ZrN'e göre daha az aşındığı çelik topu da daha az aşındırdığı görülmüştür.



Şekil 6.6 : Kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası Al_2O_3 topa karşı kaplama (orta sütun), top (sol sütun) aşınma izleri ile aşınma iz (sağ sütun) derinlikleri; a) TaN, b) ZrN.



Şekil 6.7 : Kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası Çelik 440C topa karşı kaplama (orta sütun), top (sol sütun) aşınma izleri ile aşınma iz (sağ sütun) derinlikleri; a) TaN, b) ZrN.

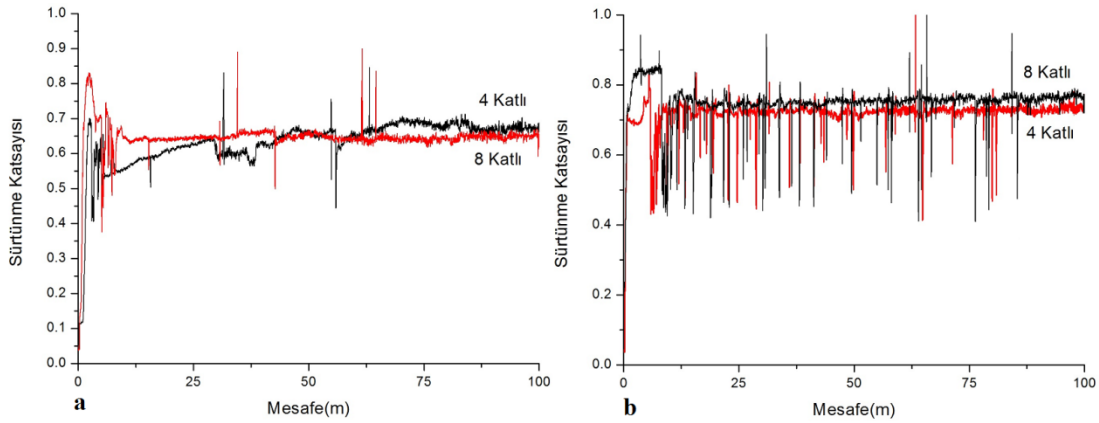
Karşılıklı aşınma deneyi sonrası kaplamaların yüzeylerinde meydana gelen aşınma izi genişlikleri ve derinlikleri çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.2: Kaplamaların yüzeylerinde meydana gelen aşınma izi genişlikleri ve derinlikleri.

Kaplama Tipi	Kaplama Yüzeyi Aşınma İz Genişliği (mm) Al_2O_3 top/Çelik Topa karşı	Kaplama Yüzeyi Aşınma İz Derinliği (µm) Al_2O_3 top/Çelik Topa karşı
TaN	0.041/0.638	2.5/2.3
ZrN	0.052/0.676	5.5/5

6.3.2 TaN / ZrN Çok katlı ince film kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri

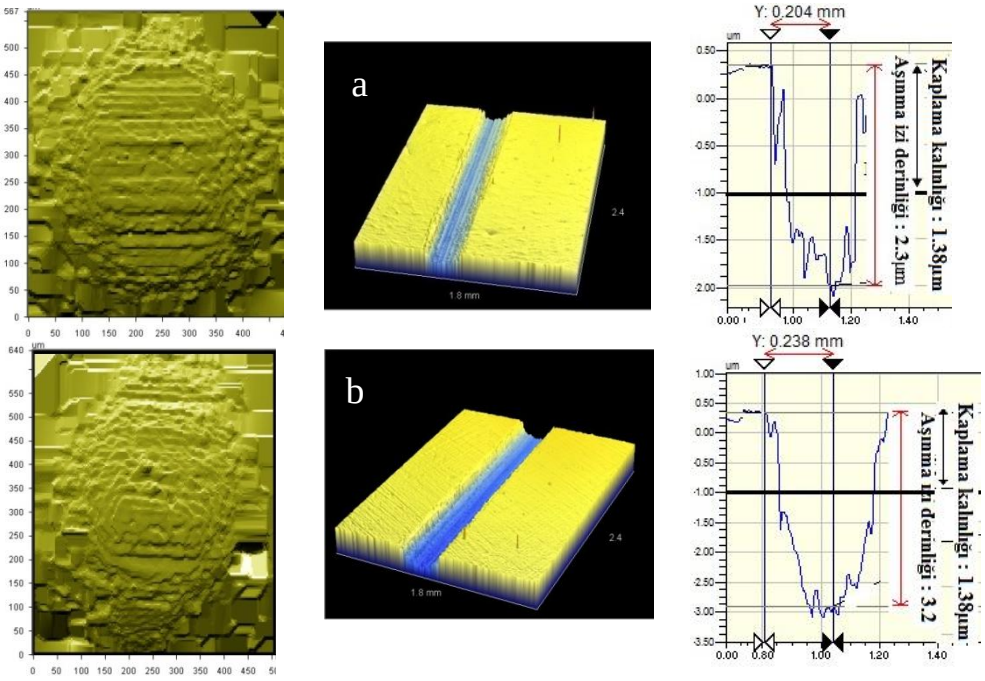
Çok katlı ince film kaplamaların tribolojik davranışlarını incelemek ve değişimleri karşılaştırmak amacıyla 2N sabit yük altında ve 10 cm/sn hızda çelik top ve Al_2O_3 topa karşı karşılıklı aşınma deneyleri yapılmıştır. Al_2O_3 top ve çelik 440C topa karşı yapılan karşılıklı aşınma deneylerine ait sürtünme katsayıları değişimi şekil 6.8' de verilmiştir.



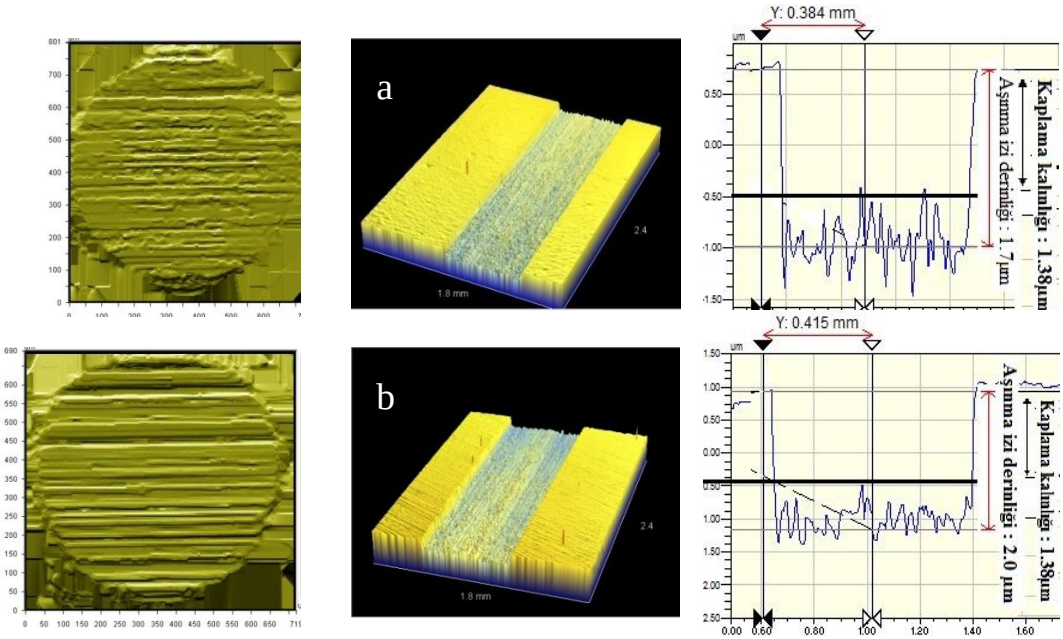
Şekil 6.8: Çok katlı kaplamaların farklı toplara karşı yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısı değerleri. a) Al_2O_3 top, b) Çelik 440C top.

Yapılan aşınma deneyleri sonrasında Al_2O_3 topa karşı 4 katlı ve 8 katlı kaplamalar için elde edilen ortalama sürtünme katsayıları değerleri sırasıyla 0.63 ve 0.65 civarındadır. Çelik topa karşı ise bu değerlerin sırasıyla 0.72 ve 0.74 olduğu tespit edilmiştir. Değerlere bakıldığında her iki topa karşıda 4 ve 8 katlı kaplamaların birbirlerine yakın sürtünme katsayısı verdikleri görülmüştür. Kaplamaların sürtünme yüzeylerine bakıldığında ise (şekil 6.9 ve şekil 6.10) 8 katlının 4 katlıya göre daha

çok aşındığı görülürken aşınma izi deriniliklerinin TaN ile ZrN tek katlı kaplamalar arasında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.9 : Karşılıklı aşınma deneyi sonrası çok katlı kaplamaların Al_2O_3 topa karşı kaplama (orta sütun), top (sol sütun) aşınma izleri ile aşınma iz (sağ sütun) derinlikleri; a) 4katlı, b) 8katlı.



Şekil 6.10 : Karşılıklı aşınma deneyi sonrası çok katlı kaplamaların çelik 440C topa karşı kaplama (orta sütun), top (sol sütun) aşınma izleri ile aşınma iz (sağ sütun) derinlikleri; a) 4katlı, b) 8katlı.

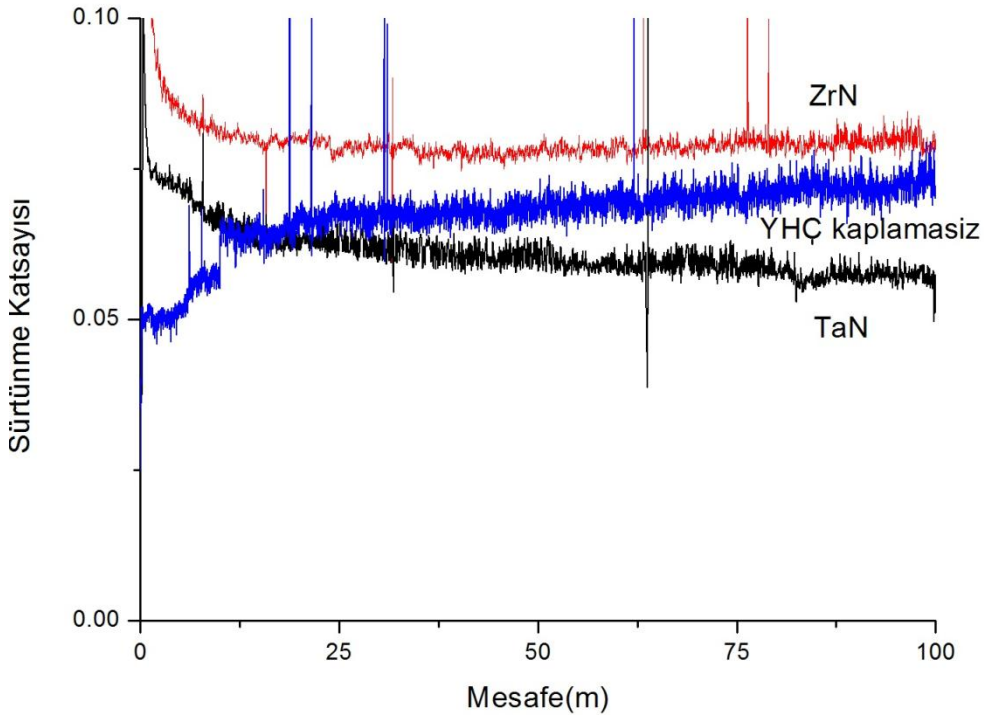
Karşılıklı aşınma deneyi sonrası kaplamaların yüzeylerinde meydana gelen aşınma izi genişlikleri ve derinlikleri çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3: Çok katlı kaplamalara karşı kullanılan Al_2O_3 toplardaki aşınma hacim kayıpları ve kaplama yüzeylerindeki aşınma izi derinlikleri.

Kaplama Tipi	Kaplama Yüzeyi Aşınma İz Genişliği (mm) Al_2O_3 top / Çelik topta karşı	Kaplama Yüzeyi Aşınma İz Derinliği (µm) Al_2O_3 top / Çelik topa karşı
4 Katlı	0.408/0.772	2.3/1.7
8 Katlı	0.476/0.830	3.2/2

6.3.3 Tek katlı TaN ve ZrN kaplamaların yağlı ortamda yapılan karşılıklı aşınma deneyleri

TaN ve ZrN ince film kaplamaların tribolojik davranışlarını incelemek ve değişimleri karşılaştırmak amacıyla 2N sabit yük altında ve 10 cm/sn hızda çelik 440C topa karşı sınır yağlama koşulunda karşılıklı aşınma deneyleri yapılmıştır. Yağlı ortamda yapılan aşınma deneyleri sonrasında elde edilen sürtünme katsayıları kaplamasız YHÇ ile birlikte şekil 6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.11: TaN ve ZrN kaplamaların sınır yağlama koşulunda yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayısıları.

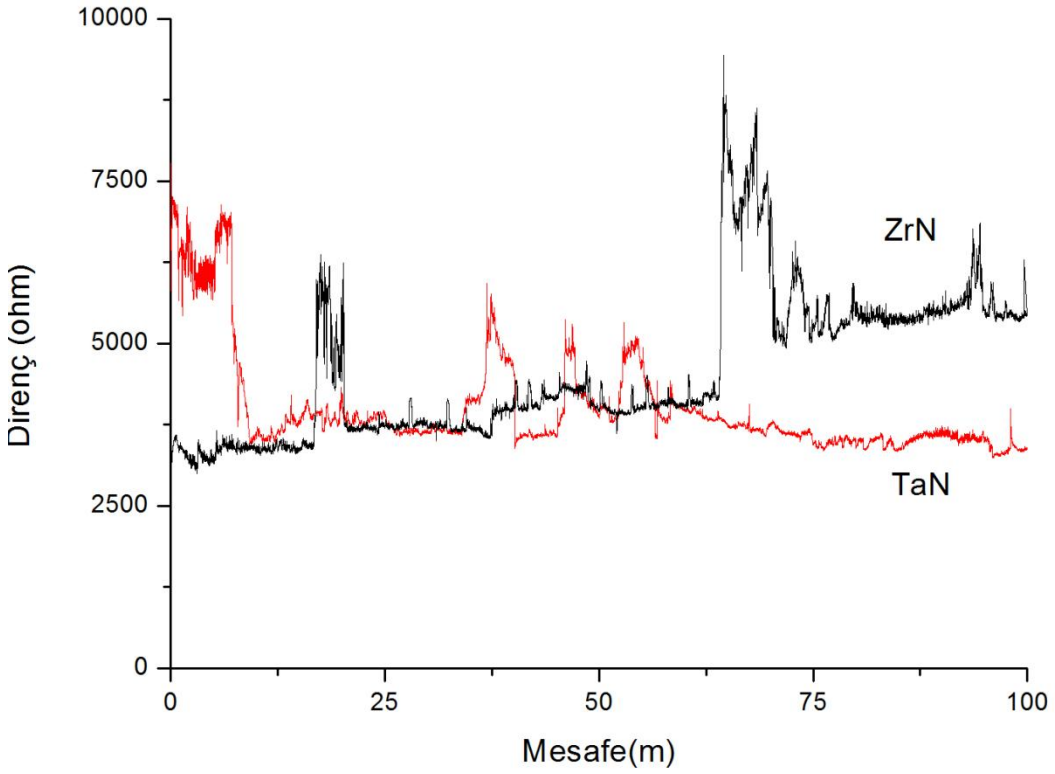
Yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonrasında TaN ve ZrN kapmaların sürtünme katsayılarına bakıldığında (şekil 6.11), TaN' ün sınır yağlama koşullarında ZrN ve kaplamasız YHÇ altlığa göre daha düşük sürtünme katsayısı (ortalama 0.061) verdiği ve bu değerin yağın sürtünme katsayısınında altında bir değer olduğu tespit edilmiştir. ZrN ise kaplamasız YHÇ altlığa göre daha yüksek sürtünme katsayısı (ortalama 0.079) verdiği görülmüştür. Bunun sebebi ise TaN'ün oksit easlı tribofilmlerin formule edilmiş yağ ile tribokimyasal reaksiyonları sonucu sürtünmeyi kontrol etmesi olabilir. Kaplamaların aşınma yüzeylerine bakıldığında ise her iki kaplama yüzeyinde de herhangi bir aşınma izine rastlanmazken TaN'ün ZrN'e göre çelik 440C topu daha az aşındırdığı görülmüştür.

6.4 Kaplamaların Aşınmaya Bağlı Elektrisel Direnç Ölçümlerinin İncelenmesi

Tek katlı TaN ve ZrN kaplamalar ile çok katlı TaN/ZrN kaplamaların elektriksel direnç ölçümleri, karşılıklı aşınma deneyleri sırasında aşınma cihazı üzerine dahil edilen elektriksel direnç-devre sistemiyle mesafeye bağlı olarak sürtünme katsayılarındaki değişimle beraber grafiksel olarak elde edilmiştir. Elektriksel direnç ölçümleri sırasında yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde 1N yük ve 5cm/sn hızda yapılmıştır. Kaplamaların hızlı aşınmasını önleyerek direnç değişimlerini daha uzun süreli ve daha net bir şekilde tespit edebilmek için direnç ölçümlerinin yapıldığı karşılıklı aşınma deneylerinde daha düşük yük ve sürtünme hızı seçilmiştir.

6.4.1 Tek katlı TaN ve ZrN ince film kaplamanın aşınmaya bağlı elektriksel direnç ölçümleri

TaN ince filmlerin elektriksel direnç ölçümleri, TaN/ZrN çok katlı kaplamaların direnç ölçümlerinde referans almak ve tek başına sergiledikleri direnç değişimlerini görebilmek amacıyla 5cm/sn hızda 1N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde yapılmıştır. Tek katlı TaN ve ZrN kaplamalara ait yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonrası mesafeye bağlı olarak elde edilen direnç değişimleri şekil 6.12'de verilmiştir.



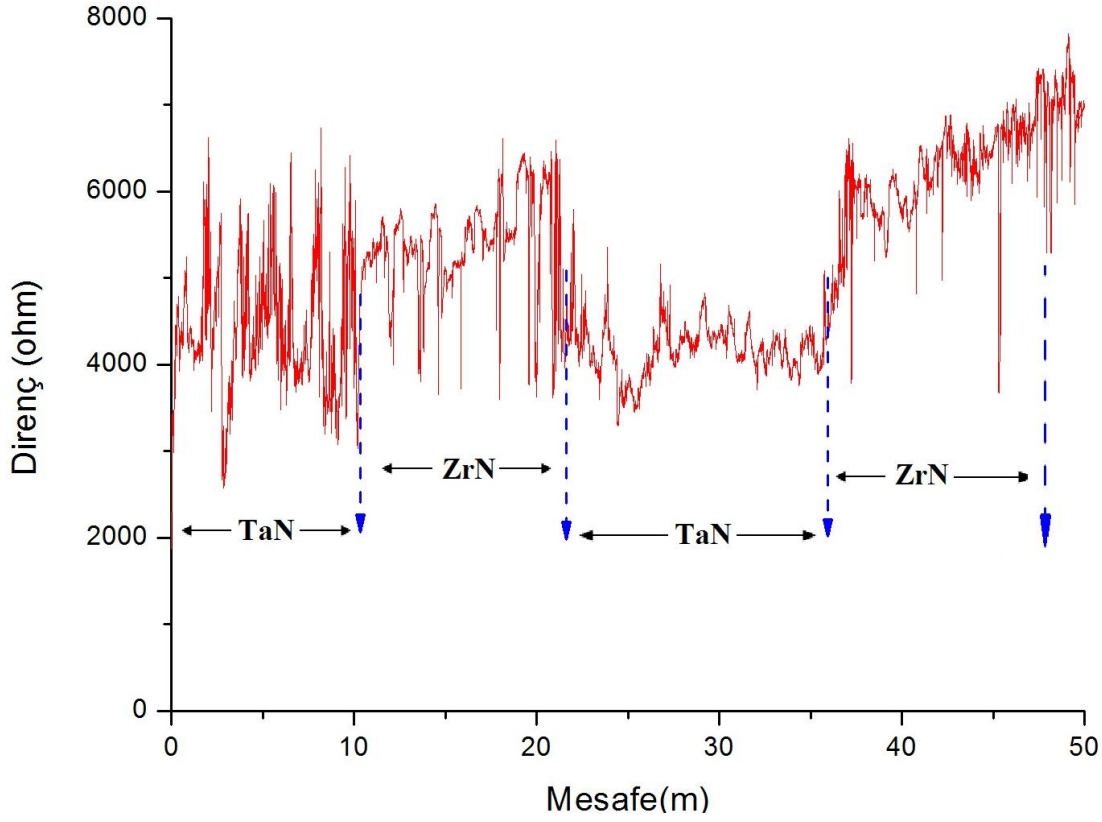
Şekil 6.12: TaN kaplamanın 5cm/sn ve 1N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası mesafeye bağlı olarak elde edilen direnç değişimi.

TaN kaplamanın yapılan aşınma deneyi sonrası ortaya çıkan elektriksel direnç değişimlerine bakıldığında deney başlarında 7800 ohm civarında olduğu fakat yaklaşık 13.metreden sonra ani bir düşüşle 3500-4100 ohm aralığında kararlı bir şekilde devam ettiği görülmüştür. Aynı şekilde ZrN'ün direnç değişimlerine bakıldığında ise direnç değerinin deney başlarında 4800 ohm civarında olduğu ve hafif bir yükselme eğilimi göstererek 5400 ohm civarına kadar çıktığı tespit edilmiştir.

6.4.2 TaN / ZrN çok katlı ince film kaplamaların aşınmaya bağlı elektriksel direnç ölçümleri

Tek katlı TaN ve ZrN kaplamaların kendi başlarına sergiledikleri elektriksel direnç değerlerinin belirli aralıklarda ortalama olarak tespitinin ardından çok katlı kaplamalarda da bu değişimin ayrı ayrı TaN ve ZrN katmanlarına bağlı olarak ortaya çıkması hedeflenmiştir. 5cm/sn sürtünme hızında ve 1N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde tespit edilen bu elektriksel direnç değerlerinin çok katlı kaplamalardaki katman sayısına bağlı olarak periyodik olarak en belirgin şekilde ortaya çıktığı kaplama tipinin 4 katlı ince film kaplamanın olduğu belirlenmiştir. 8

katlı da bulunan TaN katmanının kalınlığı 4 katlıya oranla daha az olduğundan bu periyodik değişim net olarak görülememiştir. Bundan dolayı katmanlara bağlı olarak hedeflenen elektriksel direnç değişiminin en belirgin şekilde elde edilerek yorumlanmaya çalışıldığı çok katlı kaplama tipi olarak 4 katlı ince film kaplama incelenmiştir. TaN/ZrN 4 katlı ince film kaplamanın 5cm/sn ve 1N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası katmanlara bağlı olarak elde edilen direnç değişimleri şekil 6.14'de verilmiştir.



Şekil 6.13 : TaN/ZrN 4katlı kaplamanın 5cm/sn ve 1N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası katmanlara bağlı olarak elde edilen direnç değişimi.

5cm/sn ve 1N yük altında yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrası elde edilen direnç değişimlerine bakıldığında, TaN ve ZrN ince film kaplamaların daha önce tek başlarına gösterdikleri elektriksel direnç değişim değerlerinin belirli periyotlarda bu grafikte de görüldüğü tespit edilmiştir. Öyle ki grafik üzerinde TaN olarak adlandırılan ilk periyot yaklaşık olarak 3500-4100 ohm aralığında değişmekte iken yine sonraki olarak adlandırılan ZrN kısmı 4100 – 5750 ohm civarında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Diğer bölgelerde de aynı aralıklarda direnç değerleri tespit

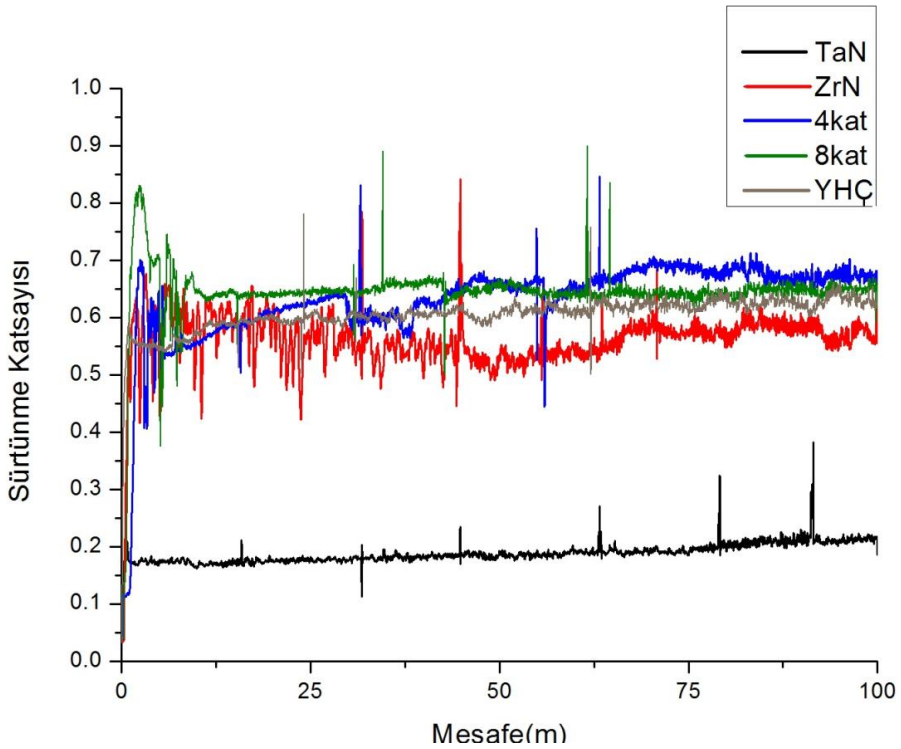
edilmiş ve bu aralıkların tek katlı TaN ve ZrN ince film kaplamaların elektriksel direnç değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

7. TaN VE ZrN İNCE FİLM KAPLAMALAR İLE TaN / ZrN ÇOK KATLI İNCE FİLM KAPLAMALARIN KARŞILAŞTIRILMASI

Tek katlı TaN ve ZrN ince film kaplamalar ile çok katlı TaN / ZrN kaplamaların aşınma özelliklerinin incelenmesiyle ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Yapılan çalışmalarda TaN ve ZrN ince film kaplamaların tek başlarına sergiledikleri aşınma ve direnç özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra katmanlı halde (çok katlı) kaplanarak belirlenen bu özelliklerde ne seviyede değişmelerin olduğu tespit edilmiş, birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları belirlenmeye çalışılmıştır.

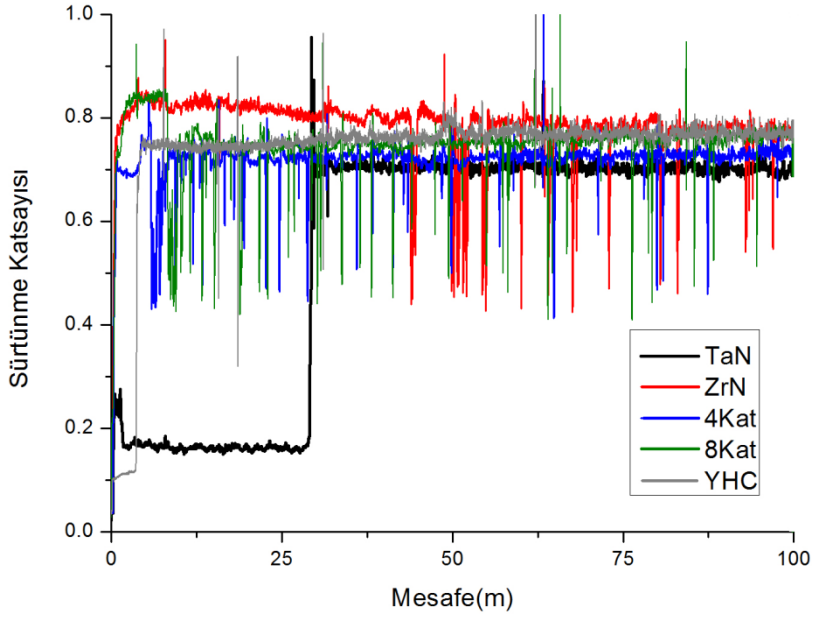
Aynı gaz basınç oranlarında üretilen çok katlı TaN / ZrN kaplamaların sertlik değerlerinin (4 katlı, 8 katlı ve 16 katlı olmak üzere; sırasıyla, 3480 HV,3410HV ve 2250 HV), ZrN ince film kaplamanın sertlik değeri (3420 HV) ile hemen hemen aynı seviyede olduğu tespit edilmiştir. Sadece 16 katlı kaplamanın sertlik değerinin düşük fakat onun da TaN ve ZrN kaplamaların sertlik değerlerinin arasında olduğu belirlenmiştir.

Kaplamaların 2N yük altında ve 10cm/sn hızda yapılan karşılıklı aşınma deneylerinde elde edilen sürtünme katsayılarına bakıldığında, TaN'ün ZrN' e göre oldukça düşük sürtünme katsayısı verdiği bu değerin Al_2O_3 topa karşı ortalama 0.17 iken çelik 440C topa karşı ortalama 0.15 olduğu görülmüştür. TaN'ün her iki topa karşı da kaplamasız YHÇ altlığa ve diğer kaplamalara göre daha düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu belirlenmiştir (şekil 7.1 ve şekil 7.2). Sınır yağlama koşulunda ise yine en düşük sürtünme katsayısına (0.061) sahip olduğu görülen TaN'ün kaplamasız YHÇ altlığa göre de daha düşük sürtünme katsayısı verdiği tespit edilmiştir. 2N yük ve 10cm/sn hızda Al_2O_3 topa karşı yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayılarının karşılaştırılmaları şekil 7.1 ve verilmiştir.



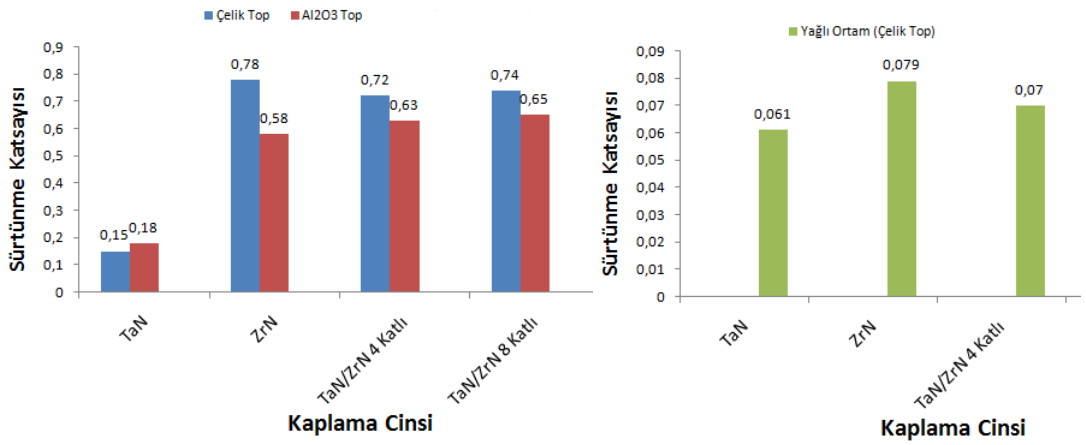
Şekil 7.1 : Kaplamaların 2N yük ve 10 cm/sn hızda Al_2O_3 topa karşı yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrasında elde edilen sürtünme katsayılarının karşılaştırılması.

2N yük ve 10cm/sn hızda Al_2O_3 topa karşı yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayılarının karşılaştırılmaları şekil 7.1 ve verilmiştir.



Şekil 7.2 : Kaplamaların 2N yük ve 10 cm/sn hızda çelik 440C topa karşı yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrasında elde edilen sürtünme katsayılarının karşılaştırılması.

Kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası sürtünme yüzeylerine bakıldığında sürtünme katsayıları ile doğru orantılı olarak TaN'ün ZrN'e göre hem kendisinin daha az aşındığı hem de çelik topu daha az aşındırdığı görülmüştür. Bunun sebebi ara yüzeyde oluşan tribokimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen tantala ait oksit esaslı tribofilmlerin katı yağlayıcılık özelliği göstererek sürtünme katsayısını düşük değerde tutması ve dolayısıyla aşınmayı azaltmış olması olabilir. Çok katlı kaplamalarda ise sürtünme katsayıları her iki topa karşıda TaN ile ZrN kaplamalardan daha yüksek olmakla beraber 4 ve 8 katlı kaplamaların sürtünme katsayılarının birbirlerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler 4 ve 8 katmanlı kaplamalar için sırasıyla Al_2O_3 topa karşı 0.63 ve 0.65 iken çelik 440C topa karşı 0.72 ve 0.74 olarak tespit edilmiştir. Bunun sebebi kaplama sırasında oluşan dropletlerin özellikle tantal katmanının etkisini azaltarak düşük sürtünme katsayısı vermesini engellemesi olabilir. Diğer taraftan çok katlı kaplamaların karşılıklı aşınma deneyleri sonrası sürtünme yüzeylerine bakıldığında aşınma izi derinliğinin katman sayısı ile doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Fakat çok katlı kaplamaların aşınma izi derinlikleri, TaN ile ZrN tek katlı kaplamalara ait aşınma izi derinlikleri değerlerinin arasındadır. Karşılıklı aşınma deneyleri sonrası kaplamalara ait elde edilen sürtünme katsayıları şekil 7.3'de verilmiştir.



Şekil 7.3 : TaN, ZrN ve TaN / ZrN çok katlı kaplamaların 2N yük ve 10 cm/sn hızda yapılan karşılıklı aşınma deneyi sonrasında elde edilen sürtünme katsayıları.

Çok katlı kaplamalarda bu durumun TaN katmanının incelmesiyle aşınma derinliğinin artması şeklinde ortaya çıkması TaN katmanının aşınmayı doğrudan azaltıcı bir etki gösterdiği sonucunu açıkça ortaya koymaktadır. Özellikle ZrN kaplamada ortaya çıkan yüksek aşınma izi derinliğinin TaN katmanının araya girmesi sonucu oldukça azaldığı diğer taraftan ise 4 ve 8 katlı kaplamalardaki TaN katmanının incelmesi nedeniyle de bu derinliğin arttığı görülmüştür.

TaN'ün çelik topa karşı verdiği sürtünme katsayısındaki artışı Al_2O_3 topa karşı vermemesi sistemdeki demir oksitlerin sebep olduğu sonucuna varılabilir. Literatürde, TaC benzer şekilde düşük sürtünme katsayısı verdiği ve bunun sebebi ara yüzeyde karbon esaslı katı yağlayıcı özellik gösteren tribofilm oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. TaN' ün Çok katlı kaplama uygulamalarında ise sürtünme katsayısını ve aşınma hızını diğer sert seramik nitrürlere göre (CrN, TiN, MoN) oldukça düşürürerek en düşük aşınma hızına sahip olduğu ve aynı zamanda da aşınma mekanizmasını abrasiften adhesiv türe dönüştürdüğü belirtilmiştir [41,42]. Yapılan çalışmalardaki bu bulgular elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Diğer taraftan Ali Erdemir'in kristal kimyası yaklaşımına göre iyonik potansiyeli yüksek olan oksitlerin katı yağlayıcılığı yüksektir [43]. Ta ve Zr'a ait oksit bileşiklerinin (Ta_2O_5 ve ZrO_2) iyonik potansiyelleri bu yaklaşıma göre hesaplandığında Ta_2O_5' in 7.8, ZrO_2' in ise 5 olduğu belirlenmiş ve TaN'ün sürtünme katsayısının ZrN'e göre düşük olmasının sebebinin bu yaklaşıma uygun olduğu görülmüştür.

8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

TaN, ZrN ve TaN / ZrN çok katlı ince film kaplamalarının Fiziksel Buhar Biriktirme (manyetik alanda sıçratma ve katodik ark) yöntemleri kullanılarak bu çalışma kapsamında üretimleri yapılmıştır. Ayrıca bu kaplamaların sertlik değerleri birbirleri ile karşılaştırıldığında, aynı gaz basınç oranlarında üretilen çok katlı TaN / ZrN kaplamaların sertlik değerlerinin (4 katlı ve 8 katlı olmak üzere; sırasıyla, 3480 HV ve 3410HV), ZrN ince film kaplamanın sertlik değeri (3420 HV) ile hemen hemen aynı seviyede olduğu tespit edilmiştir.

TaN, ZrN ve TaN / ZrN çok katlı ince film kaplamaların aşınma cihazı üzerine dahil edilen elektriksel direnç-devre sistemi ile aşınmaya bağlı elektriksel direnç değişimleri ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde aşınmaya bağlı direnç değişimlerinin periyodik olarak en belirgin şekilde 4 katlı TaN / ZrN ince film kaplamada tespit edildiği fakat kaplamalarda çok fazla droplet oluştuğundan direnç farklarının çok iyi bir şekilde seçilemediği görülmüştür. Sonuç olarak çok katmanlı kaplamalarda direnç değişimlerinin katmanların aşınmasına bağlı olarak tespit edilebildiği net bir şekilde görülmüştür.

Yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda TaN'ün ZrN' e göre oldukça düşük sürtünme katsayısı (0.15-0.18) vermiştir. Bu durum tribolojik açıdan TaN için önemli bir fark oluşturmaktadır Ayrıca sınır yağlama koşulunda çelik 440Ctopa karşı yağın sürtünme katsayısının bile altında olacak şekilde düşük sürtünme katsayısı (0.061) vermiştir. Çok katlı kaplamalarda, yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda sürtünme katsayılarının aşağı yukarı birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Çelik topa karşı 4 ve 8 katlı kaplamaların sürtünme katsayılarının katman sayısıyla orantılı olarak arttığı (sırasıyla 0.72 ve 0.74) ve ZrN'den düşük olduğu tespit edilirken Al_2O_3 topa karşı ise birbirlerine yakın olduğu (sırasıyla 0.63 ve 0.65) ve ZrN'den yüksek olduğu görülmüştür.

Yapılan karşılıklı aşınma deneyleri sonucunda TaN ve ZrN kaplamaların aşınma yüzeyleri incelendiğinde sürtünme katsayılarıyla uyumlu olarak TaN kaplamanın ZrN kaplamaya göre daha az aşındığı çok belirgin bir şekilde görülmüştür. TaN kaplamanın kendisi ZrN kaplamaya göre daha az aşınırken 440C topu da ZrN kaplamaya ait toptan daha az aşındırdığı belirlenmiştir. Çok katlı kaplamalarda ise bu durumun TaN katmanının incelmesiyle aşınma derinliğinin artması şeklinde ortaya çıkması TaN katmanının aşınmayı doğrudan azaltıcı bir etki gösterdiği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Kazmanli, K., Daryal, B., Urgen, M.,** 2007. Characterization of nano-composite TiN–Sb coating produced with hybrid physical vapor deposition system, *Thin Solid Films*, 515, 7-8, 3675-3680.

[2] **Url-1<**http://eski.maden.org.tr/resimler/ekler/595.pdf> alındığı tarih 25.02.2010.

[3] **Türküz, C.M., Kayalı, S. E.,** 2006. FBB ZrN Kaplamaların mekanik özelliklerine bias voltaj modlarının etkisi, İTÜdergisi/d Mühendislik, 5, 4, 57-68.

[4] **Semchyshen, M., Harwood, J. J.,** Refractory Metals and Alloys , 1960, Volume 11, 384-385.

[5] **Url-2<**http://minerals.usgs.gov/ minerals/ pubs/ commodity/ niobium/mcs-2010-tanta.pdf # myb > alındığı tarih 01.03.2010.

[6] **Url-3<**http://www.espimetals.com/tech/tantalum.pdf> alındığı tarih 01.03.2010

[7] **Gladczuk, L., Patel, A., Paur, S.C., Sosnowski, M.,** Tantalum films for protective coatings of steel, *Thin Solid Films*, 467, 1-2, 150-157.

[8] **Okamato, H.,** N-Ta (Nitrogen-Tantalum), 2008**,** Supplemental Literature Review, 29(3), 291.

[9] **Stampfl1, C., Freeman, A. J.,** 2005, Stable and metastable structures of the multiphase tantalum nitride system, Physical Review, B, 71(2), 024111.

[10] **Kim, S.K., Cha, B.C.,** 2004, Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 475, 202-207.

[11] **Aryasomayajula, A., Valleti, K., Aryasomayajula, S., Bhat, G.B.,** 2006, Pulsed DC magnetron sputtered tantalum nitride hard coatings for tirbological applications, *Surface & Coatings Technology*, 201, 4401-4405.

[12] **Lu, Y.M., Weng, R.J., Hwang, W.S., Yang, Y.S.,** 2001, Study of phase transition and electrical resistivity of tantalum nitride films prepared by DC magnetron souttering with OES detection system, *Thin Solid Films*, 398-399, 356- 360.

[13] **Kim, D., Lee, H., Kim, D., Kim, K.Y.,** 2005, Electrical and mechanical properties of tantalım nitride thin films deposited by reactive sputtering, *Journal Of Crystal Growth*, 283, 404-408.

[14] **Yu, L., Stampfl, C., Marshall, D., Eshrich, T., Narayanan, V., Rowell, J.M., Newman, N., Freeman, A.J.,** Mechanism and control of the metal-to-insulator transition on rocksalt tantalum nitride, Physical Review, B, 65, 245110.

[15] **Url-4<** http://tr.wikipedia.org/wiki/Zirkonyum> alındığı tarih 10.03.2010

[16] **Url-5<**http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Zr.html>alındığı tarih 10.03.2010.

[17] **Url-6<**http://www.rsc.org/chemsoc/visualelements/pages/data/zirconium> alındığı tarih 10.03.2010.

[18] **Url-7<**http://www.azom.com/Materials.asp?Letter=Z> alındığı tarih 10.03.2010.

[19] **Url-8<**http://platit.com/coatings/coating-types/optional-coatings/zrn> alındığı tarih 11.03.2010.

[20] **Ramos, H. And Valmoria, N.B.,** 2004, Thin Film Deposition of ZrN Using a Plasma Sputter-Type Negative Ion Source, *Vacuum*, 73, 549-554.

[21] **Chou, W.J., Yu, G.P., and Huang, J.H.,** 2003, Corrosion Resistance of ZrN Films on AISI 304 Stainless Steel Substrate, *Surface and Coatings Technology*, 167, 59-67.

[22] **Salas, O., Kearns, K, Carrera, S. And Moore, J.J.,** 2003, Tribological Behaviour of Candidate Coatings for Al Die Casting Dies, *Surface and Coatings Technology*, 172, 117-127.

[23] **Pichon, L., Girardeau, T., Straboni, A., Lignou, F., Guerin, P., Perriere, J.,** 1999, Zirconium nitrides deposited by dual ion beam sputtering : physical properties and growth modelling, *Applied Surface Science*, 150, 115-124.

[24] **Gruss, K.A., Zheleva, T., Davis, R.F., Watkins, T.R.,** 1998, Characterization of zirconium nitride coatings deposited by cathodic arc sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 107, 115-124.

[25] **Benia, H.M., Guemmaz, M., Schmerber, G., Mosser, A. And Parlebas, J.C.,** 2002, Investigations of non-stoichiometric zirconium nitrides, *Applied Surface Science*, 200, 231-238.

[26] **Manalia, R., Biro, D., Devenyi, A., Fratiloiu, D., Popescu, R., and Totolici, J.E.,** 1998, Structure of nitride film hard coatings prepared by reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 134, 1-10.

[27] **Okamato,** H., N-Ta (Nitrogen-Zirconium), 2006, Supplemental Literature Review, 27, 551.

[28] **Li, P., Howe, J.M.,** 2002 Dislocation reactions in ZrN, , *Acta Materialia*, 50, 4231-4239.

[29] **Liu, C.P., Yang, H.G.,** 2003, Systematic study of the evolotion of texture and electrical properties of ZrN_x thin films by reactive DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 444, 111-119.

[30] **Niu, E.W., Li, L., Lv, G.H., Chen, H., Feng, W.R., Fan, S.H., Yang, X.Z.,** 2007, Influence of substrate bias on the structure and properties of ZrN films deposited by cathodic vacuum arc, *Materials Science and Engineering A*, 460-461, 135-139.

[31] **Chen, C.S., Liu, C.P., Tsao, C.Y.A.,Yang, H.G.,** 2004, Study of mechanical properties of PVD ZrN films deposited under positive and negative substrate bias conditions, *Scripta Materiala*, 51, 715-719.

[32] **Wang, D.Y., Chang, C.L., Hsu, C.H., Lin, H.N.,** 2000, Synthesis of (Ti, ZrN) N hard coatings by unbalanced magnetron sputtering, *Surface And Coatings Technology*, 130, 64-68.

[33] **Atar, E., Kayalı, S.E., Çimenoğlu, H.,** 2006, Sliding behaviour of ZrN and (Zr, 12 wt% Hf) N coatings, Tribology International, 39, 297-302.

[34] **Lopez, G., Staia, M. H.,** 2004, High temperature tribological characterization of zirconium nitride coatings, *Surface And Coatings Technology*, 200, 7, 2092-2099.

[35] **Yashar, C.P., Sproul, D.W.,** 1999, Nanometer scale multilayered hard coatings, *Vacuum*, 55, 179-190.

[36] **Stueber, M., Holleck, H., Leiste, H., Seemann, K., Ulrich, S., Ziebert, C.,** 2009, Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayered protective thin films, 483, 321-333.

[37] **Tavares, J.C, Rebouta, L., Almeida, B., Bessa e Sousa, J., da Silva, F.M., Soares, C.J.,** 1998, Deposition and characterization of multilayered TiN/ZrN coatings, *Thin Solid Films*, 317, 124–128.

[38] **Lee, K.J., Yang, S.G.,** 2009, Preparation of TiAlN/ZrN and TiCrN/ZrN multilayers by RF magnetron sputtering, *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 19, 795-799.

[39] **Zhang, G.Z., Rapaud, O., Allain, N., Mercs, D., Baraket, M., Dong, C., Coddet, C.,** 2009, Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings, *Applied Surface Science*, 255, 4020-4026.

[40] **Nordin, M., Larsson, M., Hogmark, S.,** 1999, Wear resistance of multilayered PVD TiN/TaN on HSS, *Surface and Coatings Technology*, 120–121, 528–534.

[41] **Nordin, M., Larsson, M., Hogmark, S.,** 1998, Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings, on cemented carbide, *Surface and Coatings Technology* 106, 234–241.

[42] **Martinez, E., Wiklund, U., Esteve, J., Montala, F., Carreras, L.,L.,** 2002, Tribological performance of TiN supported molybdenum and tantalum carbide coatings in abrasion and sliding contact, *Wear*, 253, 1182-1187.

[43] **Erdemir, A.,** 2000. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides, *Tribolgy Letters*, 8, 97-102.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Oğuz YILDIZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Balıkesir – 1984

Adres: Duatepe Mah., Barutçular sk., No:22 / 2 Feriköy-Şişli/İSTANBUL

Lisans Üniversite: Sakarya Üniversitesi

Yayın Listesi: