İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE YAPILAN ZİRKONYUM NİTRÜR İNCE FİLM KAPLAMANIN KAPLAMA PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ VE OPTİMİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Mustafa Cenk TÜRKÜZ

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME

ŞUBAT 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE YAPILAN ZİRKONYUM NİTRÜR İNCE FİLM KAPLAMANIN KAPLAMA PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ VE OPTİMİZASYONU

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Mustafa Cenk TÜRKÜZ
(506972021)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Kasım 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 6 Şubat 2006

Tez Danışmanı : Prof.Dr. E. Sabri KAYALI
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)
Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)

ŞUBAT 2006

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında değerli fikirlerinden faydalandığım, bana her konuda destek olan, yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. E. Sabri KAYALI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda bana yardımcı olan değerli hocalarım Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU'na, Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e ve Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR'a içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında engin fizik bilgisinden faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Süha AKÇİZ'e sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalar sırasında bana yardımcı olan FBB karakterizasyon laboratuarı personeline, Sevgin TÜRKELİ'ne, Met. Yük. Müh. Murat TELLİ'ye, Met. Yük. Müh. Tuncay TURUTOĞLU'na, Met. Yük. Müh. Vefa EZİRMİK'e ve Met. Yük. Müh. Erdem ARPAT'a teşekkür ederim.

Aşınma deneylerinde yardımlarından faydalandığım Met. Yük. Müh. Harun MİNDİVAN'a ve Dr. Erdem ATAR'a teşekkür ederim.

Taramalı Elektron Mikroskopu çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Hüseyin SEZER'e ve Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarda sağladıkları imkanlar ve destekten dolayı Tinkap Vakum Plazma Teknolojileri San. Tic. Ltd. Şti. ailesine, Kimya Yük. Müh. Bekir ÖGETÜRK'e, Fizik Yük. Müh. Kemal TOKMANOĞLU'na ve Met. Müh. Onur GÖZ'e teşekkürü borç bilirim.

Endüstriyel performans deneyleri sırasında çalışmalarıma yardımcı olan Tusaş TEI Motor San. A.Ş.'den Mak. Müh. Özgür YAMAN'a ve Müh. Selim SELER'e, Kent Gıda A.Ş.'ye ve Mak. Müh. Kerim LİAJE'ye, İka Kalıp San.'ye ve Sn. Atilla DERELİ'ye, Üçyıldız Silah Sanayi A.Ş.'ye, Revsan Revizyon Makina A.Ş.'ye, Oyak-Renault Otomobil Fab. A.Ş.'ye ve Sn. Abdullah YENTÜRK'e, Samet Kalıp A.Ş.'ye ve Sn. Arif ATLA'ya, Döktaş Dökümcülük San. A.Ş.'ye ve Mak. Müh. Gürkan MERKEN'e ve Böhler Sert Maden A.Ş.'ye içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek sağlayan değerli ağabeyim Yard. Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm öğrenim hayatım boyunca verdikleri destek için aileme sonsuz teşekkürü borç bilirim.

En kıymetli varlığım, sevgili eşim Seniz TÜRKÜZ'e sonsuz teşekkür ederim.

Şubat 2006 M. Cenk TÜRKÜZ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **vii**
TABLO LİSTESİ **viii**
ŞEKİL LİSTESİ **ix**
SEMBOL LİSTESİ **xviii**
ÖZET **xxi**
SUMMARY **xxiv**

1. GİRİŞ **1**

2. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (FBB) YÖNTEMLERİ **3**
2.1. FBB Prosesleri 4
2.1.1. Buharlaştırma 5
2.1.1.1. Rezistansla buharlaştırma 5
2.1.1.2. Elektron bombardımanıyla buharlaştırma 5
2.1.1.3. İndüksiyonla buharlaştırma 6
2.1.1.4. Katodik ark buharlaştırma 6
2.1.2. Sıçratma tekniği 8
2.2. FBB Yöntemleriyle Üretilen Çeşitli Kaplamalar 10
2.2 1. TiN (Titanyum nitrür) 10
2.2.2. (Ti, Al)N (Titanyum alüminyum nitrür) 11
2.2.3. CrN (Krom nitrür) 12
2.2.4. TiCN (Titanyum karbonitrür) 12
2.2.5. ZrN (Zirkonyum nitrür) 13

3. İNCE FİLMLERİN ÇEKİRDEKLENME VE BÜYÜME MEKANİZMALARI **14**
3.1. Adsorpsiyon (Yoğuşma) 15
3.2. Yüzey Difüzyonu 21
3.3. Çekirdeklenme 24
3.3.1. Çekirdek oluşumu 24
3.3.2. Çekirdeklenme kinetiği 25
3.3.3. Çekirdek büyümesi 26
3.3.4. Çekirdek büyüme modelleri 28
3.3.5. Yüzey enerjisinin etkisi 31
3.3.6. Çekirdeklenme yoğunluğu 33
3.4. Film Büyümesi 34
3.4.1. Yapısal zon modelleri 35

3.4.2. Film büyümesinin bilgisayar simülasyonları 38
3.5. Film Büyümesinin Geliştirilmesi 40
3.5.1. Taban malzeme yüzey yapısı 40
3.5.2. Geliş açısı 40
3.5.3. Biriktirme işlemi sırasında çekirdeklenmenin düzenlenmesi 40
3.5.4. Yüksek enerjili iyon bombardımanı 40
3.5.4.1. İyon bombardımanının film mikroyapısına ve tercihli yönlenmeye etkileri 42
3.5.5. Latis hataları ve boşluklar 43
3.5.6. Film yoğunluğu 43
3.5.7. Mikroyapı üzerinde taban malzemenin etkisi 43

4. SERT İNCE FİLMLERİN SERTLİK, ADHEZYON (YAPIŞMA) VE İÇ GERİLME ÖZELLİKLERİ 45
4.1. Sertlik 45
4.1.1. Giriş 45
4.1.2. Film sertliği 47
4.2. Filmin Kalıntı Gerilmesi 48
4.2.1. İç gerilmeye yol açan sebepler 56
4.2.1.1. Isıl gerilmeler 56
4.2.1.2. Büyüme gerilmeleri 57
4.2.2. Kalıntı gerilme ölçüm yöntemleri 58
4.3. Adhezyon (Yapışma) 59
4.3.1. Film-taban malzeme arayüzeyleri 62
4.3.2. Film adhezyonunu arttırma yöntemleri 64
4.3.2.1. Yüzey temizliği 64
4.3.2.2. Arayüzey yapısı 64
4.3.2.3. Kalıntı film gerilmesi 64
4.3.2.4. Film yapısı 65
4.3.2.5. Makropartiküller (Dropletler) 65
4.3.2.6. Taban malzeme yüzeyi 65
4.3.2.7. İyon bombardımanı ve iyon kaplama 65

5. ÇEŞİTLİ BİAS VOLTAJ MODLARI 66
5.1. D.C. Bias Voltaj Modu 66
5.2. Pulse Bias Voltaj Modu 68
5.2.1. Ünipolar pulse bias voltaj modu 68
5.2.2. Simetrik bipolar pulse bias voltaj modu 69
5.2.3. Asimetrik bipolar pulse bias voltaj modu 69
5.2.4. Pulse bias voltaj modunun kaplama prosesi üzerine etkileri 70

6. ZİRKONYUM NİTRÜR (ZrN) KAPLAMALAR **77**
6.1. Zirkonyum Metali 77
6.2. Zirkonyum Nitrür (ZrN) 78
6.2.1. ZrN bağ yapısı ve mekanik özellikleri 78
6.2.2. ZrN film yapısı 87
6.2.3. ZrN morfolojisi 88

7. SÜRTÜNME VE AŞINMA **94**
7.1. Giriş 94
7.2. Hasar Mekanizmaları 95
7.3. Sürtünme 96
7.4. Aşınma 98
7.4.1. Adhesif aşınma 98
7.4.2. Abrazif aşınma 99
7.4.3. Korozif aşınma 100
7.4.4. Yüzey yorulması 100

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **101**
8.1. Taban Malzeme 101
8.2. FBB Kaplama İşlemi 102
8.2.1. Yüzey temizliği 103
8.2.2. Kaplamaların üretimi 103
8.3. Kaplanmış Numunelerin Karakterizasyon Deneyleri 106
8.3.1. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri 106
8.3.2. Kaplama kalınlığı ölçümleri 106
8.3.3. Kaplama sertliği ölçümleri 107
8.3.4. Kaplama adhezyonu ölçümleri 109
8.3.4.1. Çizik deneyi 109
8.3.4.2. Rockwell-C deneyi 112
8.3.5. Film yüzeyi elektrik direncinin ölçümü 113
8.3.6. Kaplama faz analizleri, büyüme düzlemlerinin ve iç gerilmelerin belirlenmesi 114
8.3.7. Tane boyutunun belirlenmesi 115
8.3.8. Kırık yüzey kesit incelemeleri, kaplama büyüme yapılarının belirlenmesi 115
8.3.9. Kaplama elementel bileşim analizleri 115
8.3.10. Aşınma deneyleri 115

9. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ **119**
9.1. Gaz Basıncı Tayini 119
9.2. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Sonuçları 122
9.3. Kaplama Sertliği Ölçüm Sonuçları 126
9.4. Adhezyon (Yapışma) Ölçüm Sonuçları 133

9.4.1. Rockwell-C deney sonuçları 133
9.4.2. Çizik deneyi sonuçları 135
9.5. Yüzey Elektrik Direnci Ölçüm Sonuçları 141
9.6. Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları 145
9.7. Kimyasal Bileşim Analizleri 148
9.8. XRD Analiz Sonuçları 151
9.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları 155
9.10. Tane Boyutu Ölçümleri 161
9.11. İç Gerilme Ölçümleri 165
9.12. Sürtünme Katsayısı Ölçümleri 168
9.13. Aşınma Deneyi Sonuçları 172
9.14. Endüstriyel Performans Deneyleri 181
9.14.1. Tusaş TEI Motor San. ve Tic. A.Ş 181
9.14.2. Kent Gıda San. ve Tic. A.Ş 182
9.14.3. İka Kalıp Ltd. Şti. 182
9.14.4. Üçyıldız Silah San. ve Tic. A.Ş. 182
9.14.5. Oyak-Renault Otomobil Fabrikaları A.Ş. 182
9.14.6. Revizyon Makina Ltd. Şti. 183
9.14.7. Böhler Sert Maden A.Ş. 183
9.14.8. Döktaş Dökümcülük San. ve Tic. A.Ş. 183
9.14.9. Samet Kalıp A.Ş. 183
9.15. TiN, CrN ve ZrN Kaplamaların Bazı Temel Mekanik Özelliklerinin ve Aşınma Davranışlarının Karşılaştırılması 183
9.15.1. Yüzey yapısı 183
9.15.2. Kaplama sertliği 184
9.15.3. Adhezyon 185
9.15.4. Sürtünme katsayısı 186
9.15.5. Aşınma direnci 186

10. GENEL SONUÇLAR 189

KAYNAKLAR 193

EKLER 203

ÖZGEÇMİŞ 264

KISALTMALAR

FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapour Deposition)
ZrN	: Zirkonyum Nitrür
CrN	: Krom Nitrür
TiN	: Titanyum Nitrür
HSS	: Yüksek Hız Çeliği (High Speed Steel)
d.c.	: Doğru Akım (Direct Current)
ü.p.	: Ünipolar (Tek Kutuplu) Pulse Bias Voltajı
a.b.p.	: Asimetrik Bipolar (Çift Kutuplu) Pulse Bias Voltajı
Pulse	: Frekansa Bağlı Dönüşümlü Voltaj
Bias	: Hızlandırma Voltajı
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
B1-NaCl	: Yemek Tuzu Kristal Yapısı
SPH	: Sıkı Paket Hekzagonal
TiC	: Titanyum Karbür
Adhezyon	: Kaplamanın Taban Malzemeye Yapışma Mukavemeti
DLC	: Elmas Benzeri Karbon (Diamond Like Carbon)
N/Zr	: ZrN Film Yapısındaki Azot/Zirkonyum Atomik Oranı
Zr_3N_4	: Azotça Zengin Stokiyometri-Üstü Zirkonyum Nitrür
İHE	: İstif Hatası Enerjisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)
XRD	: X-Işını Difraksiyonu (X-Ray Diffraction)
JCPDS	: Standart X-Işını Difraksiyon Paternleri
FWHM	: Difraksiyon Pikinin Yarı Yüksekliğinin Genişliği
EDS	: Enerji Yayınım Spektrometresi (Energy Dispersive Spectrometry)
Al_2O_3	: Alüminyum Oksit (Alümina)
T_s	: Taban Malzeme Sıcaklığı
T_m	: Kaplama Malzemesinin Ergime Sıcaklığı

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 3.1	Çeşitli kafes sistemleri için düşük yüzey enerji düzlemleri	32
Tablo 6.1	Zirkonyum, titanyum ve kromun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	80
Tablo 6.2	Zirkonyum, titanyum ve krom için çeşitli termodinamik değerler	84
Tablo 8.1	DIN 1.3343 yüksek hız çeliğinin elementel bileşimi	101
Tablo 8.2	Katot metalinin elementel bileşimi	103
Tablo 8.3	Tüm deneylerde kullanılan sabit kaplama parametreleri	104
Tablo 8.4	Deneylerde kullanılan değişken kaplama parametreleri ve numune kod numaraları	105
Tablo 9.1	Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların mekanik özellikleri	119
Tablo 9.2	ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin yüzey pürüzlülükleri	122
Tablo 9.3	ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin kaplama sertlikleri ve kaplama elastisite modülleri	126
Tablo 9.4	ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin elastik toparlanma (plastik deformasyon direnci) değerleri	131
Tablo 9.5	ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin Lc1 ve Lc2 kritik yükleri	135
Tablo 9.6	ZrN kaplı borosilikon wafer plakaların yüzey elektrik dirençleri	142
Tablo 9.7	ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin kaplama kalınlıkları	145
Tablo 9.8	ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin elementel bileşimleri	148
Tablo 9.9	ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin tane boyutları	161
Tablo 9.10	-200 volt bias voltajında üç farklı bias modunda üretilen kaplamaların iç gerilme değerleri	166
Tablo 9.11	ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin sürtünme katsayıları	168
Tablo 9.12	ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin aşınma izlerine ait değerler	173
Tablo 9.13	ZrN kaplı DIN 1.3343 numuneler ve Al_2O_3 aşındırıcı bilyalar için hesaplanan aşınma hızları	174
Tablo 9.14	TiN, CrN ve ZrN kaplamalara ait sertlik değerleri	184
Tablo 9.15	TiN, CrN ve ZrN kaplamalara ait aşınma hızları	187

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	Çeşitli kaplama yöntemleri…….	3
Şekil 2.2	FBB yöntemleri…….....	5
Şekil 2.3	Katodik ark FBB sistemi……	7
Şekil 2.4	Katot üzerinde elektrik arkı oluşumunun ve katot buharlaşmasının bilgisayar simülasyonu…….....	8
Şekil 2.5	Sıçratma FBB sistemi…….....	9
Şekil 2.6	Sıçratma mekanizması…….....	10
Şekil 3.1	Buharlaşma ve yoğuşma için potansiyel enerji diyagramı.....	16
Şekil 3.2	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun mesafeye ve atomlar arası etkileşim potansiyeline bağlı değişimi.....….....	17
Şekil 3.3	Enerjiye bağlı tipik adsorpsiyon modeli…….....	18
Şekil 3.4	Adsorpsiyonun taban malzeme sıcaklığıyla değişimi ve işlem platosu…….....	20
Şekil 3.5	Potansiyel enerji ve yüzeydeki konuma bağlı yüzey difüzyonu….....	22
Şekil 3.6	Klasik çekirdeklenme davranışı…….....	26
Şekil 3.7	Çekirdeklenme türleri…….....	27
Şekil 3.8	Çekirdek büyüme modelleri…….....	29
Şekil 3.9	Tabaka büyümesinin çekirdeklenme ve büyüme simülasyonu….....	31
Şekil 3.10	Yüzey enerji oranına ve latis uyumuna bağlı film büyüme rejimleri…….	35
Şekil 3.11	Movchan ve Demchishin'in yapısal zon modeli.....	36
Şekil 3.12	Çeşitli zon yapılarının kesit görünümleri.....	37
Şekil 3.13	İyon bombardımanının ve sıcaklığın zon yapılarına etkisi....	38
Şekil 3.14	Taban malzeme sıcaklığının film büyümesine etkisi.....	39
Şekil 3.15	İyon enerjisi artışının film büyümesine etkisi.....	39
Şekil 3.16	İyon bombardımanı sırasında, taban malzeme yüzeyinde gerçekleşen mekanizmalar.....	41
Şekil 4.1	Sertlik ve bağ enerjisi arasındaki ilişki.....	46
Şekil 4.2	Basma iç gerilmesinin yol açtığı hasar.....	49
Şekil 4.3	Çekme iç gerilmesinin yol açtığı hasar.....	49
Şekil 4.4	Film iç gerilmesinin yüzeye gelen adatomların kinetik enerjisine bağlı değişimi.....	51
Şekil 4.5	Paslanmaz çelik üzerine biriktirilen TiN kaplamalardaki iç gerilmenin taban malzeme bias voltajına bağlı değişimi.....	52
Şekil 4.6	Taban malzeme sıcaklığına bağlı olarak, büyüme iç gerilmelerinin, ısıl iç gerilmelerin ve toplam iç gerilmenin değişimi.....	53

Şekil 4.7	Kaplama ve taban malzemedeki gerilme dağılımı.....	53
Şekil 4.8	Kaplamalı taban malzeme dış bir kuvvete maruz kaldığında meydana gelen tipik bir Gerilme-Birim şekil değiştirme dağılımı.....	54
Şekil 4.9	Gümüş-Lityum ince filmlerde a) çekme gerilmesinin ve b) basma gerilmesinin yol açtığı hasar görüntüleri.....	55
Şekil 4.10	HSS taban malzeme üzerinde farklı fazlar üzerinde TiN kaplamanın büyüme yapıları: a) Martenzitik çelik ve $(Mo,W)_6C$ karbür fazları üzerindeki ince taneli çok kristal büyümesi, b) VC karbür fazı üzerinde eş eksenli büyüme...	62
Şekil 4.11	Film ve taban malzeme arasındaki farklı arayüzey tabakaları: (1) Keskin arayüzey, (2) Bileşik arayüzey, (3) Difüzyon arayüzey, (4) Mekanik arayüzey.....	63
Şekil 5.1	d.c. bias voltajının uygulanma biçimi.....	66
Şekil 5.2	Ünipolar pulse bias voltajının uygulanma biçimi.....	69
Şekil 5.3	Simetrik bipolar pulse bias voltajının uygulanma biçimi.....	69
Şekil 5.4	Asimetrik bipolar pulse bias voltajının uygulanma biçimi....	69
Şekil 5.5	d.c. ve pulse bias voltajlarında FBB kaplama sırasında taban malzeme yüzeyindeki iyon etkileşimleri.....	72
Şekil 5.6	Momentum ve enerji transferi etkilerine bağlı iç gerilme değişimi.....	73
Şekil 6.1	Zirkonyum-Azot faz denge diyagramı.....	87
Şekil 6.2	ZrN kristal yapısı.....	89
Şekil 7.1	Çeşitli takım malzemelerinin ortalama eğme mukavemeti değerleri.....	95
Şekil 7.2	Çeşitli takım malzemelerinin ortalama sertlik değerleri.....	95
Şekil 7.3	Hasar mekanizmaları.....	96
Şekil 7.4	Statik ve kinetik sürtünme katsayıları.....	97
Şekil 7.5	Metal yüzeyindeki pürüzlerin birbirine teması.....	97
Şekil 7.6	Adhesif aşınma.....	99
Şekil 7.7	Abrazif aşınma.....	100
Şekil 8.1	DIN 1.3343 taban malzemenin mikroyapısı.....	102
Şekil 8.2	Bilya ile krater açma yöntemi.....	107
Şekil 8.3	Mikrosertlik ölçümünde batıcı ucun kaplama içine girerken neden olduğu enerji birikimi.....	109
Şekil 8.4	Çizik deney cihazı.....	110
Şekil 8.5	Çizik deneyi sırasında normal kuvvetin fonksiyonu olarak sürtünme katsayısının değişimi.....	110
Şekil 8.6	Çizik deneyi sırasında akustik emisyon sinyallerinin uygulanan yüke bağlı değişimi.....	111
Şekil 8.7	Çizik testinde kaplamada oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi.....	112
Şekil 8.8	Rockwell-C indentasyon testinde kaplama yüzeyinde oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi.....	113
Şekil 8.9	4 nokta probe cihazının şematik görünümü.....	114
Şekil 8.10	Bilya aşınma hacminin belirlenmesinde kullanılan terimlerin şematik gösterimi.....	116
Şekil 8.11	Kaplamalı disk numunenin aşınma hacmini hesaplamada kullanılan terimlerin şematik gösterimi.....	117

Şekil 9.1 Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların kaplama sertliklerinin değişimi..... 120
Şekil 9.2 Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların kaplama kalınlıklarının değişimi..... 120
Şekil 9.3 Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların Lc1 ve Lc2 kritik yüklerinin değişimi..... 121
Şekil 9.4 Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerinin değişimi..... 123
Şekil 9.5 Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün (Rz) değişimi..... 123
Şekil 9.6 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı yüzey pürüzlülük değerlerinin değişimi..... 124
Şekil 9.7 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı yüzey pürüzlülüğünün değişimi..... 124
Şekil 9.8 -200 volt bias voltajında çeşitli bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların optik mikroskopta x40 büyütmedeki görüntüleri..... 125
Şekil 9.9 Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı kaplama sertliğinin değişimi..... 127
Şekil 9.10 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı kaplama sertliğinin değişimi..... 127
Şekil 9.11 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında pozitif voltaja (Vref+) bağlı kaplama sertliğinin değişimi..... 128
Şekil 9.12 -200 volt bias voltajında çeşitli bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların sertliklerinin değişimi..... 128
Şekil 9.13 Çeşitli bias voltaj modlarında, bias voltajına bağlı elastik toparlanmanın değişimi..... 131
Şekil 9.14 -200 volt asimetrik pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı elastik toparlanmanın değişimi..... 132
Şekil 9.15 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaja (Vref+) bağlı elastik toparlanmanın değişimi..... 132
Şekil 9.16 -200 volt bias voltajında d.c., ünipolar ve asimetrik bipolar pulse voltaj modunda üretilen kaplamaların Rockwell-C izlerinin x140 büyütmede optik mikroskop görüntüleri (abp ve üp için frekans 50 kHz, Vref+: +15 volt)..... 134
Şekil 9.17 Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı kritik yük (Lc1) değerinin değişimi..... 136
Şekil 9.18 Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı kritik yük (Lc2) değerinin değişimi..... 136
Şekil 9.19 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 V. pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı Lc1 kritik yükünün değişimi..... 137

Şekil 9.20 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 V. pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı Lc2 kritik yükünün değişimi..... 137
Şekil 9.21 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı Lc1 kritik yükünün değişimi..... 139
Şekil 9.22 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı Lc2 kritik yükünün değişimi..... 139
Şekil 9.23 -200 volt bias voltajında ve farklı bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların Lc1 ve Lc2 kritik yüklerinin değişimi..... 140
Şekil 9.24 -200 volt bias voltajında d.c., ünipolar ve asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda üretilen kaplamaların akustik emisyon ve sürtünme kuvveti grafikleri ve çizik izlerinin optik mikroskop görüntüleri..... 140
Şekil 9.25 Çeşitli bias voltaj modlarında, bias voltajına bağlı olarak yüzey elektrik direncinin değişimi..... 142
Şekil 9.26 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 V. pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı yüzey elektrik direncinin değişimi..... 143
Şekil 9.27 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı yüzey elektrik direncinin değişimi..... 143
Şekil 9.28 Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı kaplama kalınlığının değişimi..... 146
Şekil 9.29 -200 volt asimetrik pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı kaplama kalınlığının değişimi..... 146
Şekil 9.30 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı kaplama kalınlığının değişimi..... 147
Şekil 9.31 Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı olarak kaplama yapısındaki azot yüzdesinin değişimi..... 149
Şekil 9.32 -200 volt asimetrik pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı olarak kaplama yapısındaki azot yüzdesinin değişimi..... 149
Şekil 9.33 -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı olarak kaplama yapısındaki azot yüzdesinin değişimi..... 150
Şekil 9.34 Çeşitli d.c. bias voltajlarında büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi..... 151
Şekil 9.35 Çeşitli ünipolar pulse bias voltajlarında büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi..... 151
Şekil 9.36 Çeşitli asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi..... 152
Şekil 9.37 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi..... 152

Şekil 9.38 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaja (Vref+) bağlı büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi..... 153
Şekil 9.39 -200 volt bias voltajında d.c., ünipolar ve asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda üretilen x-ışını difraksiyon pikleri..... 154
Şekil 9.40 Farklı d.c. bias voltajlarında yapılan kaplamaların x20.000 ve x40.000 büyütmede görünümleri..... 155
Şekil 9.41 Farklı ünipolar pulse bias voltajlarında yapılan kaplamaların x20.000 ve x40.000 büyütmede görünümleri..... 156
Şekil 9.42 Farklı asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında yapılan kaplamaların x20.000 ve x40.000 büyütmede görünümleri..... 157
Şekil 9.43 -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve Vref+ = +15 volt pozitif voltaj değişiminde, çeşitli pulse frekanslarında yapılan kaplamaların x20.000 ve x40.000 büyütmede görünümleri..... 159
Şekil 9.44 -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj değişim değerlerinde yapılan kaplamaların x20.000 ve x40.000 büyütmede görünümleri..... 160
Şekil 9.45 Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı tane boyutu değişimi..... 162
Şekil 9.46 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı tane boyutunun değişimi..... 162
Şekil 9.47 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı tane boyutu değişimi..... 163
Şekil 9.48 Tane boyutunun kaplama sertliğine etkisi..... 164
Şekil 9.49 Tane boyutunun kaplama adhezyonuna (Lc1 ve Lc2) etkisi..... 164
Şekil 9.50 Tane boyutunun yüzey elektrik direncine etkisi..... 165
Şekil 9.51 -200 volt bias voltajında, üç farklı bias modunda üretilen kaplamaların d-sin$^2\psi$ eğrileri..... 166
Şekil 9.52 -200 volt bias voltajında, üç farklı bias modunda yapılan kaplamaların iç gerilmeleri..... 167
Şekil 9.53 Çeşitli d.c. bias voltajlarında kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi..... 169
Şekil 9.54 Çeşitli ünipolar pulse bias voltajlarında kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi (frekans 50 kHz)..... 169
Şekil 9.55 Çeşitli asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi..... 170
Şekil 9.56 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj (Vref+) değerinde, çeşitli pulse frekanslarında kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi..... 170

Şekil 9.57 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj (Vref+) değerlerinde kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi..... 171
Şekil 9.58 -200 volt bias voltajında, çeşitli bias modlarında üretilen kaplamaların sürtünme katsayıları..... 172
Şekil 9.59 Çeşitli bias voltaj modlarında, bias voltajına bağlı olarak ZrN kaplı numunelerin aşınma hızlarının değişimi..... 174
Şekil 9.60 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı aşınma hızlarının değişimi..... 175
Şekil 9.61 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı aşınma hızlarının değişimi..... 175
Şekil 9.62 Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı, Al_2O_3 bilya aşınma hızlarının değişimi..... 176
Şekil 9.63 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı Al_2O_3 bilya aşınma hızlarının değişimi..... 176
Şekil 9.64 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı Al_2O_3 bilya aşınma hızlarının değişimi..... 177
Şekil 9.65 -200 volt bias voltajında, d.c., ünipolar ve asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda üretilen kaplamaların aşınma izlerinin optik mikroskop fotoğrafları..... 178
Şekil 9.66 -200 volt bias voltajında çeşitli bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların aşınma hızlarının değişimi..... 179
Şekil 9.67 Kaplama sertliğinin kaplama aşınma hızına etkisi..... 179
Şekil 9.68 Kaplama adhezyonunun (Lc1 kritik yükü) kaplama aşınma hızına etkisi..... 180
Şekil 9.69 Kaplama yüzey elektrik direncinin kaplama aşınma hızına etkisi..... 180
Şekil 9.70 Kaplama tane boyutuna bağlı kaplama aşınma hızının değişimi..... 180
Şekil 9.71 TiN, CrN ve ZrN kaplamaların optik mikroskop yüzey görünümleri..... 184
Şekil 9.72 TiN, CrN, d.c. ZrN ve a.b.p. ZrN kaplamaların akustik emisyon ve sürtünme kuvveti grafikleri ve çizik izlerinin optik mikroskop görüntüleri..... 185
Şekil 9.73 TiN, CrN, d.c. ZrN ve a.b.p. ZrN kaplamaların aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri..... 187
Şekil A.1 d.c. bias voltajlarında üretilen kaplamaların yüzey profilleri..... 203
Şekil A.2 Ünipolar pulse bias voltajlarında üretilen kaplamaların yüzey profilleri..... 204
Şekil A.3 Asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında üretilen kaplamaların yüzey profilleri..... 205
Şekil A.4 -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj (Vref+) değerinde, çeşitli pulse frekanslarında üretilen kaplamaların yüzey profilleri..... 207

Şekil A.5 -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj değerlerinde üretilen kaplamaların yüzey profilleri..... 208
Şekil B.1 d.c. bias voltaj modunda çeşitli bias voltajlarında yapılan kaplamaların Rockwell-C izleri..... 209
Şekil B.2 Ünipolar pulse bias voltaj modunda çeşitli bias voltajlarında yapılan kaplamaların Rockwell-C izleri..... 210
Şekil B.3 Asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda çeşitli bias voltajlarında yapılan kaplamaların Rockwell-C izleri..... 211
Şekil B.4 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda ve +15 volt pozitif voltaj değerinde çeşitli pulse frekanslarında yapılan kaplamaların Rockwell-C izleri..... 212
Şekil B.5 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj (Vref+) değerlerinde yapılan kaplamaların Rockwell-C izleri..... 213
Şekil C.1 -100 volt d.c. bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 214
Şekil C.2 -200 volt d.c. bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 215
Şekil C.3 -400 volt d.c. bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 216
Şekil C.4 -100 volt ünipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 217
Şekil C.5 -200 volt ünipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 218
Şekil C.6 -400 volt ünipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 219
Şekil C.7 -100 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 220
Şekil C.8 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 221
Şekil C.9 -400 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 222
Şekil C.10 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 10 kHz pulse frekansında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 223
Şekil C.11 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 20 kHz pulse frekansında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 224
Şekil C.12 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 30 kHz pulse frekansında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 225
Şekil C.13 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 40 kHz pulse frekansında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 226
Şekil C.14 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 227

Şekil C.15 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +0 volt pozitif voltajda (ünipolar modda) yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 228
Şekil C.16 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltajda yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 229
Şekil C.17 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +30 volt pozitif voltajda yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 230
Şekil C.18 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +45 volt pozitif voltajda yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi..... 231
Şekil D.1 Çeşitli bias modlarında ve voltajlarında üretilen ZrN kaplamaların calotest iz fotoğrafları..... 232
Şekil D.2 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias modunda ve +15 volt pozitif voltaj (Vref+) değerinde, çeşitli pulse frekanslarında üretilen ZrN kaplamaların calotest izlerinin optik mikroskop fotoğrafları..... 233
Şekil D.3 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias modunda ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj (Vref+) değerlerinde üretilen ZrN kaplamaların calotest izlerinin optik mikroskop fotoğrafları..... 233
Şekil E.1 Farklı d.c. bias voltajlarında yapılan kaplamaların XRD piklerinin görünümleri..... 234
Şekil E.2 Farklı ünipolar pulse bias voltajlarında yapılan kaplamaların XRD piklerinin görünümleri..... 235
Şekil E.3 Farklı asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında yapılan kaplamaların XRD piklerinin görünümleri..... 237
Şekil E.4 -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve Vref+ = +15 volt pozitif voltaj değişiminde, çeşitli pulse frekanslarında yapılan kaplamaların XRD piklerinin görünümleri..... 238
Şekil E.5 -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj değişim değerlerinde yapılan kaplamaların XRD piklerinin görünümleri..... 239
Şekil F.1 d.c. bias voltajlarında kaplama sürtünme katsayıları..... 240
Şekil F.2 Çeşitli ünipolar pulse bias voltajlarında kaplama sürtünme katsayıları..... 241
Şekil F.3 Çeşitli asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında kaplama sürtünme katsayıları..... 242
Şekil F.4 -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj (Vref+) değerinde, çeşitli pulse frekanslarında kaplama sürtünme katsayıları..... 244
Şekil F.5 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında çeşitli pozitif voltaj değerlerinde kaplama sürtünme katsayıları..... 245
Şekil G.1 d.c. bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma iz profilleri..... 246

Şekil G.2 Ünipolar pulse bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma iz profilleri..... 247
Şekil G.3 Asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma iz profilleri..... 248
Şekil G.4 -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj (Vref+) değerinde, çeşitli pulse frekanslarında kaplama üzerindeki aşınma iz profilleri..... 250
Şekil G.5 -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında ve 50 kHz pulse frekansında çeşitli pozitif voltaj değerlerinde kaplama üzerindeki aşınma iz profilleri..... 251
Şekil H.1 Çeşitli d.c. bias voltajları için aşındırıcı bilya üzerindeki aşınma izleri izleri..... 252
Şekil H.2 Çeşitli ünipolar pulse bias voltajları için aşındırıcı bilya üzerindeki aşınma izleri..... 253
Şekil H.3 Çeşitli asimetrik bipolar pulse bias voltajları için aşındırıcı bilya üzerindeki aşınma izleri..... 254
Şekil H.4 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında çeşitli pulse frekansları için aşındırıcı bilya üzerindeki aşınma izleri..... 256
Şekil H.5 -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında çeşitli pozitif voltaj (Vref+) değerleri için aşındırıcı bilya üzerindeki aşınma izleri..... 257
Şekil I.1 Çeşitli d.c. bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma izleri..... 258
Şekil I.2 Çeşitli ünipolar pulse bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma izleri..... 259
Şekil I.3 Çeşitli asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma izleri..... 260
Şekil I.4 -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında çeşitli pulse frekanslarında kaplamadaki aşınma izleri..... 262
Şekil I.5 -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında ve 50 kHz pulse frekansında çeşitli pozitif voltaj değerlerinde kaplamadaki aşınma izleri..... 263

SEMBOL LİSTESİ

V : Volt
kV : Kilovolt
A : Amper
N : Newton
Ep : Potansiyel enerji
$\Delta_f H$: Dönüşüm ısısı
Ea : Aktivasyon enerjisi
Rr : Kimyasal adsorpsiyon hızı
Ji : Moleküler çarpma akımı
Kr : Reaksiyon sabiti
kd : Geri buharlaşma sabiti
α : Malzeme sabiti
Er : Reaksiyon enerjisi
Ed : Geri buharlaşma enerjisi
Ts : Taban malzeme yüzey sıcaklığı
Zv : Titreşim enerjisi
h : Boltzman sabiti
v : Frekans
T : Sıcaklık
ΔG : Serbest enerji değişimi
r* : Kritik çekirdek yarıçapı
γ_f : Film yüzey enerjisi
V_{mc} : Molar hacim
P : Buhar basıncı
P_v : Buhar doyma basıncı
Ea : Taban malzemeye adsorpsiyon enerjisi
Ea' : Biriktirilen atomların üst katmanındaki adsorpsiyon enerjisi
E_2 : Adsorbe olan iki atom arasındaki bağ enerjisi
R : Çarpma hızı
N_0 : Taban malzeme yüzeyindeki muhtemel bölge sayısı
D : Yüzey difüzyon katsayısı
γ : Yüzey enerjisi
γ_s : Taban malzeme yüzey enerjisi
γ_i : Ara yüzey enerjisi
γ_f : Film serbest yüzey enerjisi
eV : Elektron volt
H : Film sertliği
H_0 : İç sertlik
d : Tane boyutu
µm : Mikron
Pa : Pascal
GPa : Gigapascal

ψ : X-ışını geliş açısı
$\sigma_{f(T)}$: Isıl iç gerilme
α_s : Taban malzemenin ısıl genleşme katsayısı
α_f : Filmin ısıl genleşme katsayısı
ΔT : Kaplama sıcaklığı ve oda sıcaklığı arasındaki fark
υ_f : Filmin poisson oranı
σ_b : Büyüme gerilmesi
ΔV : Filmdeki hata yoğunluğunun meydana getirdiği hacimsel değişim
E_f : Filmin elastisite modülü
W_{AB} : İki malzemeyi birbirinden ayırmak için gerekli kuvvet veya iş
Lc : Kritik normal yük
Lc_1 : Filmde çatlak oluşumuna yol açan kritik yük
Lc_2 : Filmin kalkmasına yol açan kritik yük
Peq : Denge buhar basıncı
$P°$: Standart basınç
$\Delta_{vap}S°_A$: Standart buharlaşma entropisi
$\Delta_{vap}H°_A$: Standart buharlaşma entalpisi
R : Molar gaz sabiti
Z : Taban malzemenin birim alanına saniyede çarpan iyon sayısı
m : Atom kütlesi
J_Ω : İyon şiddeti
δa : Hedef metal yüzey alanı
θ : İyonun hedef metal yüzeyinden çıkış açısı
Ji : Taban malzeme üzerindeki iyon akımı
β : İyonun taban malzemeye geliş açısı
R : Taban malzeme ve hedef metal arası mesafe
$T_{(sub)}$: Kaplama işlemi sırasında taban malzeme sıcaklığı
$Z_{eq(Tsub)}$: Belli bir taban malzeme sıcaklığında geri buharlaşan atom sayısı
J_c : Taban malzeme yüzeyindeki adsorpsiyon akımı
αc : Yoğuşma katsayısı
$\Delta_{evap}G°$: Buhar fazından yoğuşma ve adsorpsiyon için serbest enerji değişimi
Ω : Ohm (direnç birimi)
^oA : Angstron
F_S : Kaymaya sebep olan sürtünme kuvveti
F_N : Normal kuvvet
μ_S : Statik sürtünme katsayısı
F_K : Kayma başladıktan sonraki sürtünme kuvveti
μ_K : Kinetik sürtünme katsayısı
τ_a : Kayma akma gerilmesi
a : Temas alanı
Ra : Aritmetik ortalama yüzey pürüzlülüğü
Rz : Ortalama derinlik yüzey pürüzlülüğü
VB : Ölçüm aralığı
LT : Ölçüm mesafesi
D : Bilya çapı
E : Elastisite modülü
ν : Poisson oranı
HRC : Rockwell C sertliği
HV : Vickers sertliği
V_B : Bilyadaki aşınma hacmi

d	: Bilya aşınma çapı
r	: Bilya yarıçapı
h	: Bilya aşınma yüksekliği
V_S	: Kaplama numunesindeki aşınma hacmi
b	: Kaplama numunesindeki aşınma izi genişliği
θ	: Radyan cinsinden aşınma iz parçasının açısı
t	: Aşınma izinin uzunluğu
V	: Bilya veya kaplama numunesi için hesaplanan aşınma hacmi
L_N	: Normal yük
S	: Kayma mesafesi
Vref+	: Bipolar pulse bias voltajında pozitif voltaj değeri
f	: Pulse frekansı
kHz	: Kilohertz
E*	: Modifiye edilmiş elastisite modülü
We	: Elastik toparlanma (plastik deformasyon direnci)
Ω/□	: Ohm/kare (boyutsuz yüzey direnç değeri)
σ_φ	: Filmin iç gerilmesi

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE YAPILAN ZİRKONYUM NİTRÜR İNCE FİLM KAPLAMANIN KAPLAMA PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ VE OPTİMİZASYONU

ÖZET

Zirkonyum nitrür (ZrN) kaplamalar endüstriyel alanda yaygın uygulaması olan diğer fiziksel buhar biriktirme (FBB) kaplamalar ile kıyaslandığında, çok düşük sürtünme katsayısına sahip olmakla birlikte, görece düşük sertliği ve kötü adhezyon (yapışma) mukavemeti sebebiyle yaygın uygulama alanına sahip değildir. Genel kullanım alanı sadece demir dışı yumuşak metal ve alaşımların (alüminyum, bakır, bronz, prinç vb.), iyi soğutmalı ortamlarda kesilmesi ve talaşlı şekillendirilmesi prosesleriyle kısıtlıdır.

Bir malzemenin sürtünme katsayısı yüzey pürüzlülüğüne, ortam sıcaklığına ve yağlama rejimine bağlı değişkenlik göstermekle beraber, simülasyon koşulları sabitlendiğinde, her malzeme yüzeyi için karakteristik bir farklılık gösteren bir fiziksel özelliktir. ZrN'in polisajlı yüzeyinin, oda sıcaklığında ve yağlamasız ortamda alümina (Al_2O_3) bilyaya karşı sahip olduğu göreceli düşük (μ=0,40) sürtünme katsayısı, talaşlı ve talaşsız imalat proseslerinde, kullanılan kesici takım veya kalıp parçalarının ZrN kaplanması halinde normal olarak takım veya kalıbın adhesif (sıvamalı) aşınma dayanımını arttırmakta, yığıntı köşesi oluşumunu ve takım veya kalıp yüzeyinde sarma ve sıvanma sonucu yüzey kaybı oluşumunu önemli oranda azaltmaktadır. Böylelikle, özellikle adhesif aşınmanın baskın olduğu işlemlerde ZrN kaplamalar aşınma dayanımını yüksek oranda arttırma özelliğine sahiptir. Ayrıca ZrN kaplamaların yüzey pürüzlülüğü ve yüzeydeki makropartikül (droplet) miktarı, endüstride yaygın olarak kullanılan titanyum nitrür (TiN) ve krom nitrür (CrN) kaplamalardan çok daha düşüktür. Bu da sürtünmeyi önemli oranda azaltıcı bir etkendir.

Ancak ZrN'in sahip olduğu görece düşük sertlik ve düşük adhezyon mukavemeti sebebiyle, istenen yüzey sürtünme özelliklerine sahip olmasına rağmen, kullanımı ancak demir dışı yumuşak metal ve alaşımların düşük kesme kuvvetlerinde işlenmesiyle kısıtlıdır.

Bir takım özel üretim proseslerinin kullanımıyla, ZrN'in sürtünme katsayısı arttırılmaksızın, kaplama sertliği ve adhezyon mukavemeti arttırılabilirse, ZrN kaplamalara yeni kullanım alanları oluşturmak mümkün olabilecektir.

Sanayide özellikle yaygın kullanım alanına sahip 2 tür kaplamanın (Krom nitrür ve Titanyum Nitrür) fiziksel ve mekanik özellikleri incelendiğinde, her ikisinin de yüksek adhezyon mukavemetine sahip olmakla beraber; TiN kaplamada yüksek sertlik (3100 HV) ve alümina bilyaya karşı yüksek sürtünme katsayısı (μ=0,65); CrN kaplamada ise görece düşük sertlik (2400 HV) ve alümina bilyaya karşı görece düşük sürtünme katsayısı (μ=0,40-0,45) gözlenmektedir. Bu nedenle, düşük sürtünme katsayısı sebebiyle CrN kaplamalar sıvama-derin çekme kalıpları, plastik ve metal enjeksiyon kalıpları, alüminyum ve paslanmaz çelik talaşlı işleme takımları gibi

adhesif aşınmanın temel aşınma mekanizması olduğu uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. TiN kaplamalar ise yüksek sertliği sebebiyle; kesme kalıpları ve zımbaları, dişli üretici çakılar, torna plaketleri ve demir-çelik parça işleyen tüm talaşlı imalat kesici takımları gibi abrazif aşınma mekanizmalarının etkin olduğu uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak genel olarak bir takım veya kalıp yüzeyinin aşınması tek bir aşınma mekanizmasına bağlı gerçekleşmemektedir. Aşınma kombine olarak gerçekleşen bir olaydır ve toplam aşınmada, tüm aşınma mekanizmalarının az veya çok katkısı mevcuttur. Dolayısıyla, bir şekil verme kalıbı yüzeyine uygulanan CrN kaplama, düşük sertliği sebebiyle abrazif aşınma etkilerine; bir talaş kaldırma kesici takımı yüzeyine uygulanan TiN kaplama da yüksek sürtünme katsayısı sebebiyle adhesif aşınma etkilerine nispeten dayanıksızdır.

Özetle, eğer hem yüksek sertliğe ve adhezyon mukavemetine, hem de düşük sürtünme katsayısına sahip bir kaplama üretilebilirse; yani hem TiN hem de CrN kaplamanın tüm olumlu özellikleri tek bir kaplamada toplanabilirse; son derece geniş kullanım alanına sahip ve hem adhesif hem de abrazif aşınmaya karşı yüksek oranda dayanıklılığa sahip ideal bir kaplama elde edilebilir ve bu kaplama ile uygulamada geniş pazar imkanları ve yüksek üretim esnekliği sağlanabilir.

ZrN, görece düşük sürtünme katsayısına sahip olması sebebiyle, böyle bir çalışma için ideal kaplama türüdür. Ayrıca zirkonyum metalinin ergime sıcaklığı ve buhar basıncı diğer katot metallerinden (Ti, Al, Cr) daha yüksek olduğu için, ZrN kaplama sırasında katot metalinden kaplama yapısına damlacık (droplet) transferi en az seviyede olmakta ve böylelikle ZrN kaplamalar çok daha az sayıda ve küçük boyutta droplet içermektedir. Bunun anlamı, sertliği düşük olan metalik dropletlerin azalması sonucu kaplamanın homojenliğinin ve dayanıklılığının artması ve büyük boyutta dropletlerin oluşmaması sonucu kaplama yüzey pürüzlülüğünün azalmasıdır. Bu çalışmanın amacı da ZrN'in sahip olduğu olumsuz özellikleri ortadan kaldırarak, ZrN kaplamalara geniş bir pazar kullanımı sağlamaktır.

FBB yöntemiyle yapılan ZrN kaplamaların mekanik özelliklerine pulse bias voltajı, pulse frekansı ve pulse pozitif voltaj değerinin etkilerinin incelendiği ve literatürdeki ilk çalışma olan bu tezin deneysel çalışmalarında, öncelikle ZrN kaplamaların kullanılan reaktif gaz (azot) kısmi basıncına bağlı optimizasyonu yapılmıştır. Çeşitli azot kısmi basınçlarında kaplanan ZrN filmlerin çeşitli deney yöntemleriyle, kaplama kalınlığı, kaplama sertliği, kaplama yapışma (adhezyon) mukavemeti, sürtünme katsayıları gibi temel mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuçta 8 mtorr azot kısmi basıncında yapılan ZrN kaplamaların daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında, 8 mtorr azot kısmi basıncı sabit tutularak, taban malzemeye farklı d.c. bias voltajları (100, 200 ve 400 volt) uygulanarak d.c. voltaj taraması yapılmıştır. Üretilen kaplamaların mekanik özellikleri incelenmiş ve -200 V. d.c. bias voltajında üretilen kaplamaların daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Deneysel çalışmaların üçüncü aşamasında, yine azot kısmi basıncı sabit (8 mtorr) tutularak 100, 200 ve 400 volt unipolar (tek kutuplu) pulse voltajları kullanılarak ZrN kaplamalar üretilmiş ve yapılan mekanik özellik ölçümleri, x-ışınları paternleri ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kesit mikroyapıları değerlendirilerek, en iyi sonuçların yine 200 Volt unipolar pulse voltajıyla elde edildiği gözlemlenmiştir. Ünipolar pulse voltajı uygulanarak üretilen kaplamalarda, kaplamanın mekanik özelliklerinde d.c. voltajla üretilenlere kıyasla bir artış görülmüş, x-ışını

difraksiyonları incelendiğinde kaplama yapısının farklı düzlemlerde yönlenme sergilediği ve SEM analizlerinde, kaplama yapısının daha yoğun olduğu tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmaların dördüncü aşamasında, benzer bir voltaj tarama çalışması asimetrik bipolar (çift kutuplu) pulse bias voltajlarıyla yapılmıştır. İyon enerjilerinin artmasına bağlı olarak tane yönlenmelerinde, ünipolar pulse bias voltajıyla üretilen kaplamalara göre, tek kristal yapıya doğru bir kayma, film yapısında yoğunlaşma, film bileşimindeki azot yüzde oranında bir artış ve bunlara bağlı olarak, kaplamanın mekanik özelliklerinde (sertlik, adhezyon, kalınlık vb.) artış belirlenmiştir. TiN kaplamalara eşdeğer kaplama sertliklerine ve CrN kaplamalara eşdeğer sürtünme ve adhezyon özelliklerine ulaşılmıştır. Aşınma deneylerinde de, en yüksek aşınma dirençlerine asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen kaplamalarda ulaşılmıştır. En iyi sonuçlar, -200 volt bias voltajında, 50 kHz pulse frekansında, +15 volt pozitif voltaj (Vref+) değerinde ve %80-15 pulse etkileme periyodunda (duty cycle) elde edilmiştir.

İdeal koşullarda üretilen ZrN kaplı numuneler, endüstriyel kullanım şartlarında performans deneylerine tabi tutulmuş ve çeşitli endüstriyel koşullarda kullanılan kesici takım ve kalıp parçalarında, özellikleri geliştirilmiş ZrN kaplamaların, TiN ve CrN kaplamalardan 1,5-4 kat daha yüksek aşınma direncine sahip olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen bu sonuçlara bağlı olarak, özellikleri geliştirilmiş ZrN kaplamaların hem adhesif hem de abrazif aşınma mekanizmalarının baskın olduğu uygulamalarda TiN ve CrN kaplamaların yerine kullanılabileceği ve daha yüksek aşınma ömrü sağlayabileceği anlaşılmıştır.

INVESTIGATION AND OPTIMIZATION OF THE COATING PARAMETERS OF ZIRCONIUM NITRIDE THIN FILM COATING DEPOSITED BY PHYSICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUE

SUMMARY

When compared to the other Physical Vapor Deposition (PVD) coatings which are extensively used in industry, zirconium nitride (ZrN) coating does not have a wide application because of its relatively low hardness and low adhesion strength despite its low friction coefficient. Its common application field is restricted to machining soft and ductile non-ferrous metals and alloys like aluminium, copper, bronze, brass etc. under well-cooled machining conditions.

Although the friction coefficient of a material changes due to surface roughness, environment temperature and lubrication regime; when all the simulation conditions are fixed, it would be a physical material property that is variable characteristically for each material surface. The relatively low friction coefficient of the polished surface of ZrN coating at room temperature and non-lubricated conditions against alumina (Al_2O_3) enhances adhesive wear resistance of ZrN coated tools and considerably reduces the built-up edge formation and the material loss during the machining and forming processes respectively. Therefore ZrN coating has a significant effect to improve the wear resistance of the tools especially used in adhesive wear conditions. Furthermore, ZrN coating has lower surface roughness and less macroparticle (droplet) distribution than titanium nitride (TiN) and chromium nitride (CrN) coatings which are widely used in industry; and this feature reduces its friction coefficient.

Due to some unfavorable properties of ZrN, its usage is restricted to machining non-ferrous soft metals and alloys under low cutting forces in spite of its desirable friction properties. The unfavorable properties of ZrN coating are relatively low hardness and low adhesion strength.

If the hardness and adhesion strength of ZrN coating could be improved by performing some special production processes without altering its friction properties, it would be possible to extend its usage in new applications.

When the physical and mechanical properties of two coatings (CrN and TiN) which are widely used in the industrial applications are examined, it can be seen that both have sufficiently high adhesion strength; however it is observed that TiN coating has relatively high hardness (~3100 HV) and high friction coefficient against alumina (~0,65) and conversely CrN coating has relatively low hardness (~2400 HV) and low friction coefficient against alumina (~0,40-0,45). Thus, CrN coating is extensively used in applications in which adhesive wear is the dominant mechanism, such as deep-drawing, forming, plastic and metal injection moulds and soft metal machining tools. In contrast, because of its high hardness, TiN coatings are widely used in applications in which abrasive wear is the dominant mechanism such as cutting dies and punches, hobs, turning inserts and the other cutting tools used in machining

applications of the hard ferrous metals and alloys. Wear generally does not occur due to a single mechanism in industrial applications, such as machining and forming processes. Total wear occurs as a combined event and all the wear mechanisms often accompany each other. Therefore, CrN coating on a forming tool would relatively not resist the abrasive wear effects related to its low hardness; and TiN coating on a cutting tool would relatively not resist the adhesive wear effects related to its high friction coefficient.

Briefly, if a coating which has both high hardness and adhesion strength and low friction coefficient can be produced, in other words if the favorable properties of both TiN and CrN coatings can be assemblied in a single coating, an ideal coating which would have both adhesive and abrasive wear resistances and be extensively applicable in industry can be produced, and since this coating can be applied in almost all processes, wide market facility and high production flexibility can be achieved.

ZrN might be an ideal coating for industrial applications because of its low friction coefficient and low droplet size and distribution. Furthermore, zirconium metal has both a higher melting temperature and lower vapor pressure than the other cathode metals like titanium, aluminium and chromium; droplet transfer from the cathode to the coating would be a minimal degree, so ZrN coating contains fewer and smaller droplets than the others. As a result of droplet decrease, the durability and homogenity of the coating increases and the surface roughness decreases. The aim of this study is to enhance the properties of ZrN coating through the optimization of process parameters and to expand its market usage.

In the first step of the experimental studies, ZrN coating is optimized due to reactive gas (nitrogen) partial pressure. The basic mechanical properties such as coating hardness, coating thickness, and adhesion strength of ZrN films deposited in various nitrogen partial pressures are determined and compared. As a result, the coating produced under 8 mtorr nitrogen partial pressure exhibited the best mechanical properties.

In the second step of the experimental studies, 8 mtorr is kept constant as the nitrogen partial pressure and d.c. voltage scan is performed by using different d.c. bias voltages (100, 200, and 400 volts). The mechanical properties of the coatings are investigated and it is determined that the coating produced by applying -200 volt d.c. bias voltage has better mechanical properties than the others.

In the third step of the experimental studies, 8 mtorr nitrogen partial pressure is kept constant and unipolar pulse bias voltage scan is performed by using different unipolar pulse bias voltages (100,200 and 400 volts). The mechanical properties, x-ray difraction (XRD) analysis and scanning electron microscope (SEM) analysis of coating microstructures are investigated. It is observed that, the best coating properties are still obtained at -200 volt unipolar pulse bias voltage. The mechanical properties of the coatings produced by applying unipolar pulse bias voltages become better compared to d.c. bias voltages. Various grain growth orientations are determined by x-ray difraction analysis and a dense film formation is observed by scanning electron microscope analysis.

In the fourth step of the experimental studies, a similar voltage scan is performed by applying various asymmetric bipolar pulse bias voltages. Related to the ion energy improvement in this mode, a grain orientation close to single crystal structure, dense film structures, enhancement in nitrogen content and improvement on the mechanical

properties such as hardness, adhesion strength and thickness compared to unipolar pulse bias mode are achieved. The coating hardnesses equivalent to TiN coatings and friction and adhesion properties equivalent to CrN coatings are achieved in a single coating. As a result of the wear simulation tests, the best wear resistance is determined in the coating deposited by applying -200 volt asymmetric bipolar pulse bias voltage. The best results are achieved in ZrN coatings deposited by applying -200 volt asymmetric bipolar pulse bias voltage with 50 kHz pulse frequency, +15 volt positive voltage value and 80-15% duty cycle (80% negative voltage period, 15% positive voltage period and 5% deadtime).

The coatings deposited onto cutting tools and die accessories by using the optimized parameters are tested in real industrial production conditions, and it is observed that the modified ZrN coatings exhibited 1,5-4 times more wear resistance than TiN and CrN coatings.

In conclusion, it is determined that the modified ZrN coating has higher wear resistance than TiN and CrN coatings and it can be used in industrial applications where both adhesive and abrasive wear mechanisms are dominant.

1. GİRİŞ

Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemleriyle üretilen sert seramik ince film kaplamaların kullanımı, aşınmaya maruz kalan ortamlarda kullanılan malzemelerin dayanıklılığını arttırmak için etkili bir yöntemdir. Uygun kaplama yöntemlerinin ve kaplama malzemelerinin seçilmesiyle, taban malzemenin kullanım ömrü ve de ürünün ticari değeri arttırılabilir[1].

Kaplama malzemeleri arasında geçiş metallerinin nitrürleri üzerine, özellikle titanyum nitrür (TiN) kaplamalar ile ilgili son on yılda oldukça geniş çaplı araştırmalar yapılmıştır. Son zamanlarda zirkonyum nitrür (ZrN) kaplamalar üzerinde de artan bir ilgi mevcuttur. ZrN filmlerin, TiN filmlere kıyasla daha düşük elektrik direncine ve daha yüksek korozyon direncine sahip olması, ayrıca bazı mekanik özelliklerinin TiN filmlerden daha iyi olması, ZrN filmlerin cazibesinin arttırmaktadır. Özellikle metal bazlı transistörlerde, üç boyutlu entegre devrelerde ve aşınmaya dayanıklı kaplama uygulamalarında ZrN filmler başarıyla uygulanabilmektedir[1].

Bununla beraber, zirkonyum metalinin yüksek ergime sıcaklığı, düşük buhar basıncı, yüksek atomik kütlesi, yüksek bağ entalpisi ve görece düşük iyon enerjisi sebebiyle, ZrN filmleri biriktirmek, endüstriyel açıdan yaygın uygulama alanına sahip titanyum nitrür (TiN) ve krom nitrür (CrN) filmlere kıyasla daha zordur[1,2] ve ZrN filmlerin yapışma (adhezyon) mukavemeti TiN ve CrN kaplamalardan daha düşük olduğu için uygulama alanı daha kısıtlıdır ve ZrN üzerine diğer geçiş metal nitrürlerinden daha az çalışma yapılmıştır[1,3].

Sert kaplama uygulamalarında, kaplama malzemelerinin taban malzeme üzerine adhezyonu en önemli parametrelerden biridir. ZrN kaplamaların taban malzeme üzerinde zayıf adhezyona sahip olmasının temel sebepleri, yüksek iç gerilmelere sahip olması ve taban malzemeyle zayıf fiziksel ve kimyasal bağlar oluşturmasıdır[4]. FBB proseslerindeki düşük taban malzeme sıcaklıkları ve yüksek oranda refrakter kaplama malzemeleri kullanımı sebebiyle yüksek iç gerilmeler

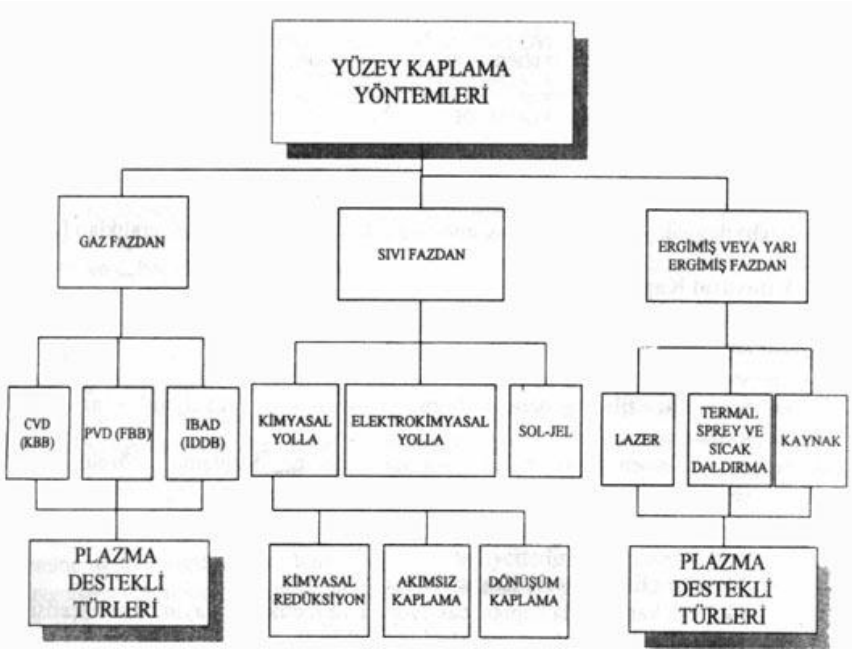
oluşmaktadır. Ayrıca FBB prosesindeki yüksek enerjili iyon bombardımanı da çoğunlukla iç gerilmeyi arttırıcı etkiye sahiptir. Bütün bu dezavantajlarına rağmen, FBB prosesi refrakter malzemelerin biriktirilmesinde uygun ve endüstriyel bir kaplama yöntemidir[4].

Bu çalışma, üstün tribolojik özelliklere (düşük sürtünme katsayısı, düşük yüzey pürüzlülüğü ve düşük droplet oranı vb.) sahip olmasına rağmen bazı mekanik özelliklerinin (adhezyon, mikrosertlik vb.) yetersizliği yüzünden, imalat endüstrisinde geniş kullanım alanı bulamayan ZrN kaplamaların mekanik özelliklerinin geliştirilebilmesi için, üretim parametreleri üzerinde yapılabilecek modifikasyonların etkilerini incelemek amacıyla yapılmıştır.

Bu çalışmada, öncelikle 1.3343 kalite yüksek hız çeliği (HSS) numuneler üzerine biriktirilen ZrN kaplamaların çeşitli azot kısmi gaz basınçlarında ve bias voltajlarında optimizasyonu yapılmış, yapılan tribolojik ölçümler sonucunda uygun azot kısmi basıncı ve bias voltajı tespit edilmiş, bir sonraki aşamada, kaplama sırasında uygulanan bias voltajının tek kutuplu (ünipolar) ve asimetrik çift kutuplu (asimetrik bipolar) özelliklerde uygulanmasıyla, üretilen kaplamaların tribolojik ve mekanik özelliklerindeki gelişmeler incelenmiş ve son aşamada geliştirilen ZrN kaplamaların imalat sektöründe kullanılan kesici takım ve kalıp parçaları üzerinde uygulama testleri yapılarak, ZrN kaplamaların sanayide kullanılan kesici takımlar ve kalıp parçaları yüzeylerinde, aşınmaya dayanıklı kaplama olarak kullanılabilmesi için endüstriyel uygulama altyapısı oluşturulmuştur.

2. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (FBB) YÖNTEMLERİ

Günümüz teknolojisi, bir tek malzemeden elde edilmesi mümkün olmayan çeşitli özelliklerin kombinasyonuna sahip malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Bu amaç için kaplama tekniklerinden faydalanılmaktadır. Yüksek teknoloji uygulamaları için önemli kaplama yöntemleri; plazma ve termal spreyleme teknikleri, elektro biriktirme, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (FBB) prosesleridir[5]. Çeşitli kaplama yöntemleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Çeşitli kaplama yöntemleri[6,7].

FBB prosesleri bazı üstün özellikleri sebebiyle kaplama teknolojisinde önemli bir yere sahiptirler. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir[8,9]:

a) FBB teknolojisiyle teorik olarak tüm metal, alaşım, seramik ve polimer kaplamaları elde etmek mümkündür. Yani hemen hemen her kaplama, her taban malzeme üzerine biriktirilebilir.

b) FBB teknolojisiyle kaplamaların yanısıra; sac, folyo, boru gibi çeşitli geometriye sahip parçalar üzerinde biriktirilebilir.

c) Kaplamalar mükemmel yapışma özelliğine sahiptirler.

d) Biriktirme hız aralığı oldukça geniştir, yüksek hızda üretim yapılabilir.

e) Kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü, taban malzemenin yüzey pürüzlülüğüyle yaklaşık aynı olduğu için, kaplama sonrası zımparalama ve parlatma gibi yüzey işlemlerine ihtiyaç duyulmaz.

f) FBB proseslerinin hiçbirinde, çevre problemlerine yol açan zehirli atıklar oluşmaz.

g) Kontrollü vakum ortamı ve saf kaynak malzemelerinin kullanılması nedeniyle yüksek saflıkta birikimler elde edilir.

FBB proseslerinin uygulama alanları şu şekilde sınıflandırılabilir[9]:

Dekoratif amaçlı uygulamalar: Oyuncaklar, takılar, gözlük çerçeveleri, saatler vb. Optik uygulamalar: Lazer optikler, aynalar, projektör yansıtıcıları, kameraların optik elemanları vb.

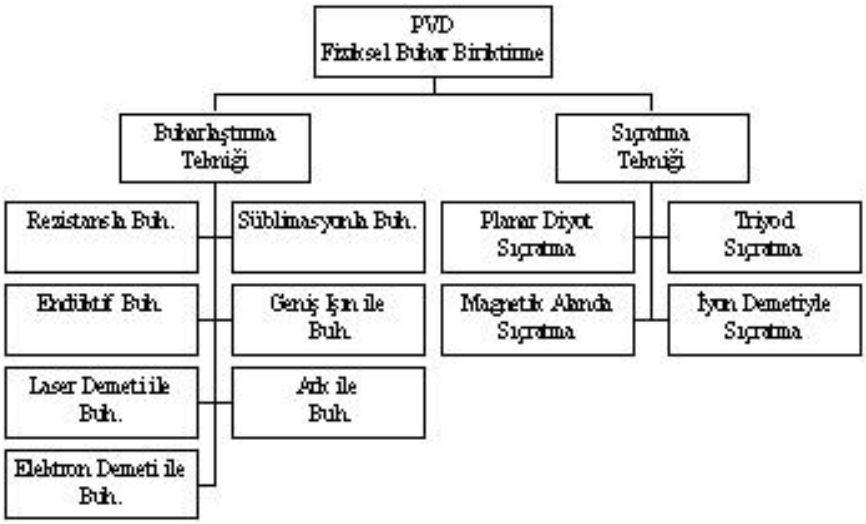
Elektrik uygulamaları: Yarı iletken parçalar, entegre devreler, kapasitörler, rezistörler, süper iletkenler, güneş pilleri vb.

Tribolojik uygulamalar: Yağlayıcı filmler, kesici takımlara yapılan sert kaplamalar vb.

Kimyasal uygulamalar: Korozyona dirençli malzemeler, gaz türbin motorları, denizcilik uygulamaları.

2.1 FBB Prosesleri

FBB tekniği, vakum altında bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomların yüzeyden kopartılması ve kaplanacak olan alt malzeme yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanır[10]. FBB prosesleri ikiye ayrılır. Bunlar, buharlaştırma ve sıçratma yöntemleridir. Bu iki yöntemde de kaplanan kütleye negatif potansiyel (Bias) uygulanması ve atomların iyonize edilmesi durumunda yönteme iyon kaplama adı verilmektedir[11]. FBB yöntemleri Şekil 2.2'de sınıflandırılmıştır.



Şekil 2.2: FBB Yöntemleri[5,7,10].

2.1.1 Buharlaştırma

Buharlaştırma yöntemiyle yapılan FBB kaplamalar için gerekli olan buhar fazı, Şekil 2.2'de verildiği gibi rezistansla, indüksiyonla, elektron bombardımanıyla ve katodik ark buharlaştırma yöntemleriyle elde edilir.

Buharlaştırma prosesi genellikle 10^{-5}-10^{-6} torr vakum altında gerçekleştirilir. Böylece buharlaştırılan atomlar bir hat boyunca çarpışmasız olarak taşınır ve taban malzeme üzerinde yoğunlaşır. Taban malzemeye genellikle bias voltajı uygulanmaz[8].

2.1.1.1 Rezistansla Buharlaştırma

Rezistansla buharlaştırma sisteminde, buhar fazının elde edileceği kaplama malzemesi, yüksek sıcaklıklara dayanıklı refrakter potalar içine yerleştirilir. Sistemde ısıtma, pota etrafına sarılmış rezistanslı teller ile sağlanır[10]. Pota malzemesi olarak genellikle molibden (Mo) veya tungsten (W) gibi refrakter malzemeler ya da TiB_2-BN gibi bir metaller arası bileşik kullanılır. Bu yöntem Al, Cu, Ag ve Pb gibi düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerin buharlaştırılmasında kullanılmaktadır[6].

2.1.1.2 Elektron Bombardımanıyla Buharlaştırma

Bir elektron kaynağı aracılığıyla sağlanan elektronların, buhar fazın elde edileceği malzeme üzerine yönlendirilmesi neticesinde ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Elektronların odaklanması kolayca yapılabildiği için, yüksek güç yoğunlukları elde edilebilir ve yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler kolayca buharlaştırılabilir.

Buharlaştırılan malzemelerin ergime sıcaklığıyla ilgili bir kısıtlama olmadığı için, bu yöntem gün geçtikçe daha yaygın hale gelmektedir. Yöntemde elektronlar, elektron tabancası veya oyuk katot yöntemleriyle üretilebilirler.

Elektron tabancası yönteminde, bir flaman tel üzerinden akım geçirilerek telin ısınması ve elektron yayması sağlanır. Elde edilen elektronlar bir manyetik alan yardımıyla hızlandırılarak yönlendirilirler. Elektronları hızlandırmak için 6-10 kV civarında bir potansiyel kullanılır. Oyuk katot yönteminde ise, oyuk bir silindir içinde inert gazların kullanımıyla oluşturulan plazma yardımıyla elektron üretimi gerçekleştirilir.

2.1.1.3 İndüksyonla Buharlaştırma

Elektron ışınımıyla buharlaştırmada olduğu gibi indüksiyonla ısıtmada da, oluşan ısı potaya değil; direkt olarak buharlaştırılacak malzemeye yönelir. Bu nedenle istenmeyen pota reaksiyonları ve pota malzemesinin buharlaşması engellenmiş olur. Bu yöntem özellikle Ti, Al gibi malzemelerin buharlaştırılması için uygundur[6].

2.1.1.4 Katodik Ark Buharlaştırma

Katodik ark buharlaştırma tekniği genel olarak TiN gibi sert ve aşınmaya dirençli kaplamaların üretiminde başarıyla uygulanmaktadır. Tekniğin avantajları şu şekilde sıralanabilir[6,12]:

a) Kaplama elemanları yüksek oranda iyonize edilebilir.

b) Karmaşık şekilli parçalar üzerine yeterli homojenlikte kaplama yapılabilir.

c) Sistemde ergimiş bir banyo oluşmadığı için, buharlaştırma kabini herhangi bir doğrultuda; hatta başaşağı bile konumlandırılabilir.

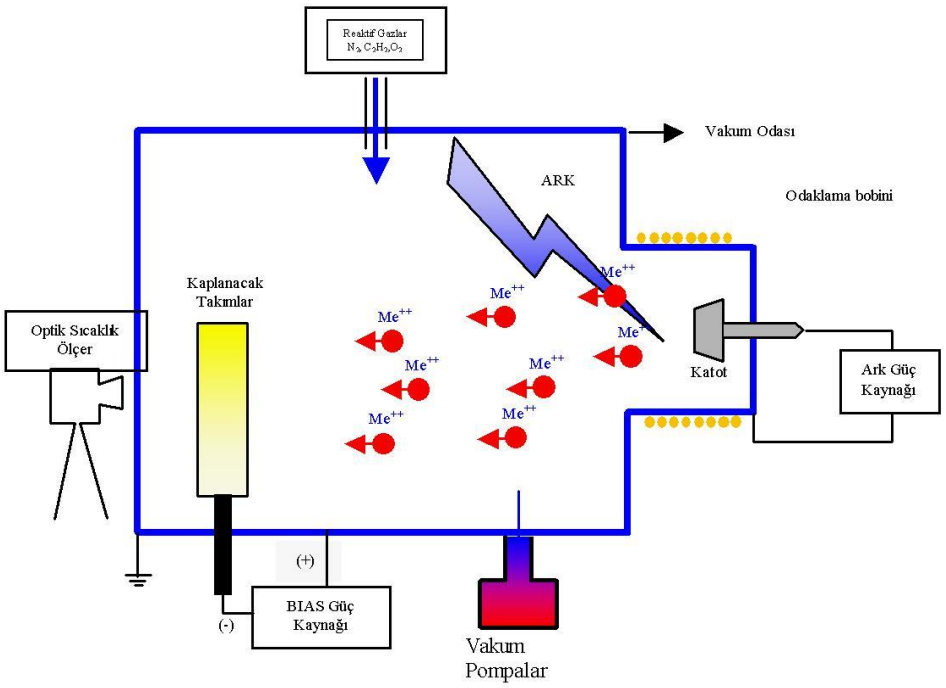
d) Basit konstrüksiyon ve basit güç kaynak üniteleri yeterlidir.

e) Katot uzun süre kullanılabilmektedir.

Yöntemin temel dezavantajı ise, kaynaktan çıkan dropletlerin, kaplamaların kalitesini düşüren makropartiküller oluşturmasıdır.

Katodik ark tekniğinde; buharlaştırılacak olan malzeme vakum odasına katot, kaplanacak olan taban malzeme ise anot olarak yerleştirilir. Proseste yüksek akım ve düşük voltaj ile katot üzerinde ark oluşturulur. Bunu sağlamak için katodun ve iş

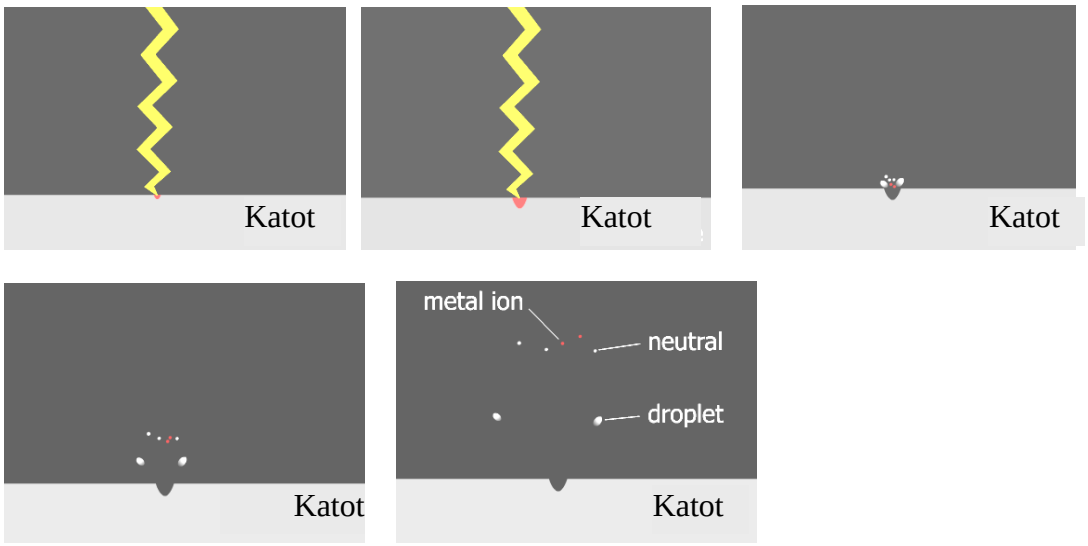
gazlarının iyonizasyon potansiyeline yakın derecede düşük deşarj voltajları (10-30 V) ve katot yüzeyine yüksek akım (100-200 A) uygulanır. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği noktalarda, sıcaklık çok yüksek (yaklaşık 2500°C) değerlere ulaşır ve katodun bu noktaları hemen buharlaşır. Katot üzerinde arkın oluştuğu noktalar sabit değildir ve hızla yer değiştirirler. Böylece katodun homojen olarak buharlaşması sağlanır. Oluşan buhar fazı, katodun önündeki yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgede (~10^{20} m^{-3}) çarpışmalar sonucu iyonize olurlar ve oluşan iyonlar hızla taşınırlar. Katodik ark buharlaştırma sisteminin taslağı Şekil 2.3'te gösterilmiştir[10,11,12].



Şekil 2.3: Katodik ark FBB sistemi[13].

Katodik ark buharlaştırma prosesi; metalik partiküllerin yaklaşık %100 seviyesinde iyonizasyonu, yayılan iyonların yüksek kinetik enerjiye (40-100 eV) sahip olması ve yüksek buharlaştırma verimi gibi önemli avantajlara sahiptir[12]. Katodik ark yöntemiyle üretilen filmler uygun mikroyapıya ve çok yüksek yapışma özelliğine sahiptirler. Bu yöntemle yapılan kaplamalarda, kritik yükler 100 N'a ulaşabilir; yani filmin taban malzemeye adhezyonu çok iyidir[12].

Katodik ark buharlaştırma prosesinde, katot üzerinde ark oluşumunun bilgisayar simülasyonu Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Katot üzerinde elektrik arkı oluşumunun ve katot buharlaşmasının bilgisayar simülasyonu[14].

Yöntemin en önemli dezavantajı, film yapısında makropartiküllerin oluşmasıdır. Makropartiküllerin oluşma sebebi, katot üzerinde arkın oluştuğu noktalarda aşırı ısınmanın meydana gelmesi sonucu "droplet" adı verilen büyük sıvı kütlelerin de iyonlarla beraber taban malzeme yüzeyine taşınmasıdır. Makropartikül oluşumunu engellemek için kullanılan yöntemlerden biri; katotların arkalarına kuvvetli mıknatıslar yerleştirmektir. Böylece yüklü iyonlar tercihli olarak katoda yönelmekte, yüksüz makropartiküller ise oluşan manyetik alandan etkilenmemektedir. Böylelikle hem filmin birikme hızı artmakta, hem de film yüzeyine daha az sayıda makropartikül birikmektedir[10].

Çeşitli biriktirme parametrelerinin, yapıdaki makropartikül sayısı üzerine etkileri konusunda Tai, Koh ve Akari [5] tarafından kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Makropartikül sayısını etkileyen en önemli biriktirme parametrelerinin ark akımı, biriktirme süresi, kaynak-taban malzeme arası mesafe, azot kısmi basıncı ve taban malzemenin bias voltajı olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü ile makropartikül sayısı arasında bir ilişki belirlenmiş olup, kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğündeki artışın miktarı, yapıdaki makropartikül sayısıyla doğru orantılıdır[5].

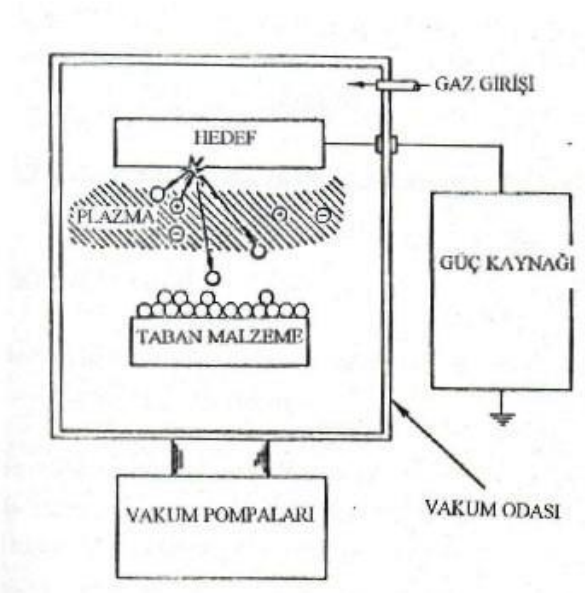
2.1.2 Sıçratma Tekniği

Sıçratma prosesinde pozitif inert gaz iyonları (genellikle argon), hedef malzemeyi bombardıman ederler ve atom gruplarını yerinden oynatırlar. Buhar fazına geçen

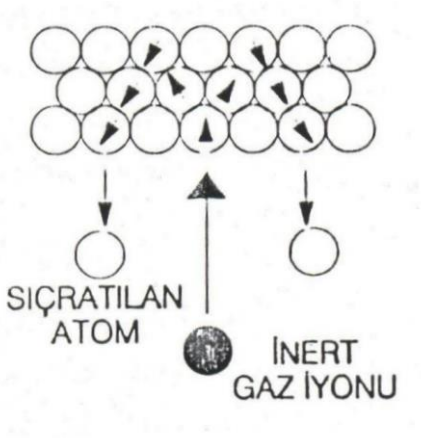
atom grupları, taban malzeme üzerine biriktirilir. Sıçratma yönteminin en önemli avantajı; farklı buhar basınçlarına, dolayısıyla farklı buharlaşma hızlarına sahip alaşımların, bileşimleri değişmeksizin başarıyla biriktirilebilmesidir[6,8]. Yöntemin diğer bir avantajı, film yapısına makropartiküllerin girme olasılığının düşük olmasıdır. Sıçratma işleminin taslağı Şekil 2.5'te gösterilmiştir.

Sıçratma işleminde iyon kaynağı olarak iyon tabancası veya plazma kullanılmaktadır. Prosesin mekanizması Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

Sıçratma teknikleri üçe ayrılır. Bunlar diyot, triyot ve manyetik sıçratma prosesleridir. Manyetik sıçratma, son yıllarda geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntemle hem biriktirme hızında artış sağlanmış, hem de metre karelerce büyüklükteki taban malzeme yüzeylerine homojen biriktirme yapılması mümkün hale gelmiştir. Ayrıca manyetik ve triyot sıçratma yöntemleriyle, taban malzeme içermeyen, sadece kaplama malzemesinden oluşan şekiller üretmek de mümkündür. Ancak sıçratmanın proses maliyeti, buharlaştırma yöntemine göre 3-10 kat daha yüksektir[8].



Şekil 2.5: Sıçratma FBB sistemi[5].



Şekil 2.6: Sıçratma mekanizması[5].

2.2 FBB Yöntemleriyle Üretilen Çeşitli Kaplamalar

Belli başlı sert seramik film kaplamaların çeşitleri, fiziksel özellikleri, takım aşınma karekteristikleri üzerindeki etkisi ve kullanım alanları aşağıda belirtilmiştir[15,16].

2.2.1 Titanyum Nitrür (TiN)

Dünyada aşınmaya karşı yapılan kaplamaların başında TiN (titanyum nitrür) gelmektedir. Bu kaplamanın avantajları ve özellikleri şöyle sıralanabilir.

-Yüksek sertliği (2800-3100 HV) ve düşük ısıl geçirgenliği nedeniyle talaşın takıma ısı transferini engeller ve takımın ısınarak, yumuşamasını önler. Krater oluşumunu ve serbest yüzey aşınmasını minimuma indirir. Bu sebep ile kesme ve ilerleme hızları %20 kadar arttırılabilir.

-Kimyasal stabilitesi yüksek bir malzeme olduğundan iş parçasına yapışmaz, kayganlık özellikleri yükselir. Kesme anında uç birikintilerinin büyümesini engelleyerek iş parçası yüzeyinin temiz çıkmasını sağlar.

-Sürtünme katsayısı düşük olduğu için kesme ve sürtünme kuvvetleri azalır ve buna bağlı olarak takımın ısınmasını önleyerek plastik deformasyonu geciktirir.

-Kimyasal reaksiyonlara girmediğinden iş parçasının çalışma yüzeyleri daha uzun süre aktif kalır. Özellikle paslanmaz çelik iş parçalarında takımdan, iş parçasına demir tranferi olmadığı için paslanmayı önler.

-Kaplama yüzeye mükemmel yapıştığından sıvama kenarlarında ve kesici kenarlarda kaplama dökülmesi olmaz. Yüksek tonajlı preslerde dahi yüzeyden dökülmezler.

-Kalınlığı 1-4 μm arasında olduğunda takımların toleranslarını değiştirmezler. Kaplama sonrası ilave bir işlem gerektirmeden takım kullanılır.

-İnce film olduklarından ısıl genleşme katsayıları takımların ısıl genleşme katsayılarını alırlar. Bu nedenle ısıl genleşme ve eğilme ile takım yüzeyinden dökülmezler.

-Renkleri takımlarından farklı olması nedeniyle takımın aşınma miktarı kolaylıkla görülebilir.

TiN kaplama takımların, kalıpların, ve diğer makina elemanlarının aşınmalarını engellemesine karşın her türlü aşınma probleminin çözümü değildir. FBB teknikleri ile daha başka bir çok metal ve metal bileşiği kaplama yapmak mümkündür. Bu kaplamaların TiN'ün fiziksel özelliklerini taşıması yanı sıra ayrıca ilave değişik özelliklere de sahiptirler.

2.2.2 Titanyum Alüminyum Nitrür, (Ti,A1)N

TiN kaplamaya alüminyum ilavesi ile sert tabakanın sertliğinin daha da artırılmasının (3600 HV) yanı sıra, kaplamanın oksitlenmeye karşı mukavemeti artar. Bu kaplama ile kesici takımlarda yüksek kesme hızlarında TiN'e oranla daha iyi verim elde edilmektedir. Kaplama tabakasının özellikleri aluminyum katkı miktarına göre değişmektedir. Alüminyum oranı yükseldikçe kaplamanın sertliğinin yanı sıra yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. Bu katkı miktarı takım cinsine göre belli bir sınıra kadar arttırılmalıdır. Sürekli kesme işlemlerin de kaplama yüzeyinde oluşan Al_2O_3 tabakası nedeniyle düşük ısı iletkenliği özelliğini almakta ve kesici takımın daha az ısınmasına neden olmaktadır. Bu nedenle kesici takım üzerine transfer olan ısı miktarı azalmaktadır. Bu da kesici takımın daha yüksek kesme hızlarında çalıştırılmasını sağlamaktadır.

Özellikle sürekli talaş kaldıran takımlarda TiN kaplamaya göre %70 oranında yüksek ömür elde edilmektedir. (TiAl)N kaplamalar çok katlı (Multilayer) olarak da yapılmakta ve yüksek performans sağlanmaktadır.

2.2.3 Krom Nitrür (CrN)

Kağıt, tekstil, plastik ve metal enjeksiyon endüstrisinde olduğu gibi abrasif aşındırıcı etkiler mevcut ise kaplama kalınlığı önem kazanır. TiN kaplamaların kalınlıkları 5 μm üstüne çıktığı zaman iç gerilimler artmaktadır. Bu nedenle kalınlıkları maksimum 5-7 μm kalınlığa kadar yapılabilmektedir. CrN iç gerilimlerin düşük olması nedeniyle 10 μm kalınlığa kadar çıkabilmektedir. Sertlikleri 2400-2800 HV arasındadır. Yüzey kaliteleri yüzey pürüzlülüğü TiN tabakadan daha iyidir. 700 °C'ye kadar olan çalışma sıcaklıklarında stabilitesini kaybetmez. Kimyasal kararlılığı TiN kaplamadan daha yüksektir, asitik ve bazik ortamlarda kesinlikle çözünme göstermezler. CrN tabakaların tutunma mukavemetleri düşük sıcaklıklarda TiN'e oranla daha düşüktür. Bunun yanında abrasif aşınmaya karşı yüksek mukavemet gösterdiklerinden ve kalın kaplanabildiklerinde TiN'e göre daha iyi korozyon mukavemeti gösterirler.

Özellikle,

-Sıvama kalıplarında,

-Prinç, bakır ve demir boruların imlatında kullanılan çekme matrislerinde,

-Metal enjeksiyon kalıplarında,

-Plastik ve kağıt sanayinde kullanılan bıçak ve makaslarda,

kullanılmakta ve yüksek performans vermektedir.

2.2.4 Titanyum Karbonitrür (TiCN)

Metal nitrür yapıya karbon eklendiğinde sertliği yükselir. Bu nedenle değişik uygulamalarda karbonitrür sert seramik filmler başarı ile kullanılırlar. Bunların başında TiCN sert seramik filmler gelmektedir. Bu tabakalar karbon içeren gazların kaplama sırasında azot gazı ile birlikte vakum ortamına gönderilmesi ile elde edilirler. C/N oranı tabakanın özelliğini belirler.

TiCN sert seramik filmlerin sertlikleri 3500 HV değerine kadar çıkar. Yüzey pürüzlülükleri ve sürtünme katsayıları TiN'e göre daha düşüktür. Bu avantajlarına karşın, ısıl iletkenliklerinin TiN'e ve (TiAl)N'e göre daha yüksek olması dezavantajdır.

TiCN sert seramik filmler yüksek hızda çalışan ve kesikli talaş çıkartan takımlarda yüksek performans sağlarlar. Özelikle parmak frezelerde diğer kaplama çeşitlerinden daha iyi sonuçlar vermektedirler[15,16].

2.2.5 Zirkonyum Nitrür (ZrN)

ZrN kaplamalar endüstriyel alanda yaygın uygulaması olan diğer FBB kaplamalar ile kıyaslandığında, düşük sürtünme katsayısına (~0,4) ve yüksek sertliğe (2500-2700 HV) sahip olmakla birlikte, ve kötü adhezyon (yapışma) mukavemeti sebebiyle yaygın uygulama alanına sahip değildir. Genel kullanım alanı demir dışı yumuşak metal ve alaşımların (alüminyum, bakır, bronz, prinç vb.) iyi soğutmalı ortamlarda kesilmesi ve talaşlı şekillendirilmesi prosesleriyle kısıtlıdır[1,2,3,4]. ZrN kaplamaların özellikleri Bölüm-6'da detaylı olarak incelenecektir.

3. İNCE FİLMLERİN ÇEKİRDEKLENME VE BÜYÜME MEKANİZMALARI

Atomik film büyümesi, bir yüzey üzerinde hareketli atomların (adatomlar), yüzeye yoğuşmasının bir sonucudur. FBB prosesiyle üretilen bir filmin özellikleri 4 etkene bağımlıdır ve bu etkenler film büyümesini ve özelliklerini etkiler[17].

- Taban malzeme yüzey koşulları; örneğin yüzey morfolojisi (pürüzlülük, inklüzyonlar, istenmeyen partiküller vb.), yüzey kimyası (yüzey bileşimi, yüzey temizliği), yüzeydeki kılcal çatlaklar, gaz salma, tercihli çekirdeklenme merkezleri ve yüzey kararlılığı.
- Biriktirme işleminin detayları ve sistem geometrisi; örneğin adatomların geliş açısı, taban malzeme sıcaklığı, biriktirme hızı, kirletici gazlar ve iyon bombardımanı.
- Taban malzeme yüzeyinde film büyüme detayları; örneğin adatomların yüzeydeki hareketliliği, çekirdeklenme, arayüzey oluşumu, arayüzey çatlağı oluşumu, büyüyen filme enerji girişi, iyon bombardımanı, filmin büyüme yapısı, biriktirme ortamıyla reaksiyon, biriktirme sırasında film ve arayüzey özelliklerindeki değişimler.
- Biriktirme işlemi sonrası meydana gelen reaksiyonlar; ortamla film yüzeyinin reaksiyonu, ısıl ve mekanik çevrimler, korozyon, arayüzeyin bozulması, yumuşak yüzeylerin deformasyonu, kaplama üzerine kaplama.

İnce filmlerin biriktirilmesi altı alt adımda gerçekleşir:

- Birinci adımda, yüzeye ulaşan atom ve moleküller yüzeye bağlanır (Adsorpsiyon).
- İkinci adımda, film yapısına girmeden önce yüzey üzerinde belli bir mesafe yayınır (Difüzyon).

- Üçüncü adımda, yüzeye adsorbe olan atomlar birbirleriyle ve yüzeyle reaksiyona girerler ve bunun sonucunda yüzeyle ve birbirleriyle bağ oluştururlar.
- Dördüncü adımda, film malzemesi yüzeyle kaynaşır. Bu ilk kaynaşmaya çekirdeklenme adı verilir.
- Beşinci adımda, film büyümesi meydana gelir.
- Altıncı adımda, film ile taban malzeme arasında difüzyona bağlı bir etkileşim meydana gelir. Böylelikle film tabakası ile taban malzeme arasında kuvvetli yapışma (adhezyon) elde edilir.

Bu adımların tümü enerjiye gereksinim duymaktadır. Kaplama işlemine enerji verilmesi çekirdeklenme reaksiyonlarını kolaylaştırmakta ve daha iyi bir film yapısının oluşmasını sağlamaktadır[18].

3.1 Adsorpsiyon (Yoğuşma)

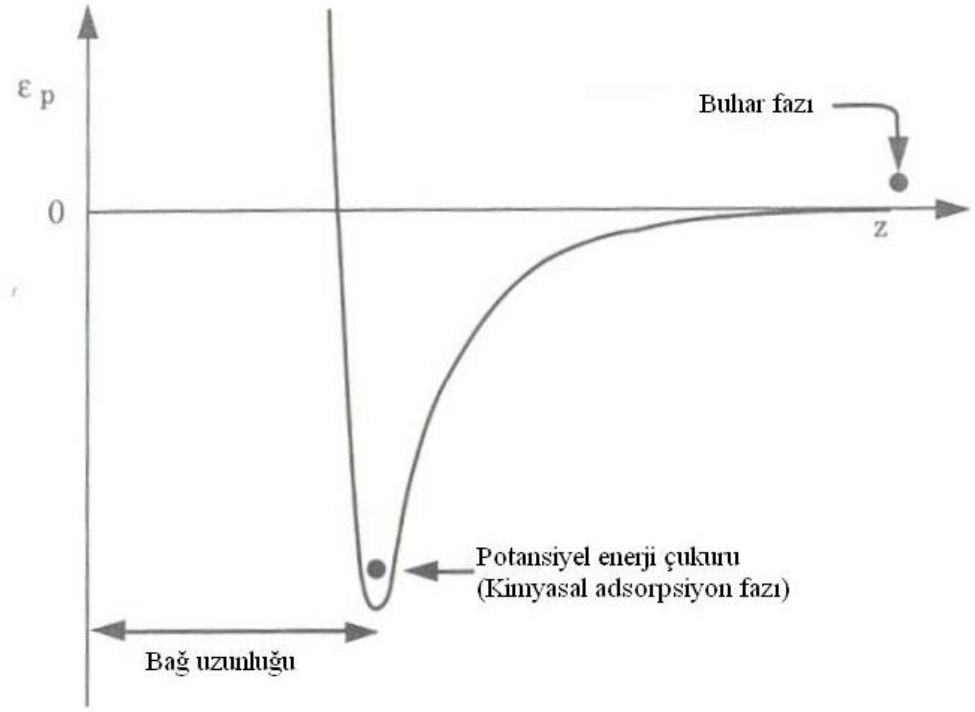
Vakum ortamda yüzeye çarpan atomlar ya hemen geri sıçrar, ya belli bir kalma süresi sonunda geri buharlaşır, ya da yüzeye yoğuşur (adsorbe olur). Yüzeye adsorbe olan atomların, toplam çarpan atom sayısına oranı "bağlanma katsayısı" olarak isimlendirilir. Eğer atomlar yüzeyle hemen reaksiyona girmezlerse, yoğuşma öncesi yüzey üzerinde belli bir derecede yüzey hareketliliğine sahip olacaklardır. Yüzey üzerindeki hareketli atomlar "adatom" olarak isimlendirilir. Geri buharlaşma olayı, adatom ile yüzey arasındaki bağ enerjisinin, yüzey sıcaklığının ve hareketli atomların hareket enerjisinin bir fonksiyonudur[17,19].

Adsorpsiyon genellikle latis atom boşluğunu ve yüzey kristalografisini değiştiren yüzeyin yeniden yapılanması, yüzey latis deformasyonu ve latis enerji boşalması ile birlikte oluşur.

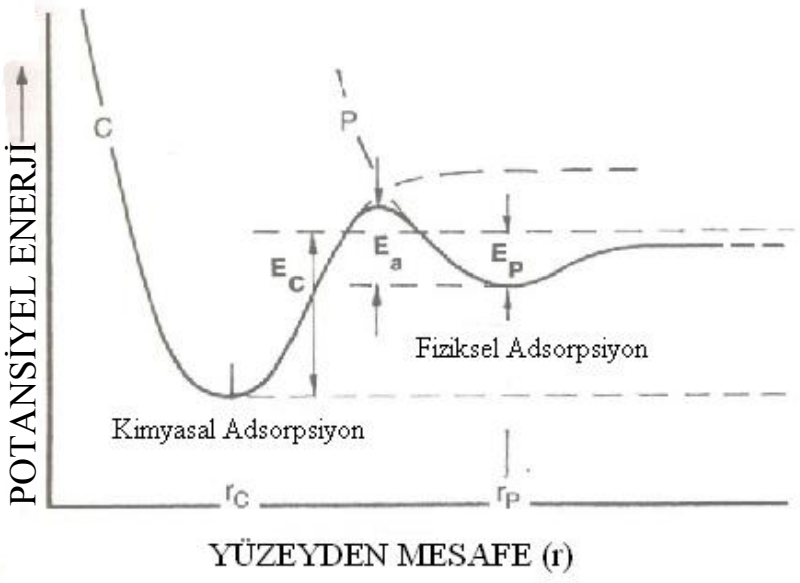
Buhar fazında yüzeye ulaşan bir atom, yüzey atomlarıyla etkileşime girer ve yüzeyden birkaç atom mesafede bir çekim kuvveti oluşur. Yaklaşan atom yoğuşmak için Şekil 3.1'de ve Şekil 3.2'de gösterilen potansiyel enerji çukuruna çekilir. Bu durumda atom, çukurun en dibine doğru hızlanırken, hızla artan bir oranda bir itme kuvveti oluşur. Buna çekirdeğin karşılıklı itilmesi yol açar. Eğer atomun momentumu, bu etkileşim sırasında yüzeye yeteri kadar dağılırsa, atom yüzey

boyunca hareket edebilmesine rağmen, geri itildiğinde potansiyel enerji çukurundan dışarı çıkamayacaktır. Bu atom, fiziksel adsorpsiyon adı verilen zayıf bir adsorpsiyon kuvvetiyle yüzeye tutunmuştur. Genel olarak, bir atom yüzeye tutunmaksızın geri yansısa bile, çok kısa bir süre için yüzeye yerleşir. Fiziksel adsorpsiyon ile yüzeye bağlanmış bir molekül, çok düşük taban malzeme sıcaklıkları haricinde yüzeyde hareketlidir ve yüzey atomik merkezleri arasında bir difüzyon gerçekleşir[17,18,19].

Isıl enerji dağılımının sonunda, ya yeterli enerji kazanarak geri buharlaşır veya yüzey atomlarıyla daha kuvvetli bir etkileşime girerek kimyasal bağlar oluşturur. Buna kimyasal adsorpsiyon adı verilir. Kimyasal adsorpsiyondaki bağ kuvvetleri, fiziksel adsorpsiyondan çok daha yüksektir.

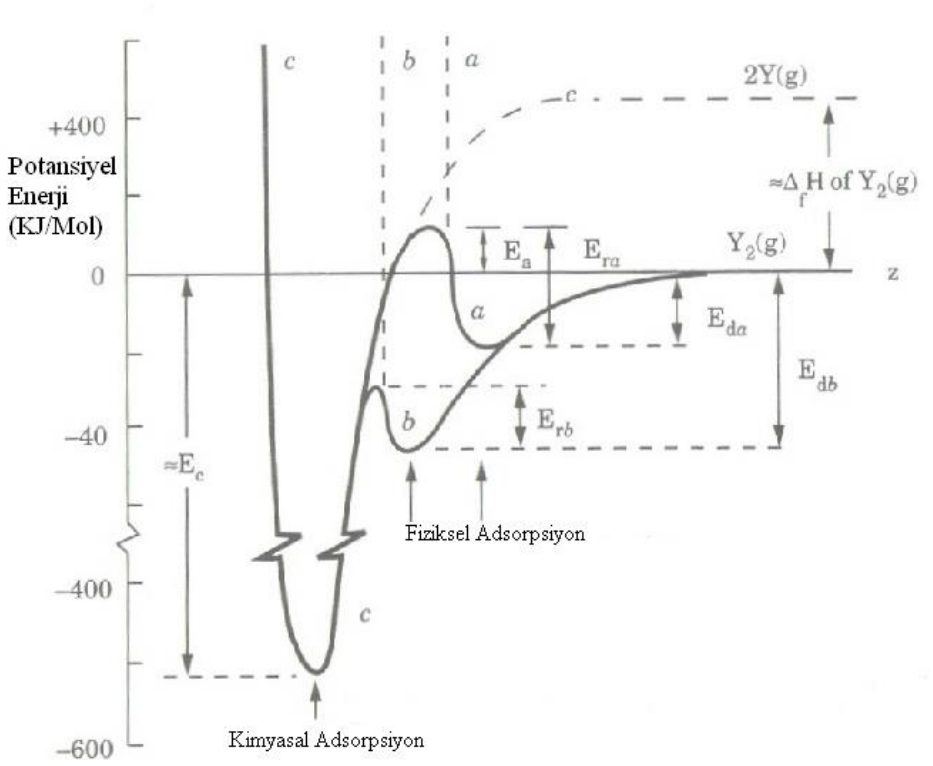


Şekil 3.1: Buharlaşma ve yoğuşma için potansiyel enerji diyagramı[18].



Şekil 3.2: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun mesafeye ve atomlar arası etkileşim potansiyeline bağlı değişimi[20].

Şekil 3.3'te Y_2 gaz molekülü yüzeye adsorbe olmakta, sonra bileşenlerine ayrışarak iki tane Y atomu halinde kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir. Şekil 3.3'te moleküler mesafe-Potansiyel enerji diyagramı verilmiştir. Gaz fazında iki atomlu bir molekülün, termodinamik denge durumunda potansiyel enerjisi (Ep) sıfır olarak kabul edilmiştir. Bu Y_2 gazının Y bileşenlerine parçalanmasıyla, Y atomu potansiyel enerji çukurundan çıkıp "c" eğrisini takip eder ve kabaca $Y_{2(g)} \rightarrow 2Y_{(g)}$ dönüşüm ısısı olan $\Delta_f H$ değerine karşılık gelen, çok daha yüksek bir Ep değerinin oluşmasını sağlar. Bu yüksek Ep değeri sebebiyle, Y gazı için "a" ve "c" eğrileri, pozitif potansiyel enerji değerinde kesişirler. Bunun anlamı, Y_2 gazının bileşenlerine ayrışarak kimyasal adsorpsiyon oluşturması için üstesinden gelmek zorunda olduğu bir Ea aktivasyon enerjisinin mevcut olmasıdır. Daha derin bir fiziksel adsorpsiyon çukuru (b) için, kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi bir aktivasyon enerjisine (Ea) ihtiyaç duymaz, ancak yine de bir bariyer vardır. Er_a, Er_b ve Ea değerleri, fiziksel adsorpsiyon ve yüzeydeki bağların derecesiyle belirlenir[18].



Şekil 3.3: Enerjiye bağlı tipik adsorpsiyon modeli[18].

Yüzeye gelen buharın yeterince yüksek Ep değerine sahip olması halinde, "c" eğrisi takip edilir ve fiziksel adsorpsiyon olmaksızın, doğrudan kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. FBB kaplama işleminin yüksek enerjili olmasının temel avantajı, yeterli enerjinin sağlanması sonucunda, gelen atomların Ea engelini aşarak doğrudan kimyasal adsorpsiyon gerçekleştirmeleridir. Diğer bir deyişle, gelen moleküller film oluşturmak için derhal yüzeyle reaksiyona girerler; yani enerji destekli bir işlem, yüzeye ulaşan atomların kinetik enerjilerini arttırarak gerekli aktivasyon enerjisini sağlar.

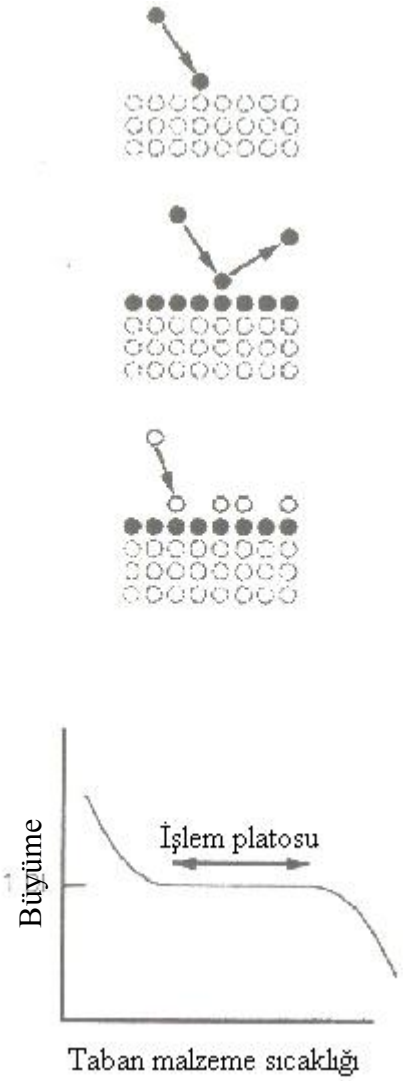
Fiziksel adsorpsiyon sonucu "a" veya "b" eğrisinin potansiyel enerji çukuruna düşen atomlar, ya Er_a veya Er_b engelinin üstesinden gelerek kimyasal adsorpsiyon oluşturabilir; ya da kabaca Ed_a veya Ed_b olarak simgelenen fiziksel adsorpsiyon ısısını aşarak geri buharlaşabilir. Bu iki reaksiyon arasındaki oran, kimyasal adsorpsiyon oluşma hızını ve buna bağlı olarak temel film oluşum mekanizmasını açıklamaktadır.

Kimyasal adsorpsiyonun oluşum hızı Weinberg tarafından aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$$R_r = \frac{J_i.\delta}{1 + k_d / k_r} = J_i.\left[\frac{\delta}{1 + \frac{\upsilon_{od}}{\upsilon_{or}}.e^{-(E_r - E_d)/RT_s}}\right] \qquad \textbf{(3.1)}$$

Burada Rr kimyasal adsorpsiyon hızı, Ji moleküler çarpma akımı (mc/cm^2.sn), Kr reaksiyon sabiti (1/sn), kd geri buharlaşma sabiti, α malzeme sabiti, Er reaksiyon enerjisi, Ed geri buharlaşma enerjisi, Ts taban malzeme yüzey sıcaklığı ve R bir sabittir.

Rr değeri, filmin bozulmasına ve geri buharlaşmasına yol açacak kadar yüksek olmayan Ts sıcaklıklarında, film biriktirme hızının göstergesidir. (Er-Ed) eksponansiyel enerji terimi azaldıkça, Rr değeri artar. Bu terim pozitif ise, Şekil 3.3'te "a" eğrisinde gösterildiği biçimde, kimyasal adsorpsiyon için bir aktivasyon enerjisi (Ea) mevcuttur. Burada Ea = Er_a-Ed_a >0 eşitliği geçerlidir. Eğer Ea yeterince yüksekse, Er-Ed terimini azaltmak için Ts sıcaklığı arttırılmadıkça film biriktirilemeyecektir. Diğer yandan, kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi için aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmadığı durumlarda ("b" eğrisi gibi), Biriktirme hızı (Rr) değeri artan taban malzeme sıcaklığı (Ts) ile azalır. Yani biriktirme hızı, yüzey enerjisine bağlı olarak taban malzeme sıcaklığından iki yönlü olarak etkilenir. Örneğin CVD yöntemiyle silan gazından silisyum film biriktirilmesi işlemi düşük sıcaklıklarda yapılamaz ve yüksek taban malzeme sıcaklıklarına ihtiyaç duyar; ama taban malzeme sıcaklığı çok yükseltilirse, silisyum geri buharlaşmaya başlar ve film birikmesi durur[18]. Çelik üzerine kadmiyum biriktirme işleminde de, 200 ºC'nin üzerindeki taban malzeme yüzey sıcaklıklarında kadmiyumun tamamı geri buharlaşır; daha düşük sıcaklıklarda ise film oluşur[1]. Yani ancak kimyasal reaksiyonun aktivasyonu ile geri buharlaşması arasındaki Ts platosunda biriktirme işlemi başarılabilir. Bu durum Şekil 3.4'te gösterilmiştir[18,19].



Şekil 3.4: Adsorpsiyonun taban malzeme sıcaklığıyla değişimi ve işlem platosu[19].

Kimyasal adsorpsiyonun tamamlanmasından sonra gerçekleşecek olan çekirdeklenme, tüm yüzey bölgelerinin kinetiğiyle ilgili karmaşık bir modeldir. Çekirdeklenmede, sadece çekirdeklenme merkezi olarak nitelenen belli bazı aktif taban malzeme yüzey merkezleri üzerinde film birikme hızı sıfırdan büyüktür. Çekirdeklenme merkezlerini oluşturabilmek için birkaç yöntem mevcuttur. Kuvvetli bağlara sahip, uygun bir çekirdeklenme prosesinin başarılabilmesi için, oluşan öncü bağların birbirleriyle değil, taban malzeme yüzeyiyle bağ yapma eğilimi fazla olmalıdır. Öncü bağların, yüzey yerine birbirleriyle bağ yapma eğilimi yüksek olduğunda, homojen olmayan filmler meydana gelir. Bu gibi durumlarda, atomların taban malzemeye kimyasal bağlar yapması için gerekli aktivasyon enerjisi çok yüksektir; çünkü taban malzeme atomlarının arasındaki bağ mukavemeti çok yüksektir. Sonuç olarak, böyle bir durumda biriktirilen film atomları fiziksel

adsorpsiyon durumunda kalır ve eğer diğer adsorbe olan atomlarla karşılaşıp bağ oluşturarak bir çekirdek oluşturamazlarsa, buradan kolaylıkla geri buharlaşabilirler. Oluşan çekirdek, kütle malzeme gibi davranmaya yetecek kadar büyürse, taban malzeme sıcaklığı yeterince düşük olduğu sürece çekirdek buharlaşmayacaktır. Taban malzeme sıcaklığının çok düşük seviyede olması durumunda ise bu taban malzemeler üzerinde istenmeyen, "benekli" tabir edilen bir film yapısı oluşacaktır. Bu yapı, çekirdek oluşumunun meydana gelmediği boş bölgelerle ayrılmış olan adacıklardan oluşmuştur[18,19].

Birçok durumda, iyon bombardımanı, iyon kaplama yöntemi gibi yüksek enerjili teknikler, adsorbe olan atomlar ve taban malzeme arasındaki bağ kuvvetini arttırmaktadır. Bu da, hem çekirdeklenmeyi hem de taban malzeme üzerine film adhezyonunu arttırmaktadır. Bu tekniklerle, yüzey üzerinde aktif çekirdeklenme merkezlerinin oluşturulması sonucu, adsorpsiyon kolaylaşmaktadır.

3.2 Yüzey Difüzyonu

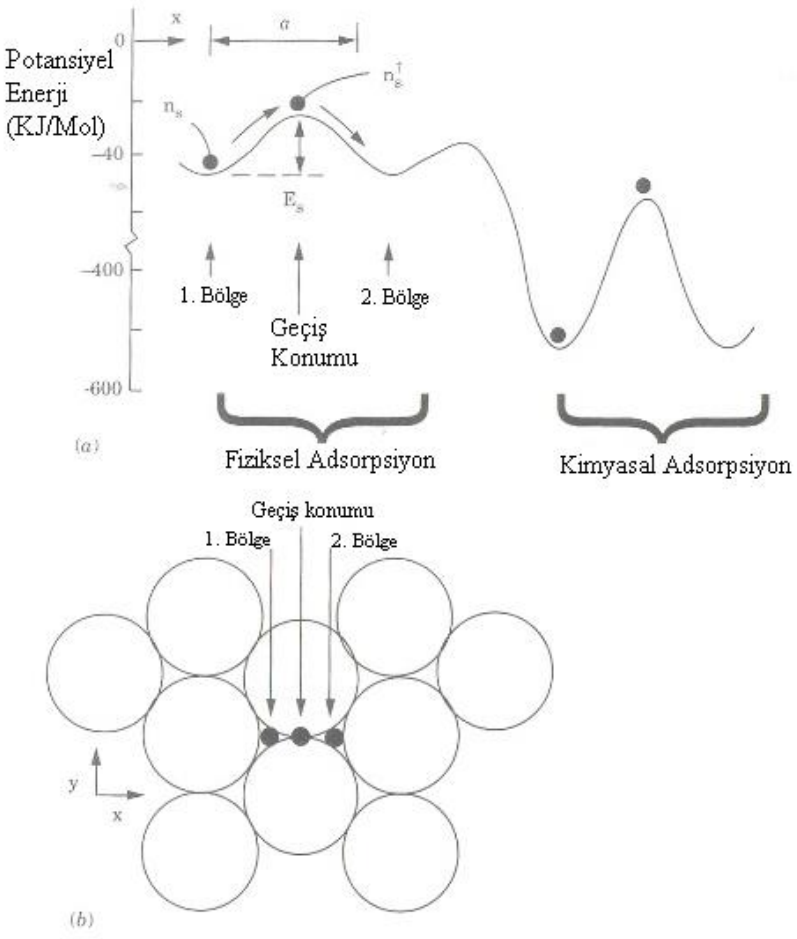
Yüzey difüzyonu, yüzeye adsorbe olan atomların birbirlerini ve en aktif yüzey merkezlerini bulmalarını sağladığından, film yapısı için son derece önemli bir etkendir[18].

Atomların difüzyon hızlarının artması, atom hareketliliğini artırarak çok sayıda çekirdek oluşumuna neden olacaktır. Çekirdek yoğunluğundaki artış bu çekirdeklerden büyüyen kolonların kalınlığını etkilemektedir. Difüzyon hızının azalması ile yüzeye adsorplanan atomların hareketliliği azalacağından adsorbe olduğu bölgelerde çekirdeklenmeye çalışacak ve böylece oldukça düzensiz bir film yapısı meydana gelecektir[21].

Bir atomun yüzey üzerindeki hareketliliği atomun enerjisine, atom-yüzey etkileşimine (kimyasal bağ oluşumu) ve yüzey sıcaklığına bağlıdır. Yüzey üzerindeki hareketlilik yüzey kimyasına ve kristalografisine bağlı değişebilir. Bir yüzeyin farklı kristalografik düzlemleri farklı serbest yüzey enerjilerine sahiptir ve bu da yüzey difüzyonunu etkiler.Örneğin Yüzey Merkezli Kübik (YMK) metallerde (111) düzleminin serbest yüzey enerjisi (100) düzleminden daha azdır ve adatomların yüzey hareketliliği (111) düzleminde (100) düzlemine göre daha yüksektir. Bunun anlamı, farklı adatom yoğuşma oranlarında, farklı kristalografik düzlemlerde

büyümenin gerçekleşmesidir. Adatom yüzey hareketliliği, kaplama sırasında düşük enerjili iyon bombardımanı ile arttırılabilir[17].

Yüzey difüzyonunu açıklamak için Şekil 3.5 kullanılabilir. Şekil 3.3'te yüzeydeki potansiyel enerji çukurlarında bulunan atomlar ve moleküller gösterilmiş, ancak yüzeyden "x" konumu boyunca çukurun derinliğinin değişimi göz önüne alınmamıştır. Şekil 3.5a'da yüzey merkezleri arasındaki Es yüksekliğinin dalgalı olduğu görülür. Engelin tepe noktası, yüzey merkezleri arasındaki geçiş konumu olarak isimlendirilir. Şekil 3.5b'de bu dalgalanmaya sebep olan tipik adsorpsiyon konumu gösterilmiştir. Yüzey difüzyonu için, atomlar ve yüzey merkezleri arasındaki bağların kırılması, atomun komşu yüzey merkezine hareket ederek orada yeni bağlar oluşturması gereklidir. Bu proses, kimyasal reaksiyonun temel şeklidir; çünkü geçiş fazı boyunca atomların hareketi sırasında, tüm reaksiyonlar bağların kısmen kırılması ve kısmi ürün bağlarının oluşması prensibine dayanır.



Şekil 3.5: Potansiyel enerji ve yüzeydeki konuma bağlı yüzey difüzyonu[18].

Şekil 3.5a'da görüldüğü gibi, 1. bölgede bulunan bir atomun, geçiş konumuna doğru a mesafesi boyunca hareket edebilmesi için, bir engelin aşılması gereklidir. Bunun formüle edilebilmesi için, Şekil 3.5a'da gösterilen ilk adsorpsiyon konumu (n_s) ile nihai konum (n_s^*) arasındaki potansiyel enerji farkının aşılmasına ihtiyaç vardır. Isıl enerjiye eşlik eden her tür kinetik enerji için, tüm enerji seviyelerinin toplamı "Z" terimiyle ifade edildiğinde, iki durum arasındaki potansiyel enerji oranı aşağıdaki gibi bir bağıntı ile ifade edilebilir:

$$\frac{n_s^*}{n_s} = \frac{Zr^*.Zv^*.Zt^*}{Zr.Zv.Zt}.e^{-Es/RT} \qquad \textbf{(3.2)}$$

Burada r, v ve t terimleri sırasıyla çevrime, titreşime ve nakile bağlı kinetik enerjileri temsil eder. Serbest adsorpsiyon hareketinde $Zr^* = Zr$ olduğu için, $Zr^*/Zr = 1$'dir ve ihmal edilebilir.

Zv için aşağıdaki bağıntı geliştirilmiştir:

$$Zv = \frac{1}{1 - e^{-h.v/k_B.T}} \qquad \textbf{(3.3)}$$

Burada Zv titreşim enerjisi, h Boltzman sabiti, v frekans, k_B bir reaksiyon sabiti ve T sıcaklıktır. $k_B.T > h.v$ koşulunda Zv değeri $k_B.T$ / h.v değerine eşit olmaktadır; bu durumda aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$n_s^* = n_s.\left(\frac{k_B.T}{h}\right).e^{-Es/RT} = n_s.v.e^{-Es/RT} \qquad \textbf{(3.4)}$$

Buradan, a mesafesi boyunca yüzey difüzyon hızı da aşağıdaki bağıtıyla gösterilebilir:

$$R_s = n_s.v.e^{-Es/RT} \qquad \textbf{(3.5)}$$

Yani yüzey difüzyon hızı, artan sıcaklık (T) ve azalan difüzyon aktivasyon enerjisi (Es) ile ekponansiyel olarak artmaktadır. Es değeri, her zaman için Şekil 3.3'teki geri buharlaşma aktivasyon enerjisinden (Ed veya Ec) çok daha düşüktür; çünkü difüzyonda bağlar kısmen kırılmaktadır, geri buharlaşmada ise bağlar tamamen kırılarak ayrılır. Ayrıca burada, Es/Ec oranı da önemlidir. Bu oran azaldığında

yüksek sıcaklık değerlerinde yüzey difüzyonu eğilimi, arttığında ise yüksek sıcaklıklarda geri buharlaşma eğilimi artmaktadır. Atomların titreşim frekansı da yüzey difüzyon hızını arttırmaktadır.

Genel olarak geri buharlaşma enerjisinin hemen altında, en yüksek yüzey difüzyon hızına ve en yüksek film kalitesine ulaşılır. Çünkü, yüksek yüzey difüzyonu, daha homojen, yoğun ve kristalografik hataları daha düşük olan filmlerin elde edilmesini sağlar[18].

3.3 Çekirdeklenme

3.3.1 Çekirdek Oluşumu

Buhar biriktirme yöntemleriyle elde edilen bütün filmlerin yapıları, temel olarak çekirdeklenme prosesleriyle kontrol edilir[5].

Film oluşumunun ilk aşamalarında, yeterli sayıda buhar atomu veya molekülü yüzeye yoğuşur ve taban malzeme üzerinde kalıcı olarak bulunabileceği bölgeler oluştururlar. Buna çekirdeklenme adı verilir. Bir sonraki aşamada, oluşan çekirdekler yayılarak birbirleriyle kaynaşırlar. Bu kaynaşma devam ettikçe, adacıklar birbirlerine bağlanırlar ve aralardaki boşluklar film malzemesi tarafından doldurulur. Sonuçta, boşluk içermeyen sürekli bir film yapısı oluşur[20].

Atomlar enerji kaybederek ve diğer atomlara bağlanarak yüzeye adsorbe olurlar. Bunlar enerjilerini taban malzeme yüzey atomlarıyla kimyasal reaksiyona girerek, tercihli çekirdeklenme merkezleri bularak (latis hataları, empüriteler vb.), diğer yüzey atomlarıyla ve diğer adsorbe olmuş atomlarla çarpışarak kaybederler[17].

Adsorbe olan atomlar (adatomlar) yüzey ile atom atoma kimyasal bağ oluşturmak için reaksiyona girerler. Eğer atom atoma etkileşim kuvvetli ise, yüzey hareketliliği düşüktür ve her yüzey atomu bir çekirdeklenme merkezi olarak davranır. Eğer adatomlar ve yüzey arasında oluşan kimyasal bağlar kuvvetli ise, bu olaya kimyasal adsorpsiyon adı verilir.

Eğer adatom-yüzey etkileşimi zayıfsa, adatomlar yüksek yüzey hareketliliğine sahip olacak ve tercihli çekirdeklenme merkezlerine yoğuşacaklardır. Bu bölgelerde daha kuvvetli bağlar oluşmaktadır. Tercihli çekirdeklenme merkezleri yüzey pürüzleri ve yüzey çizikleri gibi hatalı bölgeler, nokta hataları ve tane sınırları gibi yüzey latis

hataları, yüzeydeki yabancı atomlar veya yüzey üzerindeki farklı kimyaya ve kristalografiye sahip bölgeler olabilir.

Örneğin tek kristal NaCl veya KCl üzerinde altın biriktirildiğinde, klivaj düzlemleri tercihli çekirdeklenme merkezleri olarak davranırlar[17].

Latis hataları da tercihli çekirdeklenme merkezleri olarak davranabilirler.

Hareketli adatomlar, diğer yüzey atomlarıyla çarpışarak çekirdeklenebilir. Bu yüzden çekirdeklenme yoğunluğu, biriktirme hızına bağlıdır. Örneğin kurşun üzerine gümüş biriktirildiğinde 0,1 nm/dak. biriktirme hızında gümüşün tamamı geri buharlaşırken, 10 nm/dak. biriktirme hızında gümüşün tamamı yüzeye yoğuşur[17].

3.3.2 Çekirdeklenme Kinetiği

Çekirdeklenme kinetiği incelendiğinde, serbest enerji değişiminin (ΔG) maksimum olduğu noktadaki çekirdek yarıçapı, kritik çekirdek yarıçapı (r*) olarak adlandırılır ve bundan daha küçük yarıçaptaki çekirdekler derhal bozulur; daha büyük boyuttaki çekirdekler ise kararlıdır ve büyüme eğilimindedir.

Buna bağlı olarak aşağıdaki eşitlikler elde edilir[18]:

$$r^* = \frac{2\gamma_f}{\left(\frac{RT}{V_{mc}}\right).\lambda n\left(\frac{P}{P_v}\right)} \qquad \textbf{(3.6)}$$

$$\Delta G^* = \frac{\left(\frac{16}{3}\right).\pi.\gamma_f^3}{\left[\left(\frac{RT}{V_{mc}}\right).\lambda n\left(\frac{P}{P_v}\right)\right]^2} \qquad \textbf{(3.7)}$$

Burada;

ΔG* : Çekirdeklenme için gerekli enerji eşiği

γ_f : Film yüzey enerjisi

T : °K cinsinden sıcaklık

V_{mc} : Molar hacim

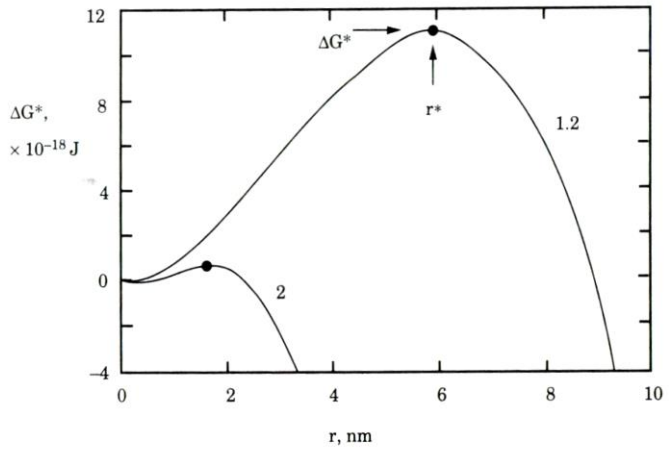
P : Buhar basıncı

P_v : Doyma buhar basıncıdır.

r > r* durumunda, çekirdek kararlı ve büyüme eğiliminde olduğundan, bu çekirdeği meydana getirmek için gerekli adatom reaksiyonları geri dönüşümsüzdür; yani çekirdekler hızla kaynaşarak sürekli bir film yapısı oluştururlar.

r < r* durumunda ise, çekirdek parçalanma eğiliminde olduğu için, reaksiyon geri dönüşümlüdür. r* ve ΔG* bağıntıları incelendiğinde, kritik çekirdek çapının ve çekirdeklenme için gerekli enerji eşiğinin bazı parametrelere bağımlı olduğu anlaşılmaktadır. Molar hacmin artışı r* ve ΔG* değerlerini arttırırken, sıcaklığın ve doyma buhar basıncının artması r* ve ΔG* değerlerini azaltır.

Klasik çekirdeklenme kinetiği, çekirdeklenme enerjisi ve çekirdek yarıçapına bağlı olarak Şekil 3.6'da bir grafik halinde verilmiştir. Oluşan çekirdeklerin yüzey üzerinde hareketli olması ve birbirleriyle kısa sürede kaynaşması da çekirdeklenme için önemlidir. Bunun için, iyon enerjisinin ve sıcaklığın, yüzey difüzyonunu sağlayacak kadar yüksek olması gereklidir.



Şekil 3.6: Klasik çekirdeklenme davranışı[18].

3.3.3 Çekirdek Büyümesi

Gaz fazındaki atomlar yüzeye R hızıyla çarpmakta veya yüzeye adsorbe olmakta ya da yüzeyden yansımaktadır. Yüzeye adsorbe olan atomlar yüzeyde belli bir mesafeye kadar difüze olabilir veya yeniden buharlaşabilir. Adsorpsiyon süresi ve difüzyon mesafesi, difüzyon ve desorpsiyon (yüzeyden ayrılma) aktivasyon enerjilerine bağlıdır. Çok düşük yüzeye çarpma hızlarında çekirdeklenme ve film oluşumu

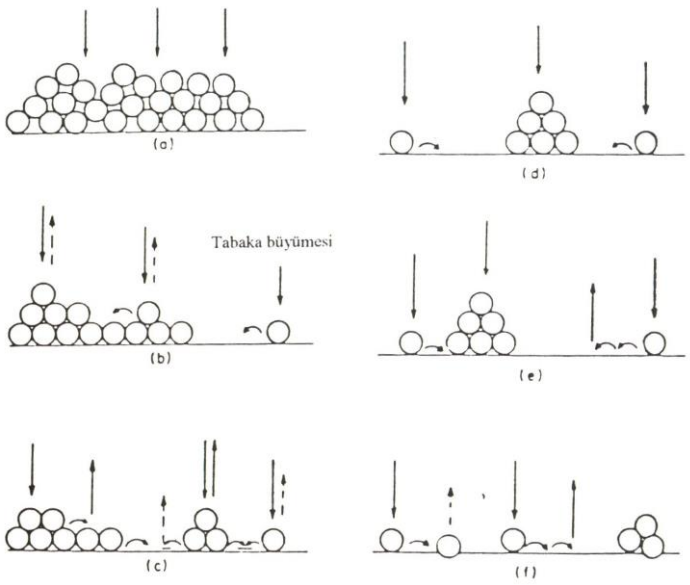
meydana gelmez. Yüksek çarpma hızlarında kararlı ve yarı kararlı atom demetleri oluşabilir ve difüze olan atomların bağlanması sonucunda büyüyebilir. Yüksek çarpma hızlarında oluşan kritik çekirdek çok küçüktür; sadece 2-3 atomdan meydana gelir. Çekirdeklenme hızı terimi, kararlı çekirdeğin oluşma hızı olarak tanımlanır. Çekirdeğin büyümesi; çekirdekçiklerin karşılıklı teması, kaynaşması ve kompakt bir film oluşturması sonucu meydana gelir. Çekirdeklenmenin atomik teorisinde, difüzyon aktivasyon enerjileri ile film-film ve film-taban malzeme atomları arasındaki bağlanma enerjileri büyük öneme sahiptir. Yüzeye biriktirilen atomlar için üç tip bağ enerjisi gözönüne alınmalıdır:

1) Taban malzemeye adsorpsiyon enerjisi (Ea)

2) Biriktirilen atomların üst katmanındaki adsorpsiyon enerjisi (Ea').

3) Adsorbe olan iki atom arasındaki bağ enerjisi (E_2).

Bu model yardımıyla, farklı biriktirme koşulları için çekirdeklenme ve büyüme modları elde edilebilir. Düşük taban malzeme sıcaklığı ve yüksek çarpma hızları ($R/N_0^2.D \geq 1$) için, çarpan atomlar ilk yoğuştukları bölgeye bağlanır ve bunun sonucunda oldukça düzensiz bir film yapısı meydana gelir. Bu durum Şekil 3.7a'da gösterilmiştir. Burada R çarpma hızı, N_0 taban malzeme yüzeyindeki muhtemel bölge sayısı, D ise yüzey difüzyon katsayısıdır[5,22].



Şekil 3.7: Çekirdeklenme türleri[5,22].

Daha yüksek sıcaklık ve düşük biriktirme hızlarında ($R/N_0^2.D<1$) ve taban malzeme üzerinde yüksek bir adsorpsiyon enerjisi mevcut olması durumunda (Ea >Ea') atomik katmanlar oluşur. İkinci katmandaki atomlar desorpsiyon eğilimindedir (Şekil 3.7b). Ayrıca tabaka sayısı arttıkça Ea' azalır. Bu kuvvetli atom-taban malzeme bağı Frank-van der Merwe modeli olarak isimlendirilir.

Atomların bağ enerjilerinin, adsorpsiyon enerjisinden daha yüksek olması durumunda (E_2 >Ea'), ilk tabakanın üzerinde adacıklar oluşur. Atomlar üst katmanlardan hızla desorbe olurlar ve böylece film kalınlığı çok düşük seviyede kalır; bir kristal kütlesi oluşmaz. Bu filmler kararlı bir mikroyapıya sahip değillerdir. Bu durum Stranski-Krastanov modeli olarak adlandırılır (Şekil 3.7c).

Atomlar arasındaki bağ enerjisi, taban malzeme üzerine adsorpsiyon enerjisinden daha yüksek ise (E_2 >Ea), başlangıç itibariyle üç boyutlu çekirdek oluşur. Film oluşumu, adacığın bütünüyle büyümesi şeklinde gerçekleşir. Bu durum genel olarak, yalıtkan taban malzemeler üzerine metalik filmlerin biriktirilmesi sırasında gerçekleşir. Film yüzeyinden atomların desorbe olup olmamasına bağlı olarak, tam ya da kısmi yoğunlaşma meydana gelir (Şekil 3.7d ve e). Çekirdeğin kritik boyutu, E_2 bağ enerjisiyle ilişkilidir. E_2 değeri yükseldikçe kritik boyut azalır. Çok yüksek E_2 değerlerinde, kritik boyut tek atom bile olabilir (Volmer-Weber modeli).

Ea ve E_2 değerlerinin çok düşük olması durumunda adsorpsiyon meydana gelmez ve bunun sonucunda çok düzgün bir yüzeyde çekirdeklenme de oluşmaz. Yüzeyde hatalı bölgeler mevcutsa, bu bölgeler daha yüksek adsorpsiyon enerjisine sahip oldukları için çekirdeklenme merkezleri olarak davranırlar (Şekil 3.7f)[5].

3.3.4 Çekirdek Büyüme Modelleri

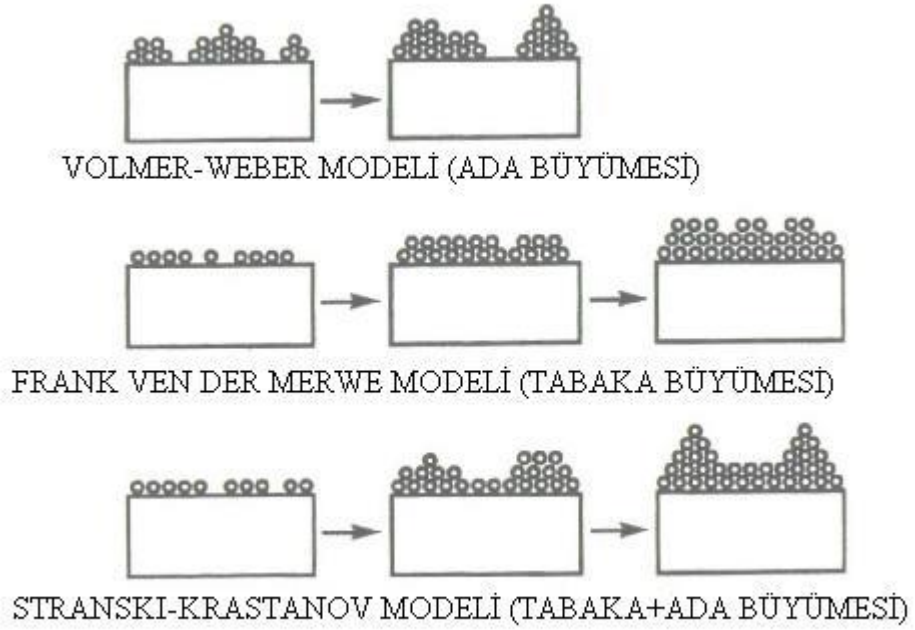
Çekirdek büyümesi, adatomların doğrudan çekirdeğe çarpması veya yüzey üzerinden çekirdeğe difüzyonu sonucu adatomların çekirdek tarafından toplanmasıyla gerçekleşir. Biriktirilen atomlar ile taban malzeme arasındaki etkileşime bağlı olarak 3 farklı tipte çekirdeklenme mekanizması mevcuttur[17,20,23].

1- Ada büyümesi (Volmer-Weber modeli)

2- Tabaka büyümesi (Frank van der Merwe modeli)

3- Tabaka+Ada büyümesi (Stranski-Karastanov modeli) olarak isimlendirilir.

Bu modeller Şekil 3.8'de gösterilmiştir[17,20,23].



Şekil 3.8: Çekirdek büyüme modelleri[20].

Ada büyümesi, taban malzeme yüzeyinde çekirdeklenmenin meydana gelmesi ve oluşan çekirdeklerin üç boyutlu adacıklar halinde büyümesiyle gerçekleşir. Bu büyüme modeli, biriktirilen atom ya da moleküllerin birbirleriyle yaptığı bağların, taban malzeme ile yaptıkları bağlardan daha kuvvetli olması durumunda meydana gelir. Özellikle oksit taban malzemeler üzerine biriktirilen metal ve yarı iletken filmlerde bu büyüme modeli gözlenir[5,17,18,20,23].

Tabaka büyümesi modelinde ise, en küçük kararlı çekirdeğin büyümesi, taban malzeme boyunca iki boyutlu olarak gerçekleşir ve sonuçta film tüm taban malzeme yüzeyini düzlemsel olarak sarar. Bu büyüme modelinde, atomların taban malzemeyle yaptığı bağlar, birbirleriyle yaptıkları bağlardan daha kuvvetlidir. Oldukça kuvvetli bağlanmış ilk katmanın üzerini, daha zayıf bağlı ikinci katman kapatır. Yarı iletken filmlerin, tek kristal eş eksenli büyümesi, bu büyüme modelinin en önemli örneğidir[5,17,18,20,23].

Tabaka+Ada veya Stanski-Krastanov büyüme mekanizması, önceki iki modelin birleşimidir. Bu modelde bir veya birkaç tabakanın oluşumundan sonra, ada büyümesi meydana gelir. Bu büyüme modeli, metal-metal ve metal-yarı iletken sistemlerinde oldukça yaygındır[20]. Stranski-Krastanov mekanizması özellikle,

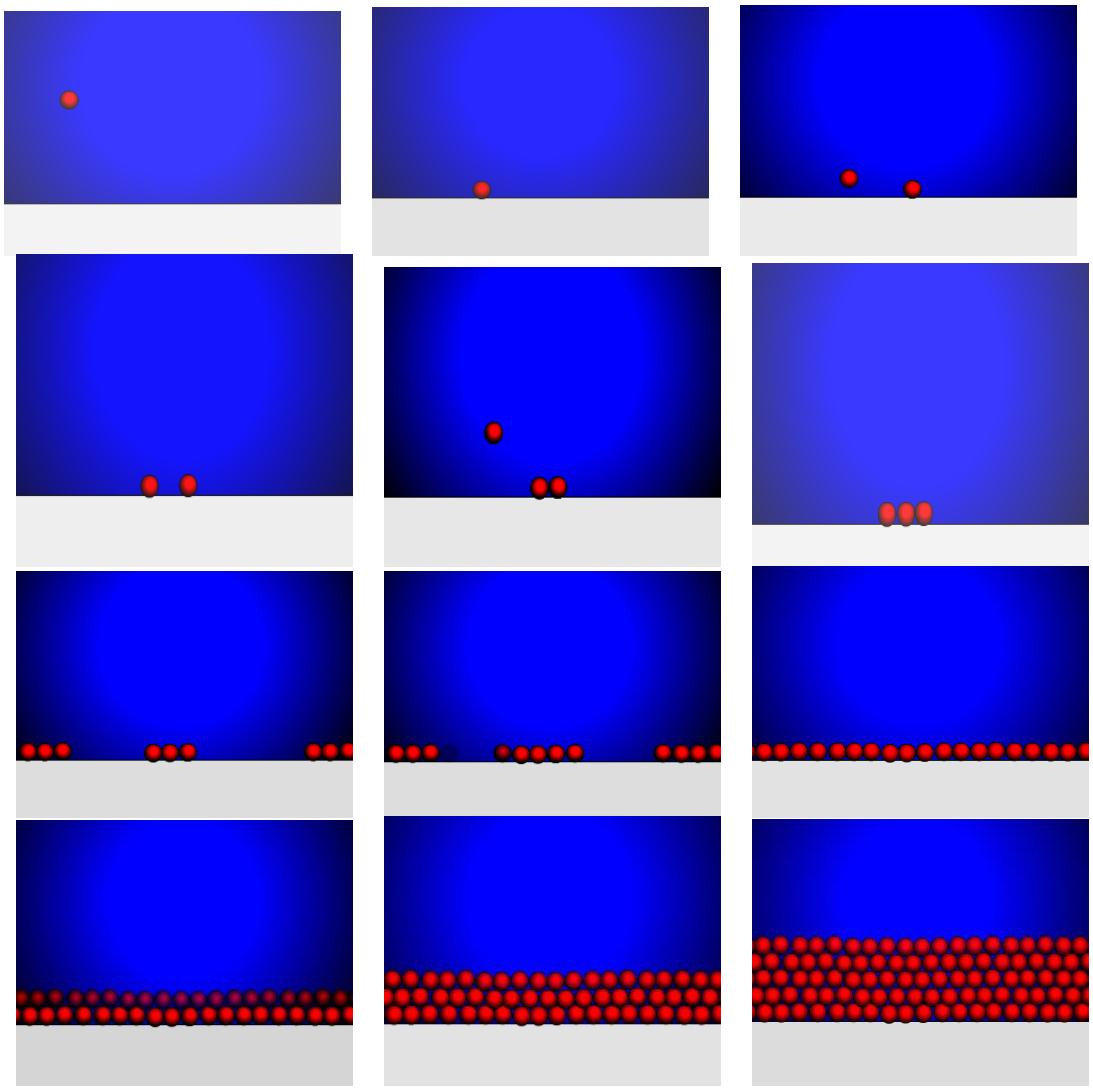
düşük sıcaklıkta yüzey hareketliliğinin düşük olduğu durumlarda metal üzerine metal biriktirmede yaygın olarak gözlenir. Bu büyüme tipleri için koşullar genel olarak termodinamik ve yüzey enerjisi bulgularına göre açıklanır[5,17,23].

Çekirdek temel olarak yüzeyde yanal (ıslatarak) veya dikey büyüyerek sürekli bir film oluşturabilir. Çekirdeklenme yoğunluğu yüksek olduğunda veya ıslatma tipi (yanal) büyüme gerçekleştiğinde, daha az miktarda malzeme ile sürekli bir film oluşturulabilir. Çekirdeklerin büyümesi ve kaynaşması sırasında arayüzeyde boşluklar ve yapısal süreksizlikler oluşabilir. Özellikle çekirdek ile taban malzeme arasında kimyasal etkileşim yoksa dikey büyüme gerçekleşir.

Çekirdeklenen atomlar ile taban malzeme arasında düşük seviyede kimyasal etkileşimin olduğu durumlarda, çekirdekler adacıklar halinde büyüyerek sürekli film oluştururlar. Çekirdeklerin kaynaşması, çekirdeğin sıcaklığı atomik difüzyonun ve yeniden düzenlenmelerin olmasına yetecek kadar yüksek olduğunda gerçekleşir. Kaynaşma, kolonsal büyümenin ve filmde yüksek kalıntı gerilmelerin mevcut olduğu durumlarda artar.

Eğer adatomlar ve taban malzeme arasında kuvvetli kimyasal etkileşim varsa; ancak difüzyon az ise, filmin kristalografik yönlenmesi, taban malzemenin kristalografik yönlenmesinden etkilenir. Buna eş eksenli (epitaxial) büyüme adı verilir[5,17,18,20,21,23].

Tabaka büyümesinin simülasyonu Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Tabaka büyümesinin çekirdeklenme ve büyüme simülasyonu[24].

3.3.5 Yüzey Enerjisinin Etkisi

Çekirdeklenme olayı, yüzey enerjisiyle yakından ilişkilidir. Yüzey enerjisi, adsorbe olan atomların birbirlerini çekmesi sonucu oluşur. Yüzeyin oluşumu, taban malzeme yüzeyinin üst katmanındaki moleküler temasın ortadan kaldırılması; yani bağların kırılması sonucunda olur ve enerjiye ihtiyaç duyar. Adsorbe olan atomların arasındaki hareketi arttırmak için, toplam yüzey enerjisinin en aza indirilmesi gereklidir. İnce film büyümesinde, yüzey enerjisi (γ) değişkendir. γ değeri yüzeyden, kimyasal bileşimden, kristalografik yönlenmeden, atomik yeniden oluşumlardan ve atomik ölçekte pürüzlülükten etkilenir. Örneğin YMK kafes sisteminde, (111) düzlemi en sıkı paketli düzlemdir ve bu düzlemde yüzeye zayıf bağlı doymamış bağların sayısı diğer düzlemlerden daha azdır. Bu nedenle, YMK kafes sisteminde

(111) düzlemi en düşük yüzey enerjisine sahiptir. Farklı kristal yapıları için, düşük yüzey enerjili düzlemler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Çeşitli kafes sistemleri için düşük yüzey enerji düzlemleri[18].

Kafes Sistemi	Düşük Yüzey Enerjili Düzlem
HMK	(110)
YMK	(111)
SPH	(0001)
NaCl Tipi	(100)
Elmas	(111)

Bir taban malzeme yüzeyine yapılan biriktirme işleminde, çekirdeklenme davranışı taban malzemenin yüzey enerjisinden kuvvetle etkilenir. Burada taban malzeme yüzey enerjisi (γ_s), taban malzeme-film arayüzey enerjisi (γ_i) ve film serbest yüzey enerjisi (γ_f) terimleri kullanılarak bir modelleme yapılabilir. Yeterli oranda yüzey difüzyonu olduğu varsayıldığında, biriktirilen film malzemesi yüzeyde yeniden düzenlenerek, yüzey enerjisini en aza indirebilir. Eğer yüzey difüzyonu yetersizse, her film atomu bulunduğu yere yapışır ve düzensiz film büyümesi gerçekleşir. Yeterli yüzey difüzyonu olması durumunda, düşük yüzey enerjisi sebebiyle film yüzeye yayılır ve yüzeyi "ıslatır". Bu durum aşağıdaki bağıntıda gösterilmiştir:

$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s \qquad \textbf{(3.8)}$$

Yani, ıslatılmış taban malzeme için toplam yüzey enerjisi, çıplak taban malzeme yüzeyinin enerjisinden daha düşüktür. Bunun sonucunda, atomik tabakaların büyümesi ile meydana gelen Frank van der Merwe (Tabaka Büyümesi) modeli gerçekleşir. Bu model Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Bu büyüme modelinin gerçekleşmesi için, film ve taban malzeme arasında, γ_i değerini azaltmaya yetecek kadar kuvvetli bağların oluşması gereklidir. Böyle bir bağlanma olmadığında, aşağıdaki bağıntıda verilen durum gerçekleşir:

$$\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s \qquad \textbf{(3.9)}$$

Bu durumda, filmin taban malzeme yüzeyinde yayılması, toplam yüzey enerjisini arttıracaktır. Böylece, yetersiz taban malzeme-film bağının oluşması sebebiyle, film taban malzeme yüzeyini ıslatamaz ve büyüme üç boyutlu adacıklar şeklinde gerçekleşir (Volmer-Weber modeli).

Stranski-Karastanov (Tabaka+Ada Büyümesi) modelinde ise, biriktirme işlemi sırasında yüzey enerjisindeki değişimler sonucu bir veya birkaç atomik tabakadan sonra, tabaka büyümesinden ada büyümesine dönüşüm meydana gelir.

Genel olarak, bir büyüme modelinin etkinlik kazanması, γ_i değerine bağlıdır. γ_i azaldıkça tabaka büyümesi, γ_i arttıkça ada büyümesi etkinlik kazanır. Film-taban malzeme bağının kuvvetlenmesiyle γ_i azalır. Örneğin kaplama ara tabakaları veya iyon bombardımanı ve iyon kaplama gibi yüksek enerjili teknikler kullanıldığında, film ile taban malzeme arasındaki bağ aktivasyon enerjisi kolayca aşılır ve bunun sonucunda γ_i azalır. Özellikle yüksek enerjili tekniklerin kullanılması, film yapısının modifiye edilmesinde çok etkilidir[18].

3.3.6 Çekirdeklenme Yoğunluğu

Genel olarak, birim alandaki çekirdek sayısının veya çekirdeklenme yoğunluğunun, düşük kalınlıkta tüm yüzeyi tamamen kapatacak ve yüzeyle iyi temas sağlayacak yoğun bir film oluşumu için yüksek olması gereklidir. Çekirdeklenme yoğunluğu ve büyüme davranışı, taban malzeme yüzeyinin faz dağılımı ve kristalografik yönlenmesine bağlı olarak farklılıklar gösterir. Çekirdeklenme yoğunluğunun ve film büyüme davranışının değişimi film özelliklerinde değişimlere yol açmaktadır.

Taban malzeme yüzeyine biriktirilen atomların çekirdeklenme yoğunluğu farklı yollarla modifiye edilebilir[17].

- Biriktirme sıcaklığının değiştirilmesi: Sıcaklık arttırıldığında yüzeyle reaksiyon ve yüzey hareketliliği artar. Sıcaklıkta azalma ise yüzey hareketliliğini azaltır.
- Biriktirme hızını (veya plazma enerjisini) arttırma, adatomların çarpışma olasılığını arttırır.
- Yüzey kimyası değiştirilerek (örneğin yüzeyi temizleme) yüzey daha reaktif hale getirilebilir.

- Yüzey üzerinde latis hataları gibi elverişli çekirdeklenme merkezleri oluşturmak. Yüksek enerjili iyon bombardımanı ile veya yüzeyi pürüzlendirerek latis hataları oluşturulabilir.

3.4 Film Büyümesi

Film büyümesi, biriktirilen atomların sürekli çekirdeklenmesi ile gerçekleşir. Film büyümesi ve çekirdeklenme tipi; film yoğunluğu, yüzey alanı, yüzey yapısı ve tane boyutu gibi bir çok film özelliğini belirler. Film büyümesini etkileyen önemli faktörler[17]:

- Taban malzeme yüzey pürüzlülüğü
- Yüzey sıcaklığı
- Adatomların yüzey hareketliliği
- Geometrik gölgeleme etkisi (Geliş açısı etkisi)
- Biriktirme işlemi sırasında kütle transferi ve boşluk oluşumu.

Yüzey yapıları çok düzgünden (cam yüzeyi gibi), çok pürüzlüye (sinterlenmiş malzeme yüzeyi) kadar geniş bir aralıkta değişir. Genel olarak film büyümesi sırasında yüzey pürüzlülüğü artar; çünkü bazı bölgeler ve kristalografik düzlemler diğerlerinden daha hızlı büyür. Yüzey pürüzlülüğü homojen olmayabilir ve bazı bölgelerde çizikler, yapışmış partiküller vb. olabilir. Bunlar bu bölgelerdeki film özelliklerinde değişimlere yol açar[17].

Film büyümesinde de, çekirdek büyümesiyle aynı mekanizmalar etkindir. Bu nedenle, film büyümesi mekanizması, yüzey enerjisiyle yakından ilişkilidir. Yani;

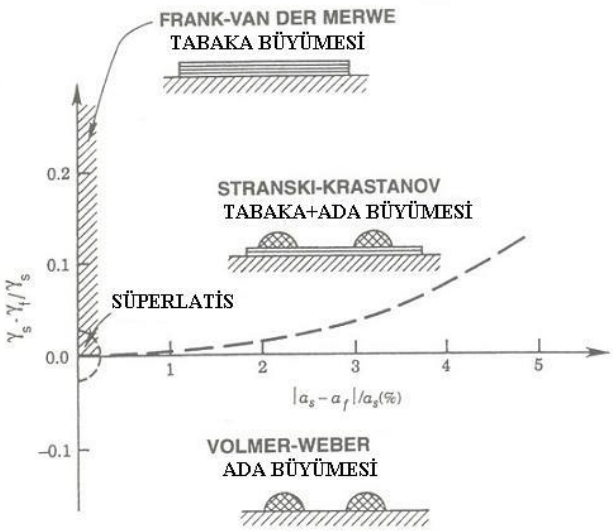
$\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s$ durumunda ada büyümesi,

$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$ durumunda tabaka büyümesi,

Başlangıçta $\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$, birkaç tabaka sonra $\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s$ olduğunda ise tabaka+ada büyümesine bağlı olarak film büyümesi baskın hale gelir[20].

Metal-yarı iletken sistemlerinde genel olarak $\gamma_s > \gamma_f$'dir. Eğer latis parametreleri arasındaki fark %10'dan küçük ise tabaka büyümesi, %10'dan büyükse tabaka+ada büyümesi etkin hale gelir[20].

Yüzey enerji oranına ve latis uyumuna bağlı, film büyüme rejiminin değişimi Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10: Yüzey enerji oranına ve latis uyumuna bağlı film büyüme rejimleri[20].

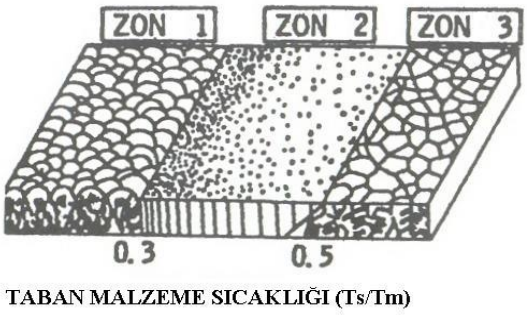
Burada film büyüme rejimini etkileyen diğer unsurlar, taban malzeme sıcaklığı ve biriktirme hızıdır. Genel olarak taban malzeme sıcaklığının artması ve biriktirme hızının azalması ile yüzey difüzyonu artmakta; bunun sonucunda oluşan çekirdekler hızla birbirleriyle kaynaşarak, atomik katmanlar oluşturma eğilimine girmektedir (Tabaka büyümesi- Frank van der Merwe modeli). Diğer yandan, düşük taban malzeme sıcaklığı ve yüksek biriktirme hızlarında, atomlar düzensiz bir şekilde yüzeye yapışmakta ve çok sayıda küçük çekirdeğin gelişigüzel büyümesi ile düzensiz bir film yapısı meydana gelmektedir[5,22].

3.4.1 Yapısal Zon Modelleri

Buhar fazındaki atomların yoğuşması prosesinde, yüzeye gelen ve adsorbe olan adatomlar, film yüzeyinde geri buharlaşana veya düşük enerjili latis merkezleri tarafından yakalanana kadar difüzyon gerçekleştirirler. Son olarak, bağlanan atomlar kütle difüzyon hareketleriyle, latiste denge konumuna ulaşırlar[20].

Film yapısı yapısal zon modelleriyle açıklanabilir. Yapısal zon modelleri ilk olarak vakumda yapılan kaplamalar için 1969 yılında Movchan-Demchishin tarafından modellenmiştir. Daha sonra Thornton tarafından geliştirilmiş ve daha sonra Meissier tarafından nokta hatalarının ve boşlukların kaynaşmasını da içerecek şekilde modifiye edilmiştir[17,20].

Şekil 3.11'de, farklı Ts/Tm oranlarında (Ts: °K cinsinden biriktirme işlemi sırasındaki film sıcaklığı, Tm: °K cinsinden filmin ergime sıcaklığıdır) oluşan 3 farklı yapısal zon modeli gösterilmiştir[25].



Şekil 3.11: Movchan ve Demchishin'in yapısal zon modeli[5,17,20,25].

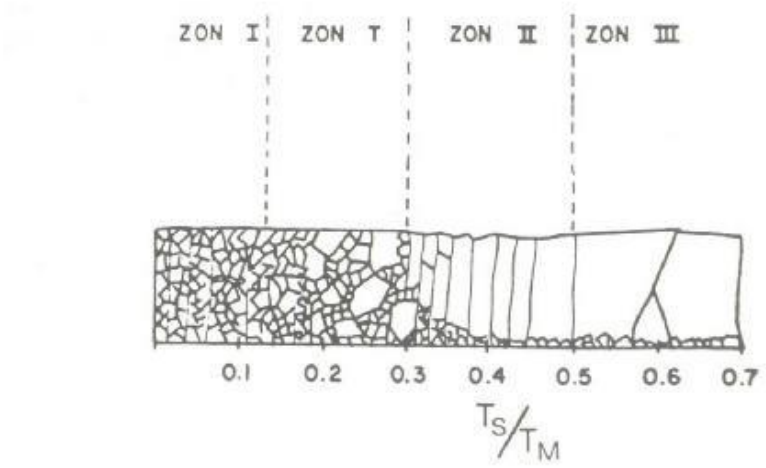
Zon-1 yapısı (Ts/Tm<0,3), lifli tanelerden oluşan ve çok sayıda latis hatası ve gözenekli tane sınırı içeren ince taneli bir yapıdır. Bu yapı, düşük adatom hareketliliğine ve gölgeleme etkisine bağlı olarak, biriktirme sırasında tanelerin sürekli çekirdeklenmesi sonucu oluşur. Yüzeye gelen film atomları, yüzeye çarpma noktalarına yapışırlar ve yapıştıkları noktalarda hareketsiz kalırlar[25]. Kristalitler birbirleriyle temas halinde değildir. Aralarında birkaç yüz angstrom genişliğinde boşluklar vardır. Bu nedenle yapıda porözite miktarı fazla ve yapının yoğunluğu düşüktür. Ayrıca yapıda dislokasyon yoğunluğu ve artık gerilme miktarı da yüksektir[5].

Zon-2 yapısı (0,3≤Ts/Tm<0,5), homojen kolonsal tanelerden oluşur. Ts/Tm'nin artmasıyla, tane boyutu artar. Yapının, yüzey difüzyonu mekanizmalarıyla oluştuğu kabul edilir. Zon-2 yapısı da, yüksek oranda traşlı üst yüzeylere sahip olması sebebiyle düzgündür ama daha mat görünümlüdür. Zon-3 yapısında (Ts/Tm≥0,5), kolonsal tanelerin genişliği kütle difüzyonu ve yeniden kristalleşme ile artar. Bu taneler bazen eş eksenli olarak adlandırılır.

Thornton, bu zon yapısı sınıflandırmasını genişletmiştir. Bu modelde zon-1 ve zon-2 arasına bir zon-T yapısı eklenmiştir. Zon-T yapısı, yoğun düzende lifli tanelerden oluşur ve boşluk miktarı azdır. Zon-T yapısına sahip filmler, daha yoğun ve zon-1 ve zon-2'ye göre daha düzgün yüzey yapısına sahiptirler. Filmin tane boyutundaki azalma ve film yoğunluğundaki artış, iyon bombardımanı ile kolaylaştırılır[25].

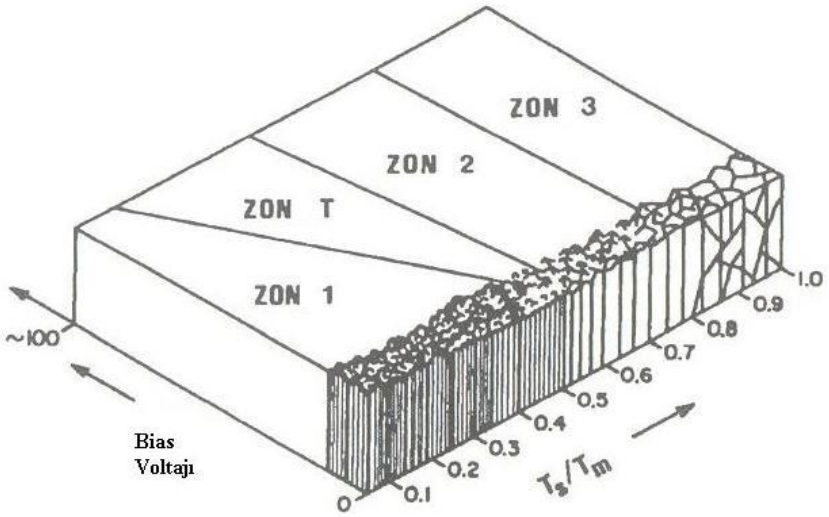
Movchan ve Demchishin'in modeli, saf metallerin biriktirilmesi üzerine yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir ve Thornton'un modelindeki geçiş zonunu (Zon-T) kapsamamaktadır. Zon-T, saf metallerin biriktirilmesi sırasında belirgin olarak oluşmaz; kompleks alaşımların ve refrakter bileşiklerin biriktirilmesi sırasında net bir şekilde gözlenebilir[5].

Zon yapılarının kesitten görünümleri Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12: Çeşitli zon yapılarının kesit görünümleri[20].

Messier, zon-1 ile zon-T sınırının lineer olmadığını ve uygulanan taban malzeme bias voltajına bağlı olarak değiştiğini bulmuştur. Bombardıman enerjisi arttığında, zon-T'nin genişliği artmaktadır; zon-1'in ise genişliği azalmaktadır. Bu model Şekil 3.13'te gösterilmiştir[5,17,20,25]. Şekilden görüldüğü gibi, biriktirme sırasında yüksek bias voltajı uygulanması ve atomların iyonize edilmesi durumunda Zon-1 yapısının oluşma aralığı önemli oranda daralmaktadır. Bu olay şu şekilde açıklanabilir; bias voltajı uygulanması durumunda buharlaşan atomların kinetik enerjilerinde önemli bir artış meydana gelmektedir. Ayrıca oluşan iyon bombardımanı yüzeye biriken atomların hareketliliğini ve çekirdeklenme hızını arttırmaktadır[5].



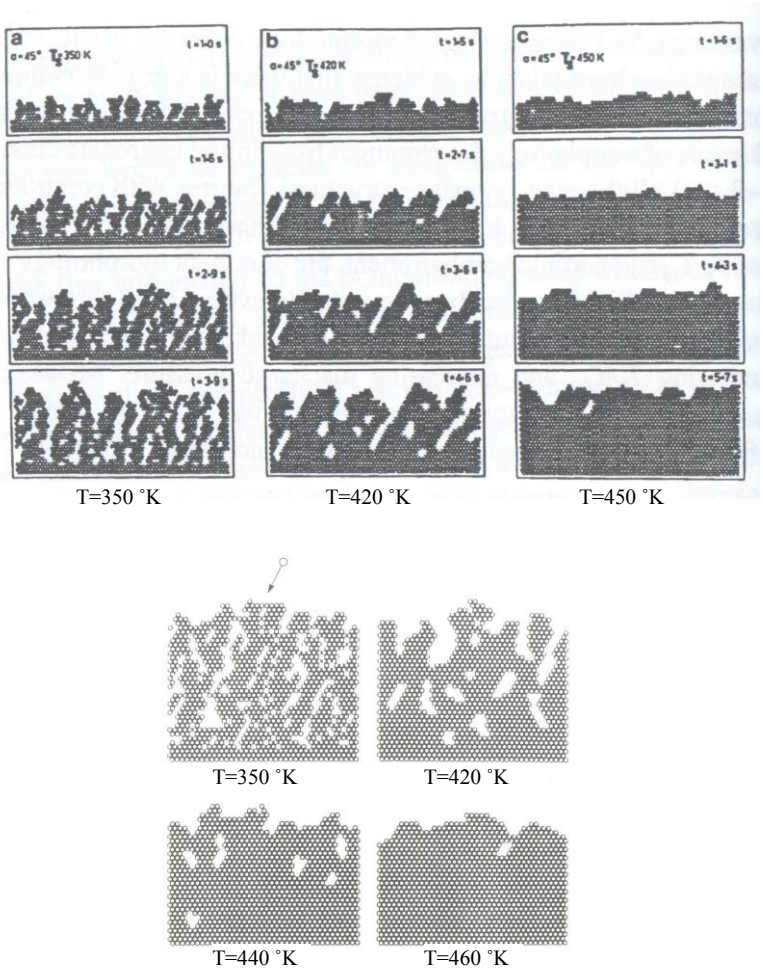
Şekil 3.13: İyon bombardımanının ve sıcaklığın zon yapılarına etkisi[25].

3.4.2 Film Büyümesinin Bilgisayar Simülasyonları

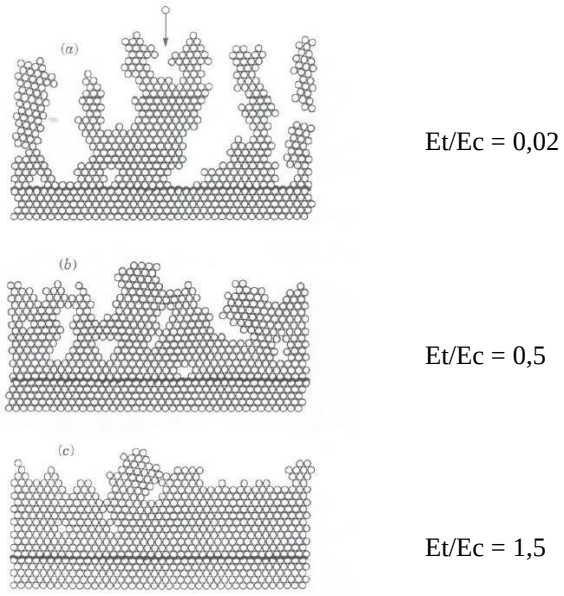
İnce filmlerin fiziksel yapısı, büyüme sırasında adatomların hareketliliği ile ilişkilidir. Adatom enerjisinin kaynakları; ısıl, iyon bombardımanı veya kimyasal destekli hareketliliktir.

Film büyümesi için Monte Carlo ve Moleküler Dinamik bilgisayar simülasyonları kullanılmaktadır. Farklı taban malzeme sıcaklıklarında, nikel filmlerin iki boyutlu büyüme modeli Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Ts/Tm'nin artmasıyla, adatomların gölgelenmiş bölgelere göçü artmakta ve bunun sonucunda büyüme sırasında boşluk miktarı azalmaktadır[25].

İyon bombardımanı ve iyon kaplama teknikleriyle, iyonların taban malzeme yüzeyine ulaşma enerjileri arttırıldığında da aynı sebeplerden dolayı büyüme sırasında boşluk miktarı azalmakta ve film yoğunluğu artmaktadır. Taban malzemeye ulaşan iyonların enerjisine bağlı olarak, film büyümesinin iki boyutlu moleküler dinamik simülasyonları Şekil 3.15'te gösterilmiştir.



Şekil 3.14: Taban malzeme sıcaklığının film büyümesine etkisi[18,25].



Şekil 3.15: İyon enerjisi artışının film büyümesine etkisi[18].

3.5 Film Büyümesinin Geliştirilmesi

3.5.1 Taban Malzeme Yüzey Yapısı

Taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü film özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Eğer taban malzeme yüzey yapısı kontrol edilmezse, film büyümesi ve filmden beklenen özellikler farklılıklar gösterebilir. Genel olarak, parlatılmış düz yüzeylere biriktirilen filmler, pürüzlü yüzeylere biriktirilen filmlere kıyasla kütlesel özelliklerine daha yakındır.

3.5.2 Geliş Açısı

İyon akışının geliş açısı sistem geometrisine, buharlaştırma kaynağına, taşıyıcı tasarımına ve taşıyıcı hareketine bağlıdır. Genel olarak, iyonların geliş açısı yüzeye dik olduğunda film yoğunluğu artar ve kütlesel değerlere yaklaşır.

3.5.3 Biriktirme İşlemi Sırasında Çekirdeklenmenin Düzenlenmesi

Reaktif biriktirme işlemlerinde gaz kısmi basıncının büyüme, yapı, yüzey ve film özellikleri üzerine etkisi vardır. Yüksek kısmi gaz basınçlarında yüzey hareketliliği azalır ve yüksek biriktirme sıcaklıklarında bile kolonsal yapı oluşumuna yol açar.

3.5.4 Yüksek Enerjili İyon Bombardımanı

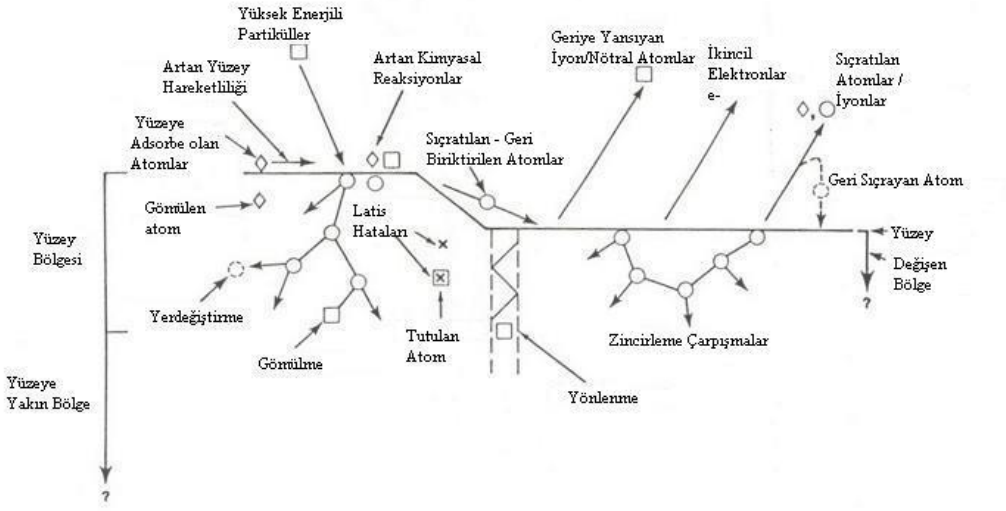
FBB proseslerinde, atomik boyutta yüksek enerjili partiküller ile bombardıman yapılması film özelliklerini etkiler. Bu yüksek enerjili biriktirme işlemine “iyon kaplama” adı verilir ve bu bombardıman işlemi, film büyümesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bombardıman işlemi sürekli veya periyodik olabilir.

Bombardımanın etkileri:

- İkincil elektronların oluşumu
- Bazı yüksek enerjili partiküllerin geri yansıması
- Yüzeye yakın bölgede atomsal yer değiştirmelerin olması
- Yüzey atomlarının sıçratılması
- Yüzeyin ısıtılması
- Atomların latis konumlarından ayrılması sonucu latis hatalarının oluşturulması
- Bombardıman yapılan iyonların latis boşluklarında tutulması

- Atomların latis içine doldurulması (Bunun sonucunda basma gerilmesi oluşur)
- İyonların yüzeyin altına aşılanması (implantasyon)
- Yüzeyin kimyasal reaktifliğinin değiştirilmesi

İyon bombardımanı sırasında, taban malzeme yüzeyinde gerçekleşen mekanizmalar Şekil 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3.16: İyon bombardımanı sırasında, taban malzeme yüzeyinde gerçekleşen mekanizmalar[17].

Yüksek enerjili partikül bombardımanıyla büyüyen bir filmde, yüzeyde ve yüzeye yakın bölgede sürekli olarak iyon gömülmesi meydana gelir ve büyüyen film içinde bombardıman etkileri oluşur.

Bombardıman enerjisinin çoğu yüzeye yakın bölgede harcanır ve ısıya dönüşür. Isıtma, film oluşumu sırasında difüzyon ve gerilim boşalması gibi yüzey hareketlerine yol açabilir. Filmin ısıl iletkenliği düşükse, film büyümesi sırasında kalınlık arttıkça yüzeyde ısınma meydana gelir.

Film büyümesi sırasında partikül bombardımanı "atomik darbeleme" etkilerine sebep olur. Yüzey atomları darbeye maruz kalır ve yüzey bölgesinde latis arayer merkezlerini ve boşlukları doldurur. Bunun sonucunda filmde yoğunlaşma meydana gelir ve filmin basma gerilmeleri artar. Yoğunlaşma filmde bir takım özellikleri değiştirir. Partikül bombardımanı tipik olarak filmin tane boyutunu azaltır; ancak

bombardıman sırasında fazla ısınma meydana gelirse tane büyümesine yol açabilir. Bombardıman ayrıca film malzemesinin sıçratılmasına ve yeniden biriktirilmesine sebep olur. Böylelikle gevşek bağlı atomsal yapılar uzaklaştırılarak filmde yoğunlaşma sağlanır. Bombardıman ayrıca yüzeyin temizlenmesini de sağlar[17].

3.5.4.1 İyon Bombardımanının Film Mikroyapısına ve Tercihli Yönlenmeye Etkileri

İyon bombardımanı, film mikroyapısı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Artan iyon enerjisiyle:

1- Gözenekli kolon sınırları yoğunlaşır

2- Yüzeyde hatalar oluşturulur

3- Yüzeyde oluşan hatalar, yeniden çekirdeklenme hızını arttırır

İyon enerjisi değeri; iyon türünün, iyon akım yoğunluğunun, basıncın ve biriktirme sıcaklığının bir fonksiyonudur. İyon enerjisinin artmasıyla:

1- Artan adatom hareketliliği ve artan iyonlaşma oranı. Bunun sonucu artan film yoğunluğu[20,25].

2- İyon bombardımanının yol açtığı yüzey hataları üzerinde artan yeniden çekirdeklenme ve tane boyutunun küçülmesi[25].

3- Adatom hareketliliğinin aşırı artması durumunda oluşan tane büyümesi[25].

4- Yüksek iyon enerjilerinde, film yapısındaki boşluklar kapatıldığı için, çekme iç gerilmeleri azalır[20].

İyon bombardımanının diğer bir etkisi, film kristalografisini değiştirmesidir. Örneğin iyon kaplama yöntemiyle biriktirilen TiN filmlerde, filmin tercihli kristalografik yönlenmesi, iyon enerjisi arttığında (111) düzleminden, (200) düzlemine değişmiştir[20,25]. Çok yüksek iyon enerjilerinde, yine (111) yönlenmesi tercihli hale gelmiştir[20].

3.5.5 Latis Hataları ve Boşluklar

Latis hataları; atom boşlukları, atom kümeleri ve dislokasyonlar gibi latis düzensizlikleridir. Boşluklar, yoğunluk gibi film özelliklerini etkilerler. Latis hataları, film büyümesi sırasında tüm latis konumlarını doldurmayan atomlar

tarafından oluşturulur. Filmdeki latis hataları elektriksel iletkenliği de etkiler. Genel olarak, yüksek hata yoğunlukları, zayıf elektriksel iletkenliğe yol açar.

Biriktirme işlemi sırasında hata yoğunluğu, bombardıman enerjisine bağlıdır. Latis hatalarının sayısı başlangıçta bombardıman enerjisiyle azalır, 200 eV'un üzerindeki değerlerde artar.

3.5.6 Film Yoğunluğu

Film yoğunluğu; elektrik direnci, kırma indeksi, mekanik deformasyon gibi bazı film özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir. Düşük sıcaklıklarda ve iyon bombardımanı yapılmayan koşullar altında biriktirilen filmin yapısı geometrik etkilerle belirlenir; partiküllerin geliş açısı film yoğunluğu üzerinde önemli etkiye sahip olur. Bombardıman koşullarında, implantasyon, geri sıçrama, sıçratma ve yeniden kaplama, artan çekirdek yoğunluğu ve adatomların artan yüzey hareketliliği filmin yoğunluğunu arttırıcı ve film özelliklerini düzenleyici etkiye sahiptir. Yüksek enerjili partikül bombardımanı, filmin yüzeyi tamamen kapatması özelliğini de geliştirir ve biriktirilen filmdeki gözenekleri azaltır. Bu artan yoğunluk ve gelişmiş yüzey kapatma etkisi, daha iyi korozyon direnci, artan sertlik, azalan elektrik direnci gibi istenilen film özelliklerine ulaşılmasına yardımcı olur[17].

3.5.7 Mikroyapı Üzerinde Taban Malzemenin Etkisi

Yapısal zon modelleri film mikroyapısının sınıflandırılmasında yeterli bilgi vermesine rağmen, film büyümesi üzerinde taban malzemenin etkilerini içermemektedir. Sert kaplamaların gözlemlenen mikroyapılarının sadece sıcaklık, iyon bombardımanı gibi proses parametrelerine değil; taban malzeme kristal yapısı, morfoloji, bileşim gibi çekirdeklenmeyi etkileyen kritik etkenlere de bağımlı olduğu belirlenmiştir. Örneğin kaplamalardaki tercihli tane yönlenmesi, yüzey enerjisini azaltma, yoğuşma katsayılarındaki değişim gibi etkilere sahiptir. Bu nedenle, taban malzemenin seçimi ve ön işlemleri de kritik önem taşır.

Örneğin taban malzeme yüzey pürüzlülüğü ve yüzey düzensizlikleri fazla olduğunda, gölgeleme etkisiyle büyümenin sonucu olarak, yüksek boşluk konsantrasyonuna ve pürüzlülüğe sahip zon-1 yapısı, yüksek taban malzeme biriktirme sıcaklıklarında oluşması beklenen zon-2 ve zon-3 bölgelerinde bile oluşabilmektedir.

HSS taban malzeme üzerine TiN kaplanması durumunda, TiN ile VC arasındaki yakın yapısal uyum sebebiyle, VC fazı üzerinde bölgesel bir eşeksenli büyüme gözlemlenmiştir. Bu iki faz da NaCl kristal yapısındadır ve aralarındaki latis uyumsuzluğu sadece %1,6'dır. Çelik matris üzerinde ve molibden karbür veya tungsten karbür fazları üzerinde TiN'in büyük yapısal uyumsuzluğu sebebiyle, eş eksenli büyüme engellenmiştir ve TiN film ince taneli polikristal yapıda büyümektedir.

Buhar fazında elmas büyümesi durumunda, çekirdeklenme oranı taban malzeme türüne kuvvetle bağlıdır. Örneğin karbür yapıcı taban malzemeler (Si, Mo, W gibi) üzerinde elmasın çekirdeklenme yoğunluğu, karbür oluşturmayan taban malzemeler (Cu, Au gibi) üzerindeki çekirdeklenme yoğunluğundan iki kat daha yüksektir. Yüzey çizikleri, tane sınırları ve dislokasyonlar gibi yüzey hataları çekirdeklenme yoğunluğunu şiddetle arttırırlar[25].

4. SERT İNCE FİLMLERİN SERTLİK, ADHEZYON (YAPIŞMA) VE İÇ GERİLME ÖZELLİKLERİ

4.1 Sertlik

4.1.1 Giriş

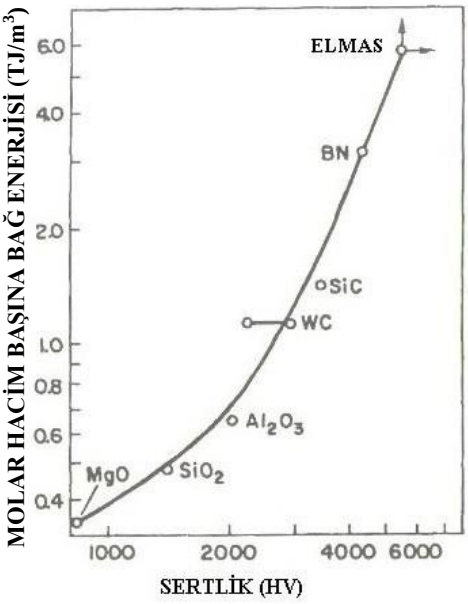
Bir malzemenin sertliği, atomlar arası bağ mukavemetiyle ve kristal yapı ile belirlenir. Yüksek sertliğe sahip malzemeler; yüksek kohezif enerji, kısa bağ uzunluğu ve yüksek kovalent bağ derecesiyle karakterize edilirler. Atomlar arası kuvvetlerin mukavemeti ve bağ uzunluğu, malzemenin elastik özelliklerinin ve sertliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar.

Örneğin yüksek elastisite modülü, denge atom konumunda hem derin potansiyel enerji çukuruna, hem de kısa bağ uzunluğuna karşılık gelir. Sertliği yüksek malzemelerin ayrıca dislokasyon oluşum ve yayılma direnci yüksektir ve aktif kayma sistemleri az sayıdadır.

Dislokasyon yayılmasına ve çoğalmasına yüksek direnç, yüksek bağ mukavemetine ve yüksek Peierls gerilmesine (dislokasyon hareketi için iç latis direnci) sahip malzemelerde elde edilebilir. Ayrıca kovalent bağlar gibi yüksek oranda yönlenmiş bağlar, dislokasyon yayılmasını kısıtlar. Kovalent bağlar, komşu atomlar için benzer orbital enerjileri ve benzer orbital boyutları ile karakterize edilirler. Kovalent bağlar ayrıca yüksek oranda yöne bağımlıdır. Elmas bilinen en sert malzemedir ve tamamen kovalent bağlar içermektedir. Ancak bir çok bileşik tamamen kovalent bağlar içermez; genelde içerdiği bağlar karma niteliktedir. Genel olarak, kovalent bağ oranı azaldıkça, sertlik de azalır. Örneğin TiC (titanyum karbür), TiN (titanyum nitrür) ve TiO (titanyum oksit) aynı kristal yapısına (B1-NaCl) sahip bileşiklerdir ve latis parametreleri benzerdir. Kovalent bağ derecesi, karbondan azota ve azottan oksijene gidildikçe azalmaktadır ve iyonik-metalik bağ oranı artmaktadır. Buna paralel biçimde, TiC'den TiN'e ve TiO'ya doğru sertlikler de azalmaktadır.

Sert bir malzeme hem yüksek kohezif enerji (derin potansiyel çukuru), hem de kısa bağ mesafesine sahiptir. Bu nedenle kohezif enerji, molar hacim gibi bağ mesafesi ile

ilişkili bir parametreye bölündüğünde, ölçülen sertlik değerleriyle iyi bir uyum sağlanabilir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Sertlik ve bağ enerjisi arasındaki ilişki[25].

Sertlik ölçümleri, indentasyon yöntemleriyle yapıldığı için, plastik deformasyon prosesi de sonuçların yorumlanmasında önem kazanır. Sertlik ölçümü sırasında meydana gelen prosesler, sadece ucun altında yoğunlaşan gerilmeleri değil, çok karmaşık bir gerilme dağılımını kapsar. Sertlik ölçümü sırasında ucun altında oluşan plastik deformasyon, temel olarak dislokasyon kaymasıyla meydana gelmektedir. Bu nedenle dislokasyon hareketlerini engelleyen hatalı bölgeler, malzeme sertliğini önemli oranda arttırırlar. Sertlik değerini etkileyen tipik mikroyapı etkenleri; tane sınırları, çökelti partikülleri, dislokasyonlar, empürite atomları ve boşluklardır. İnce filmler genellikle kütle malzemeye göre çok daha küçük tane boyutuna ve daha fazla sayıda diğer hatalara sahiptirler.

İnce film yapısındaki en temel özellik küçük tane boyutudur (genellikle <1 μm). Aslında tane boyutu çoğunlukla 100 nanometreden daha düşüktür ve bazen 5-10 nanometre kadar küçük olabilir. Metal ve alaşım filmlerde küçük tane boyutu, Hall-Petch bağıntısıyla uyumlu bir şekilde sertlikte artışa yol açar.

$$H = H_0 + kd^{-1/2} \qquad \textbf{(4.1)}$$

Burada H film sertliği, H_0 iç sertlik, d tane boyutu ve k malzemeye bağlı bir sabittir. Bu bağıntı ilk olarak akma mukavemeti için geliştirilmiştir ve tane sınırlarına dislokasyon yığılmaları prensibine dayanmaktadır. 20 nanometre kadar küçük tane boyutlarında sertlik için de doğru sonuçlar vermektedir[25].

4.1.2 Film Sertliği

Sert kaplamaların, üzerinde en çok çalışılan özelliklerinden biri sertliktir. Bununla birlikte, kendisinden daha yumuşak bir taban malzeme üzerine, sadece birkaç mikron kalınlıkta biriktirilen bir filmin sertliğini ölçmek kolay değildir. Yaygın olarak düşük yükler (≤10 gr.) gereklidir. Böylelikle indentasyon derinliği, toplam film kalınlığının küçük bir oranı olarak kalır. İnce filmlerin sertlik değerlerinin doğru olarak ölçülmesindeki zorluklara rağmen, ince filmlerde genel olarak elde edilen özel mikroyapılar filmlerin plastik deformasyon davranışları üzerinde etkiye sahiptir ve bu sebeple film sertliğini de etkiler. İnce filmlerin en çarpıcı özellikleri arasında, genellikle küçük tane boyutuna ve anizotropik kolonsal yapıya sahip olması sayılabilir. Yoğun metal filmler için, tane boyutunun küçük olması sertlik değerini arttırmaktadır. Sertlik özellikle tane boyutunun 20 nanometrenin altına inmesiyle önemli artış sergiler. Bu durum, Hall-Petch bağıntısıyla ilişkilidir. İnce filmlerin sertliğinin, kütlesel malzemelerden daha yüksek olmasının küçük tane boyutu ile ilişkili olduğu Rickbery ve Burnett[25] tarafından saptanmıştır. Ancak aynı araştırmacılar tarafından, bazı durumlarda, yüksek biriktirme sıcaklıklarında tane boyutunun büyümesine rağmen, sertlikte artışlar da raporlanmıştır. İyon bombardımanı kullanılmaksızın yapılan biriktirme işlemlerinde, artan sıcaklık ile tane ve kolon sınırlarındaki boşluklar doldurulduğu ve film yoğunluğu arttırıldığı için, tane büyümesine rağmen sertlikte artışlar meydana gelmektedir. Bu sebeple, sertliğin yüksek olabilmesi için öncelikle yoğun film yapılarına ihtiyaç vardır.

Dislokasyonlar ve nokta hataları gibi hataların yoğunluğu, filmlerin gerilme durumunu önemli oranda etkiler. Ayrıca belirli büyüme koşulları altında, özellikle büyüyen film yüzeyi üzerine yüksek enerjili iyon bombardımanı ve bias voltajı uygulanması halinde, filmdeki basma iç gerilmelerinin seviyesi -10 GPa'ya kadar yükselebilir. İç gerilmeler, latisteki atomlar arasındaki ortalama mesafeyi denge konumundan uzaklaştırdığı için, malzemenin elastik özellikleri de değişmektedir. Her bir atomun çevresindeki potansiyel enerji çukurlarının asimetrisine bağlı olarak, basma gerilmeleri, elastik özellikleri çekme gerilmelerinden daha yüksek oranda

etkileyecektir. Malzemelerin sertliğinde, sadece plastik özellikler değil, elastik özellikler de etkili olduğu için, yüksek oranda basma iç gerilmesine sahip malzemelerin sertliği de daha yüksek olacaktır. Ayrıca, yüksek basma iç gerilmelerine sahip malzemelerdeki yüksek hata konsantrasyonu plastik akmayı da kısıtlar ve bu nedenle sertliğin artmasına katkıda bulunur. Plastik akmanın kısıtlanması, yoğun ince filmlerde de doğal olarak elde edilir.

4.2 Filmin Kalıntı Gerilmesi

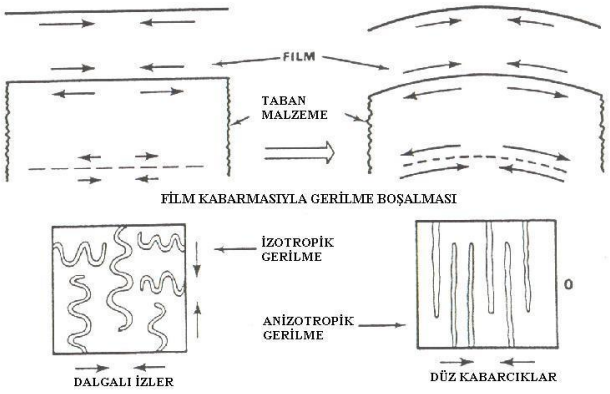
Atomik olarak biriktirilen filmler çekme veya basma yönünde kalıntı gerilmeye sahiptirler ve bu gerilme malzemenin akma veya kırılma mukavemetine ulaşabilir. Filmin kalıntı gerilmesi tam olarak açıklanamamakla beraber, yapılan çeşitli modellemelerde, çekme iç gerilmelerinin atomların boşluklarda hareketsiz kalmasına bağlı olduğu gözlenmiştir. Basma iç gerilmeleri ise atomların birbirlerine olması gerekenden daha yakın olması halinde oluşmaktadır ve genellikle film atomlarının atomik darbeleme etkilerine bağlı gerçekleşmektedir; ayrıca latisteki arayer ve yeralan yabancı atomlarının varlığıyla ilişkilidir. Yüzey üzerindeki reaksiyona bağlı olarak veya kaplama sonrası soğuma sırasında bir faz değişimi meydana gelirse, iç gerilmeler faz değişimine eşlik eden hacimsel değişimle de ilişkili olabilir.

Çekme veya basma gerilmeleri, eğer biriktirme işlemi yüksek sıcaklıklarda yapılırsa, film ile taban malzeme arasındaki ısıl genleşme katsayısındaki farklılıklara bağlı olarak film bünyesinde oluşabilir. Taban malzeme ve film malzemesinin ısıl genleşme katsayıları arasındaki farklılıklar, büzülme farklılığından kaynaklanan ısıl gerilmeler oluştururlar. Bu gerilmeler, hangi malzemenin ısıl genleşme katsayısının daha yüksek olduğuna bağlı olarak çekme veya basma yönünde olabilir. Örneğin HSS (yüksek hız çeliği) üzerinde TiN (titanyum nitrür) kaplama için bu gerilmeler basma yönündedir.

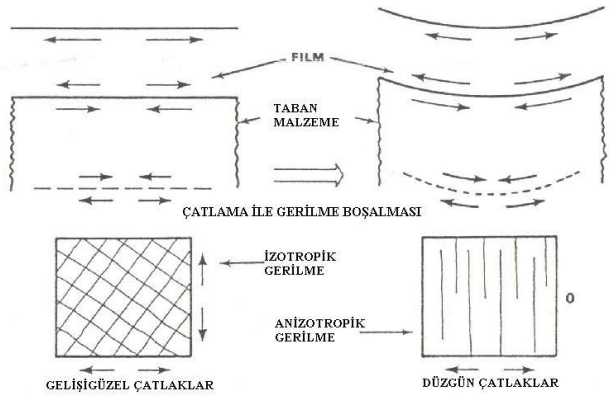
Genel olarak, yüksek basınçlarda biriktirilen (>5 mtorr) filmler çekme iç gerilmeleri içerir. Düşük basınçlarda ve iyon kaplama yöntemlerinde, yüksek enerjili partikül bombardımanı sonucu basma iç gerilmeleri artar.

Basma iç gerilmesi altındaki filmler, taban malzeme çok ince ise genleşmeye çalışırlar. Film dışbükey biçimde genleşerek, taban malzemeyi eğmeye çalışır. Eğer filmde çekme iç gerilmesi mevcutsa, film büzülmeye çalışır ve taban malzemeyi

içbükey olarak eğmeye çalışır. Çekme iç gerilmesinin boşalması, filmde mikro çatlakların oluşmasıyla karakterize edilir. Basma gerilmesinin boşalması ise, filmin kabarması veya dalga görünümü oluşumuyla meydana gelir (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3).



Şekil 4.2: Basma iç gerilmesinin yol açtığı hasar[25].



Şekil 4.3: Çekme iç gerilmesinin yol açtığı hasar[25].

Film büyümesi sırasında kalıntı gerilmeleri düzenlemek için bazı yöntemler mevcuttur. Bunlar:

- Film kalınlığının azaltılması
- Biriktirme işlemi sırasında yüksek enerjili partikül bombardımanı
- Periyodik olarak değişken bombardıman koşulları uygulanarak, birbirlerini sıfırlayan çekme ve basma gerilmeleri içeren tabakalar oluşturmak
- Periyodik olarak yapıya alaşım elementleri eklemek

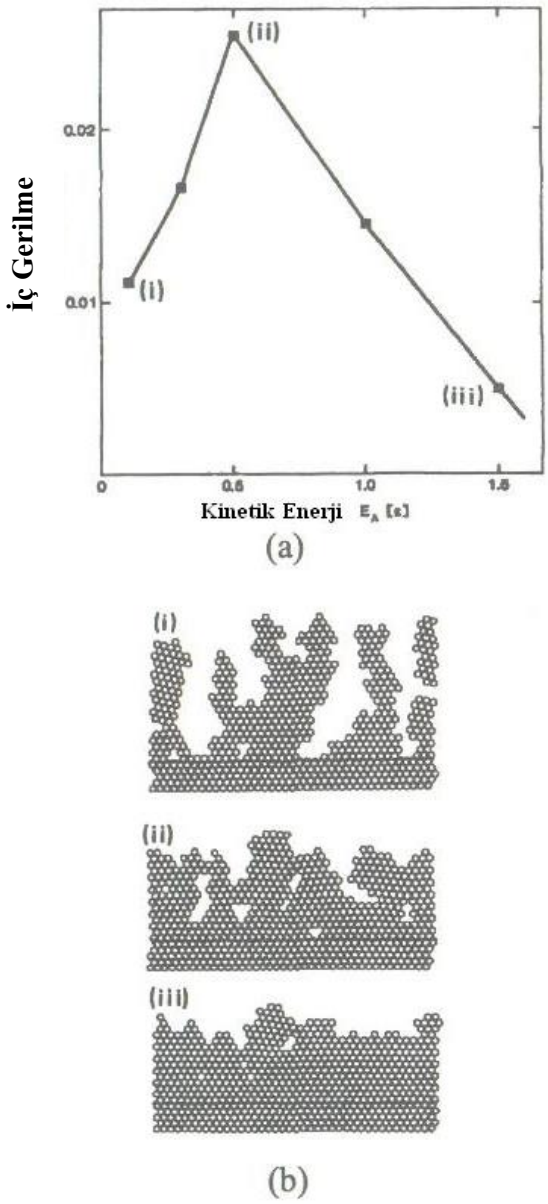
Film gerilmesini kontrol altında tutmak için uygulanan önemli bir teknik, biriktirme işlemi sırasında iyon bombardımanı uygulanmasıdır. Böylelikle, oluşturulan basma

gerilmesiyle, yapıdaki çekme gerilmesi sıfırlanır. Ancak bu işlem proses parametrelerine çok bağımlıdır ve uygun koşulları elde etmek ve korumak zordur[17].

Sert kaplamalardaki gerilmeler çoğunlukla $\sin^2\psi$ yöntemi gibi x-ışınları difraksiyon teknikleriyle ölçülür. Genel olarak, bu tür çalışmalarda elde edilen sonuçlarda, CVD teknikleriyle üretilen filmlerin düşük gerilmeye, FBB teknikleriyle üretilen filmlerin ise yüksek gerilmeye sahip olduğu belirlenmiştir. Gerilmeler çekme veya basma yönünde olabilir; ancak çekme gerilmeleri genelde hasara yol açar.

CVD filmlerdeki gerilmeler, genellikle kaplama ve taban malzeme arasındaki ısıl genleşme katsayısı farklılığından doğan ısıl gerilmelerdir. Biriktirme sıcaklığından, oda sıcaklığına soğutma sırasında oluşan ısıl gerilmeler, kaplama malzemesinin ısıl genleşme katsayısı taban malzemeninkinden yüksek olduğunda çekme; tersi durumda ise basma yönündedir. Örneğin HSS taban malzeme üzerinde 1000 °C'de TiN film büyütüldüğünde, basma gerilmesinin yaklaşık -1 GPa olduğu bulunmuştur. Semente karbür taban malzeme üzerinde TiN film büyütüldüğünde ise, 1,6 GPa'lık çekme gerilmesi oluşmaktadır. TiN, HSS ve semente karbür için ısıl genleşme katsayıları sırasıyla 9,4, 12 ve 5.10^{-6} 1/°K'dir. TiN için Poisson oranı 0,3, elastisite modülü 250 GPa'dır.

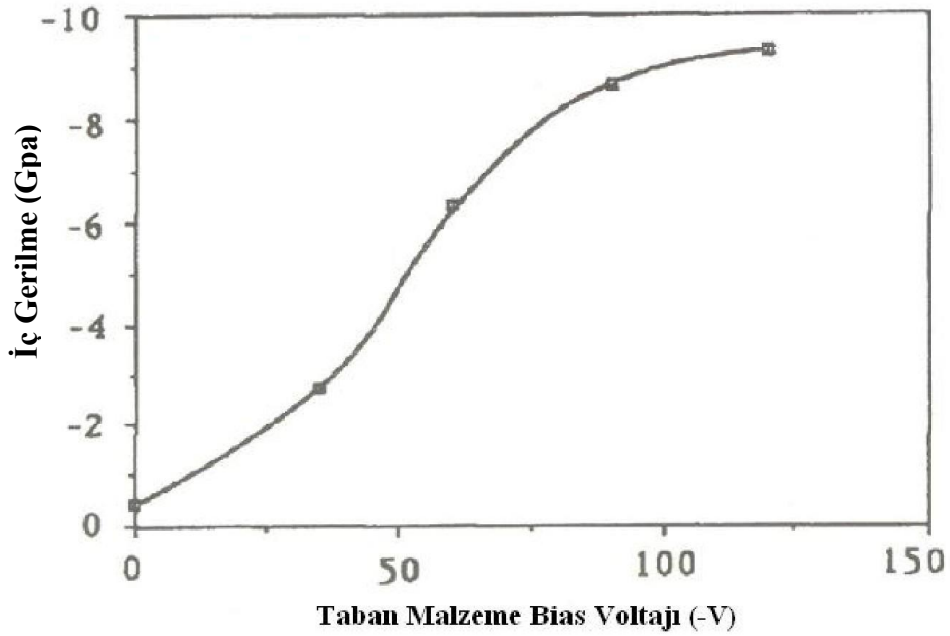
İnce filmlerdeki denge dışı mikroyapı oluşumu, büyüme iç gerilmelerine sebep olur. Çekme gerilmeleri; tane sınırları, film içindeki mikro boşluklar ve gözeneklerden doğabilir. Bu boşluklar genellikle tane veya kolon sınırlarında bulunur. Düşük sıcaklık büyümesi veya zon-1 yapısıyla karakterize edilen böyle mikroyapılarda, boşluklar boyunca atomik çekim kuvvetleri mevcuttur ve bunun sonucunda filmde net bir çekme gerilmesi oluşur. Çekim kuvvetleri mesafeyle azaldığı için, boşluklar büyük olduğunda çekme gerilmesi bileşeni azalacaktır. Boşluk yapısının iyon bombardımanı ile değiştirilmesiyle, çekme gerilmesinin değişiminin bir moleküler dinamik simülasyon örneği Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4: Film iç gerilmesinin yüzeye gelen adatomların kinetik enerjisine bağlı değişimi[25].

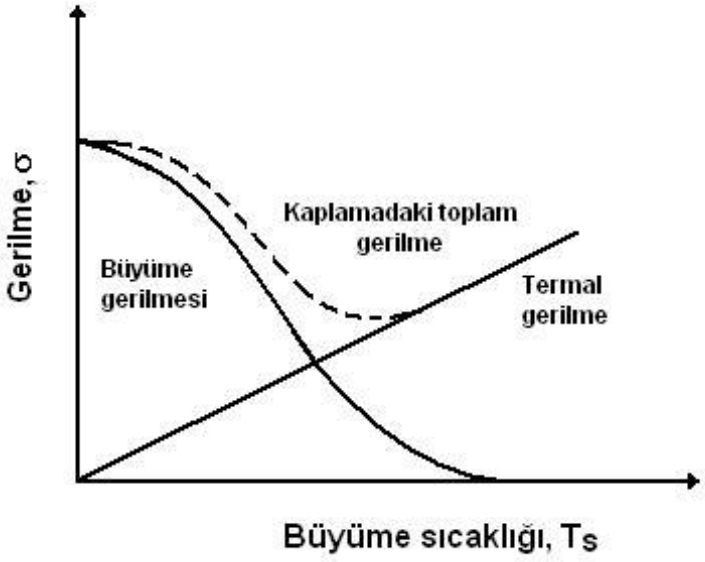
FBB tekniklerinde, basma gerilmelerinin oluşması genel olarak iyon bombardımanıyla ilişkilidir. FBB teknikleriyle film biriktirme sırasında, negatif taban malzeme bias voltajı uygulanarak yapılan iyon bombardımanı, filmlerin basma gerilmesi seviyesinde artışa yol açar. Bombardıman partikülleri büyüyen filmin içine gömülerek, enerjileri yeterince yüksek olduğunda hata oluşumunu arttırırlar. Bu etki, latis distorsiyonlarına yol açar. TiN için bu durum Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Gerilme düzeyi, başlangıçta artan iyon enerjisi ile sürekli olarak artar; ancak yeterince yüksek bir enerji seviyesinde, genel olarak gerilme düzeyinde doyma

noktasına ulaşılır. Bu doyma gerilmesi oldukça yüksek olabilir; sözgelimi paslanmaz çelik üzerine biriktirilen TiN filmlerde bu değer -10 GPa'ya kadar ulaşabilir. TiN filmler için, artan taban malzeme bias voltajıyla gerilme düzeyinin değişimi Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Doyma seviyesinin, film malzemesinde plastik akmanın başlamasına bağlı olduğu düşünülmektedir.



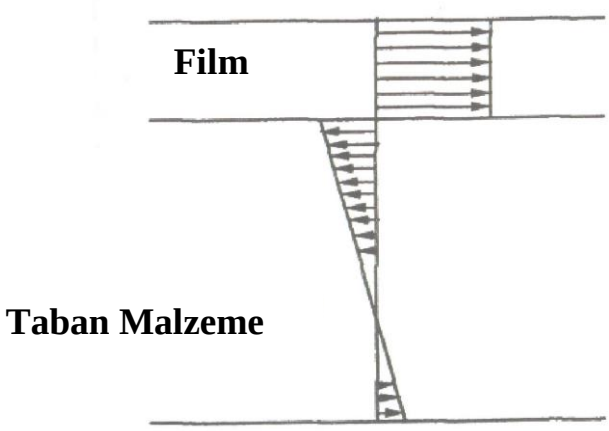
Şekil 4.5: Paslanmaz çelik üzerine biriktirilen TiN kaplamalardaki iç gerilmenin taban malzeme bias voltajına bağlı değişimi[25].

Biriktirme sıcaklığı arttırıldığında, filmlerin yapısı daha yoğun hale gelir ve çekme iç gerilmesi değeri sıfıra yaklaşır. Ayrıca yüksek taban malzeme sıcaklıklarında iyon bombardımanı yapıldığında, hata giderilme oranı, hata oluşum oranından daha yüksek olur ve filmlerde büyüme gerilmesi sıfırlanmış olur. Bununla beraber, sıcaklık arttırıldığında, ısıl gerilmeler artar. Filmlerdeki toplam gerilme, biriktirme sıcaklığının fonksiyonu olarak Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



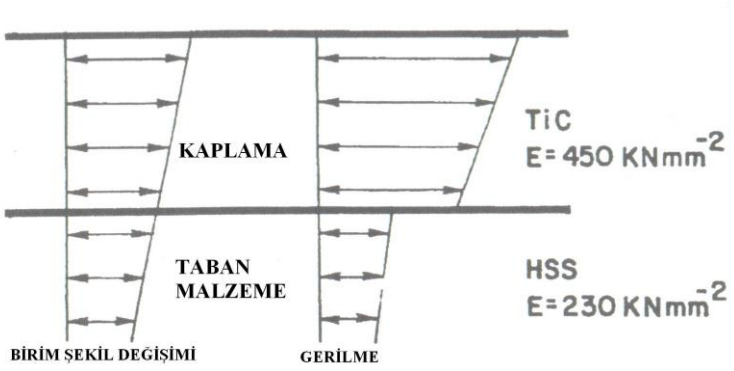
Şekil 4.6: Taban malzeme sıcaklığına bağlı olarak, büyüme iç gerilmelerinin, ısıl iç gerilmelerin ve toplam iç gerilmenin değişimi[21].

Yüksek iç gerilme sergileyen bir kaplama için, kaplama ve taban malzeme boyunca gerilme dağılımı Şekil 4.7'de verilmiştir. Kaplamadaki gerilme, taban malzemedeki gerilme tarafından ters yönde dengelenmelidir. Ayrıca taban malzeme, kaplamadaki iki eksenli gerilme ile oluşan eğme momentiyle dengeye gelecek şekilde eğilmelidir. Ancak taban malzemenin kalınlığı bir çok durumda film kalınlığından çok daha fazla olduğu için, kaplama-taban malzeme arayüzeyinde bir gerilme süreksizliği oluşur. Gerilmenin sebep olduğu kuvvetler, adhezyon kuvvetlerinden daha yüksek olduğunda, bu gerilme süreksizliği taban malzeme üzerinden kaplamanın dökülmesine yol açar. Bu nedenle, yüksek iç gerilmeye sahip filmlerde, filmin kullanılabilir olması için adhezyonun çok yüksek olması gereklidir.



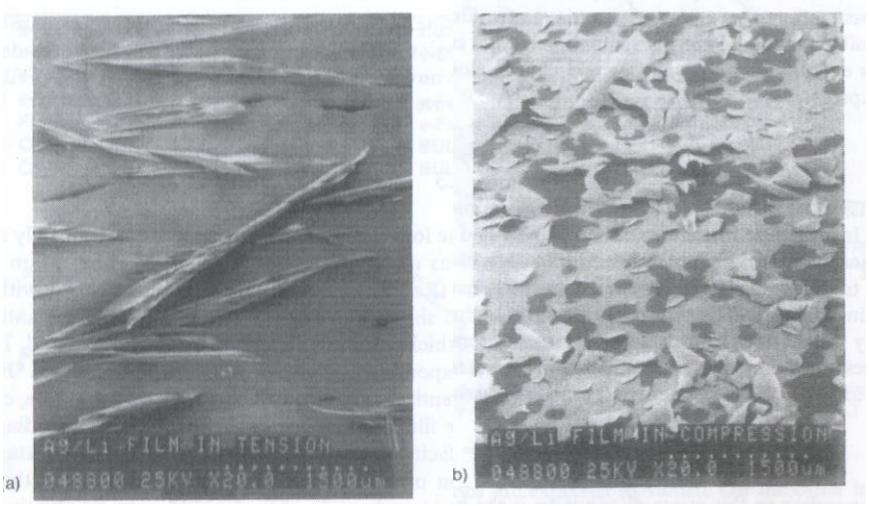
Şekil 4.7: Kaplama ve taban malzemedeki gerilme dağılımı[25].

Filmlerdeki gerilmeler, uygulamada kullanılan kaplamalı parçaların dıştan gelen gerilmelere dayanabilmesi için de oldukça önemlidir. Örneğin taban malzeme ve kaplamanın elastisite modülleri çok farklıysa, yüksek yükleme şartlarında kullanılan parçalarda, kaplama-taban malzeme arayüzeyinde ilave bir gerilme süreksizliği meydana gelir. Bu durum Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Eğer bu gerilme süreksizliği, önceki paragrafta açıklanan gerilme süreksizliğiyle aynı işarete sahipse, kaplamalı parçaların kullanımı sırasında adhezyon kaybı oluşabilir.



Şekil 4.8: Kaplamalı taban malzeme dış bir kuvvete maruz kaldığında meydana gelen tipik bir Gerilme-Birim şekil değiştirme dağılımı[25].

Genel olarak, düşük seviyede basma gerilmesi filmin mukavemetini arttırır; çünkü uygulamada oluşan ve kırılmaya yol açan çekme gerilmelerine filmin dayanımı artar. Ancak, yüksek gerilmeler çoğunlukla problemlere yol açar. Çekme iç gerilmelerinin yol açtığı hasar, filmin çatlamasıyla karakterize edilir. Aşırı basma iç gerilmeleri ise, filmde kabarma ve dökülmelere sebep olur[18]. İç gerilmeler, döküm, kaynak, talaşlı imalat ve ısıl işlem sırasında oluşabilmektedir. İç gerilmenin varlığı genelde istenmemekle beraber, yararlı olduğu durumlar da vardır. Örneğin, temperlenmiş cam ve dövülmüş metal yüzeyleri basma iç gerilmelerine sahip olmaları nedeniyle, kullanım sırasında maruz kaldıkları hasar verici çekme gerilmelerine dayanabilirler[20]. Aşırı çekme ve basma iç gerilmelerinin yol açtığı hasar görünümleri Şekil 4.9'da gösterilmiştir[20].



Şekil 4.9: Gümüş-Lityum ince filmlerde a) çekme gerilmesinin ve b) basma gerilmesinin yol açtığı hasar görüntüleri[20].

İç gerilmeler, genel olarak mikroyapıya ve yüksek enerjili partikül bombardımanına bağlıdır.

Filmin mikroyapısı çekme iç gerilmeleri oluşturabilir. Zon-1 yapısı düşük iç gerilmeye sahiptir; çünkü kolonları birbirinden ayıran boşluklar fazla olduğu için, gerilme kolonlar boyunca desteklenemez. Yoğun Zon-T ve Zon-2 yapılarında ise, mikro boşluklar atomik etkileşimlerin meydana gelmesine yetecek kadar küçüktür. Bunun sonucunda, yüksek çekme iç gerilmelerine sahip bağlar oluşur. Yüksek taban malzeme sıcaklıklarında (T/Tm), boşlukların giderilmesine ve filmin yoğunlaşmasına bağlı olarak, Zon-2 ve Zon-3 yapılarında, mikroyapı etkisiyle oluşan çekme iç gerilmeleri tamamen giderilebilir[18].

Sert refrakter metaller ve yüksek ergime sıcaklığına sahip metaller daha yüksek iç gerilme sergilerler ve genel olarak büyüme gerilmelerinin seviyesi, ısıl uyumsuzluk gerilmelerinden daha yüksektir. Düşük ergime sıcaklığına sahip metallerde ise, ısıl gerilmeler daha yüksektir. Film kalınlığı arttıkça da iç gerilme seviyesi artar.

Buharlaştırma yöntemleriyle üretilen filmlerde, taban malzeme ısıtıldığında, atomların hareketliliği artar ve bunun sonucunda, boşlukların kapatılması, yeniden kristalleşme ve tane büyümesi mekanizmaları etkin hale gelir ve büyüme gerilmelerinde azalma sağlanır[20].

Film yüzeyinin, iyonlar veya yüksek enerjili partiküller ile bombardımanı, bu partiküllerin film yapısı içine gömülmesine ve yüzey atomlarına momentum transferine bağlı olarak basma iç gerilmelerinin oluşmasına sebep olur. Momentum

transferi, yüzey atomlarının birbiriyle daha yakın temasa geçmelerini sağlar. Bu durum, kütlesel malzemelerde çekiçle dövme sonrası basma gerilmelerinin oluşmasına benzer. İyon bombardımanı ile veya kaplama sırasında bias voltajı uygulanarak, çekme gerilmesine sahip film yapılarının iç gerilmeleri de nötralize edilebilir[20].

4.2.1 İç Gerilmeye Yol Açan Sebepler

İç gerilmeye yol açan sebepler aşağıda sıralanmıştır[20]:

1- Taban malzeme ve film arasındaki ısıl genleşme katsayısı farklılığı (arayüzey)

2- Film ve taban malzeme arasında latis uyumsuzluğu (arayüzey)

3- Atomlar arası boşluklar (film)

4- Yeniden kristalleşme prosesleri (film)

5- Mikroskobik boşluklar ve dislokasyon düzenleri (film ve arayüzey)

6- Faz dönüşümleri (film ve arayüzey)

7- Atomların birleşmesi (film)

4.2.1.1 Isıl Gerilmeler

Yapıdaki ısıl gerilmelerin miktarı aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir[20]:

$$\sigma_{f(T)} = \frac{F_f}{d.f.w} = \frac{(\alpha_s - \alpha_f).\Delta T.E_f}{1-\upsilon_f} \qquad \textbf{(4.2)}$$

Burada $\sigma_{f(T)}$ ısıl iç gerilme, α_s taban malzemenin ısıl genleşme katsayısı, α_f filmin ısıl genleşme katsayısı, ΔT kaplama sıcaklığı ve oda sıcaklığı arasındaki fark, E_f filmin elastisite modülü ve υ_f filmin poisson oranıdır.

Bağıntıdan da anlaşılabileceği gibi, yapı içindeki ısıl gerilmelerin miktarı, taban malzemenin ve film malzemesinin ısıl genleşme katsayıları arasındaki farka, kaplama sıcaklığına, film malzemesinin elastisite modülüne ve poisson oranına bağlıdır.

Taban malzeme ve filmin ısıl genleşme katsayılarının birbirine yakın olması durumunda, ısıl gerilmelerin miktarı azalmaktadır.

Film malzemesinin elastisite modülü de ısıl gerilme miktarını etkiler. Düşük elastisite modülüne sahip filmlerde ısıl gerilme miktarı azalır.

Biriktirme sıcaklığı yüksek olduğunda ΔT artar; yani oda sıcaklığına soğuma sırasında sıcaklık aralığı genişler. Bunun sonucunda ısıl gerilme miktarı artar. Biriktirme sıcaklığı düşük olduğunda ise büyüme gerilmeleri yüksektir. Toplam iç gerilme miktarı, zon-2 ya da zon-T yapılarının oluştuğu orta seviyede biriktirme sıcaklıklarında en düşük değere ulaşır[5,21].

4.2.1.2 Büyüme Gerilmeleri

Büyüme gerilmeleri, filmin büyüme şekliyle ilişkilidirler. FBB yöntemleriyle biriktirilen filmlerde büyüme gerilmeleri, biriktirme sırasında film içinde oluşan kristalografik hataların etkisine bağlı olarak meydana gelir. Kaplama işlemi yüksek sıcaklıkta yapıldığında, hacim difüzyonu etkinlik kazanır ve bu hatalı bölgelerin oluşumu engellenerek büyüme gerilmeleri azaltılır. Düşük sıcaklıkta biriktirme işlemlerinde ise, büyüme gerilmeleri çok yüksek seviyelere çıkar.

FBB yöntemleriyle buharlaştırılan ya da sıçratılan malzemelrin iyon veya atomları yüksek kinetik enerjiye sahiptirler ve bu yüksek enerjilerini, taban malzeme yüzeyinde hareket ederek harcama eğilimindedirler. Ancak bu iyon ve atomların taban malzeme üzerindeki hareketliliği, yüzeyde önceden oluşmuş kaplama tabakası ya da yüzey pürüzleri gibi yüzey hataları tarafından kısıtlanır. Böylece bu atom veya iyonlar, taban malzeme yüzeyinde yüksek enerjili bölgeler oluştururlar. Bu da, büyüme gerilmelerinin oluşumuna sebep olur. Zon-1 yapısı, düşük sıcaklıklarda yapılan biriktirme işlemlerinde oluştuğu için, yapıda yüksek yoğunlukta büyüme gerilmeleri meydana gelir. Zon-2 yapısı daha yüksek sıcaklıklarda biriktirme yapıldığında elde edildiği için, film büyümesi sırasında meydana gelen toparlanma olayı, büyüme gerilmelerini azaltmaktadır. Zon-3 yapısının elde edildiği çok yüksek sıcaklıklarda ise kaplama yapısı üzerinde hacim difüzyonu temel etkiye sahiptir. Hacim difüzyonu, yapı içindeki hata yoğunluğunu ve büyüme gerilmelerini yüksek oranda azaltmaktadır. Ayrıca Zon-3 yapısının oluşumu sırasında meydana gelen yeniden kristalleşme prosesleri de büyüme gerilmelerini azaltma özelliğine sahiptir[5].

Yapıdaki büyüme gerilmelerinin miktarı aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir[21].

$$\sigma_b = -\frac{1}{3}.\frac{\Delta V}{V}.\frac{E_f}{1-\upsilon_f} \qquad \textbf{(4.3)}$$

Burada σ_b büyüme gerilmesi, ΔV filmdeki hata yoğunluğunun meydana getirdiği hacimsel değişim, E_f filmin elastisite modülü ve υ_f filmin poisson oranıdır.

Yapı içindeki büyüme gerilmelerinin miktarı, film yapısındaki hata yoğunluğu ve film kalınlığı arttıkça artmaktadır. Ayrıca yüksek elastisite modülüne sahip filmlerde, daha yüksek büyüme gerilmeleri oluşmaktadır. Bias voltajının artmasıyla da, iyonların enerjisi ve taban malzeme yüzeyindeki hareketliliği artar, bu da büyüme gerilmeleri miktarını arttırır.

4.2.2 Kalıntı Gerilme Ölçüm Yöntemleri

Günümüzde nitrürler, karbürler veya börürler gibi geçiş metallerinden üretilen sert ve ince seramik kaplamalar, korozyondan korunma amaçlı, aşınmaya direnci yüksek ve biyouyumlu malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplamaların yapısında her zaman var olan kalıntı gerilmeler, kaplamanın çatlama veya kalkması gibi olumsuzluklara yol açtıklarından malzemelerin servis ömürlerini sınırlamakta ve aynı zamanda performanslarını etkilemektedir. Bu açıdan bakıldığında kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmelerin türünün ve büyüklüğünün belirlenmesi son derece önemli hale gelmiş ve bu amaçla tahribatlı veya tahribatsız uygulanabilen bir çok kalıntı gerilme belirleme tekniği geliştirilmiştir. Bunlar[21];

Tahribatlı kalıntı gerilme belirleme yöntemleri:

- Eğrilik
- Delik açma
- Akustik elastikiyet

Tahribatsız kalıntı gerilme belirleme yöntemleri:

- X ışınları difraksiyonu
- Nötron
- Raman/Floresans
- Manyetik ve elektriksel teknikler
- Ultrasonik
- Piezospektroskopik etkiler
- Thermoelastik metod
- Fotoelastik yöntemler

- İndentasyon yöntemi

olarak sıralanabilir[21].

4.3 Adhezyon (Yapışma)

Adhezyon (Yapışma) terimi, komşu yapıların bitişik yüzeyleri, yani taban malzeme ve film arasındaki etkileşime karşılık gelir. Adhezyon iki yüzeyin valans kuvvetleri, mekanik sabitlenme veya her ikisi tarafından bir arada tutulduğu koşul olarak tanımlanır[20].

Film adhezyonunun kaybı, hem yüksek gerilmelere, hem de arayüzeyde zayıf bağ kuvvetlerine bağlı olarak meydana gelir. Film gerilmesinin çekme veya basma yönünde olmasına bağlı olarak, arayüzey bağı ya çatlama, ya da soyulma sonucu hasara uğrar. Adhezyon hasarına yol açan gerilmeler, iç gerilme, ısıl uyumsuzluk gerilmeleri ve uygulamada filme etkiyen dış kaynaklı gerilmelerdir. Ayrıca, zayıf arayüzey bağı ve film kalınlığı da adhezyonu etkileyen unsurlardır. Film kalınlığı arttıkça, adhezyon hasarı daha kolay gerçekleşir. Arayüzeyde gaz oluşumu ve oluşan gazın dışarı çıkamaması halinde de, arayüzeyde oluşan basınç adhezyon hasarına sebep olabilir[18].

Normalde, sert kaplamaların hasara uğraması bir aşınma süreci ile değil, kaplama ile taban malzeme arasındaki bağların hasarı sonucu kaplamanın dökülmesi şeklinde gerçekleşir.

Kaplama adhezyonu, temelde taban malzemeye atomik bağ mukavemetine ve arayüzey mikroyapısına bağlıdır. Kimyasal bağlar en kuvvetli bağlardır (birkaç eV.); sonra sırasıyla Van der Waals bağları (0,1-0,4 eV.) ve elektrostatik bağlar (<0,1 eV.) gelir[25]. İyi bir adhezyon değerine ulaşmak için, farklı atomlar arasında kuvvetli kimyasal bağlanmaya, farklı atomlar arasında yakın temasa, temas halindeki malzemelerin yüksek kırılma tokluğuna ve arayüzey bölgesinde düşük kalıntı gerilmelere ihtiyaç vardır. Atomlar arasında van der waals bağı gibi zayıf bir bağ olsa bile, eğer farklı atomlar iyi bir atomik temas halindeyse, adhezyon iyi olabilir. Arayüzey yüksek kırılma tokluğuna sahip olmalıdır ve gerilme merkezleri gibi davranan ön çatlaklar ve kusurlar içermemelidir. Eğer iyon bombardımanı uygulanırsa, biriktirme prosesi de adhezyonu önemli oranda etkiler. Adhezyonu

etkileyen başlıca faktörler, filmin çekirdeklenmesi, arayüzey özellikleri, film özellikleri ve taban malzeme özellikleridir[17,25].

Kaplama ile taban malzeme arasındaki karmaşık etkileşimler sebebiyle, kaplama bütünlüğünün kontrolü ile ilgili etkenler henüz tam anlamıyla anlaşılamamıştır. Rickerby, adhezyonun ya iki malzemeyi birbirinden ayırmak için gerekli kuvvet, veya malzemelerin birim alanını ayırmak için yapılan iş olarak ölçülebileceğini savunmuştur. Bu durumda, termodinamik olarak yapılan iş (W_{AB}) aşağıdaki formülle gösterilebilir[25].

$$W_{AB} = \gamma_S+\gamma_F-\gamma_i \qquad \textbf{(4.4)}$$

Burada γ_S ve γ_F, sırasıyla taban malzemenin ve filmin spesifik yüzey enerjileri ve γ_i arayüzeyin spesifik serbest yüzey enerjisidir. Bu eşitlik; plastik deformasyon, mekanik kilitlenme ve difüzyon mekanizmalarını içermemekle birlikte, arayüzey enerjisinin önemini belirtir. Modelden de görüldüğü gibi, γ_i 'deki azalma, adhezyon işini arttırmaktadır.

Adhezyon ölçümünde çizik deneyi, bant deneyi, hızlandırma deneyi, elektromanyetik gerilme deneyi, şok dalga deneyi, çekme ve kayma deneyi, lazer teknikleri, akustik görüntüleme ve indentasyon deneyleri gibi yöntemler vardır. En yaygını çizik deneyidir. Bu deneyde, sert bir uç kaplama yüzeyi boyunca artan bir normal yük (L) ile hareket eder. Sonuçta kaplama adhezyonunda meydana gelen değişim akustik emisyon, sürtünme katsayısı değişimi veya kaplamanın çatlaması ve dökülmesinin gözlenmesi ile belirlenir. Bu değişimin meydana geldiği kritik normal yük (Lc), adhezyonun mukayeseli bir ölçütü olarak kabul edilir. Bununla beraber, elde edilen sonuçlar uç ile film arasındaki sürtünme katsayısı, yükleme hızı, filmin ve taban malzemenin mekanik özellikleri ve film kalınlığı gibi etkenlere bağlıdır. Tipik olarak, artan taban malzeme sertliği ve film kalınlığıyla, Lc değeri artar. Elde edilen Lc değerlerinden, adhezyonun hesaplanması zor olmasına rağmen, farklı numuneler arasında karşılaştırma yapmaya yeterli kalitatif bilgiler sağlanır.

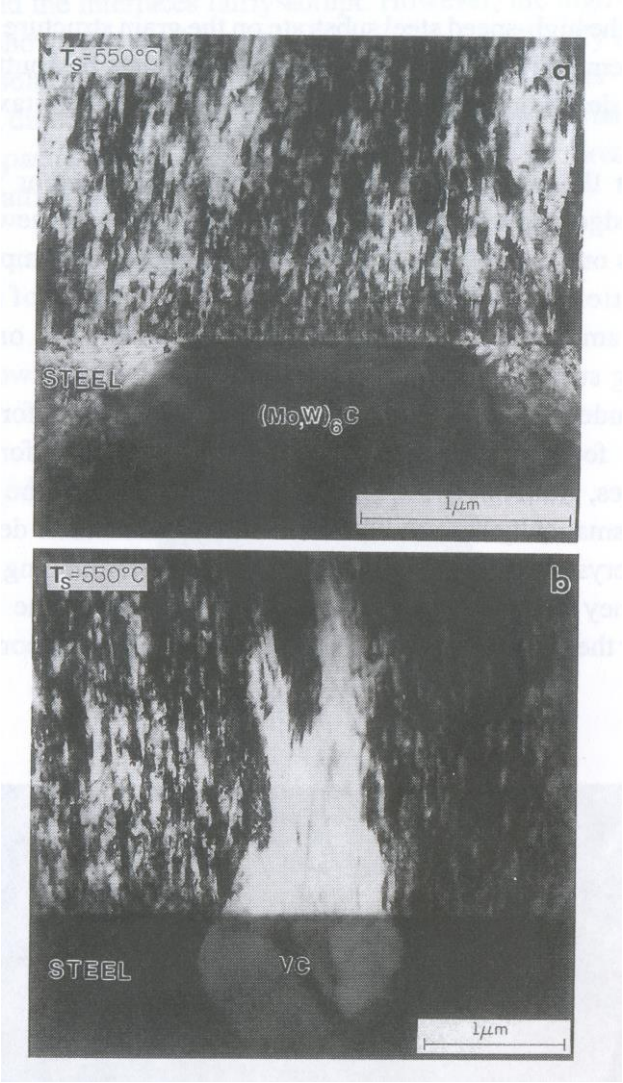
Kaplamaların adhezyonu birkaç yöntemle arttırılabilir. En önemlisi, kaplama öncesinde taban malzeme üzerindeki tüm kalıntıların giderilmesidir. CVD gibi yüksek sıcaklık kaplama işlemlerinde, organik kalıntılar kaplama sırasında yüzeyden

uzaklaştırılabilir; ancak FBB gibi düşük sıcaklık işlemlerinde, organik film kalıntıları sorun oluştururlar. FBB proseslerinde, bombardıman veya sıçratma temizliği ile kalıntı tabakalar ve yüzey oksitleri giderilebilir. Ayrıca film oluşumu sırasında düşük çekirdeklenme yoğunluğundan kaçınılması gerekir; çünkü yanal büyüme sonucunda azalan temas alanına bağlı olarak, düşük adhezyona sahip arayüzey boşlukları meydana gelir ve çatlak ilerlemesi kolaylaşır. Kaplama işlemi öncesinde, bombardıman veya sıçratma temizliği ile ilave çekirdeklenme merkezleri oluşturulabilir ve yüzey difüzyonu arttırılabilir. Ayrıca, bombardıman veya sıçratma temizliği yüzey bileşiminde ve yapısında değişikliklere yol açabilir. Pürüzlendirilmiş taban malzeme yüzeyi, kaplama ile taban malzeme arasında mekanik kilitlenme oluşumuna yardım edebilir ve bu da arayüzey kayma mukavemetini; yani adhezyonu arttırır. Bununla beraber, yüzeyde ilave çatlakların oluşmamasına dikkat edilmelidir.

Yüksek taban malzeme sıcaklığı, yüzey hareketliliğinin ve arayüzey difüzyonunun artmasına sebep olur. CVD teknikleriyle üretilen filmlerde, yüksek sıcaklıklar ve düşük biriktirme hızları kullanıldığı için, genellikle bir geçiş arayüzey bölgesi oluşur. Böyle bir arayüzeyin oluşumu, yüksek adhezyonu sağlayan kuvvetli metalurjik bağların oluşumunu teşvik eder. Yüksek kimyasal afiniteye sahip bileşikler, kuvvetli şekilde etkileşime girerler ve meydana gelen yüksek çözünürlük sonucunda adhezyon artar. Bu nedenle, taban malzeme ve kaplama arasında yüksek kimyasal etkileşimin sağlanması ve ince gevrek fazların oluşumunun engellenmesi istenen bir durumdur. FBB proseslerinde, bu arayüzey geçiş bölgesi ya arayüzeye bir ara katman kaplanarak, veya çarpışmalar sonucu arayüzeyde ara bir geçişin sağlanması için iyon bombardımanı uygulanarak elde edilebilir.

Düşük sıcaklıklarda biriktirilen FBB kaplamalarda, yapısal olarak kaplama malzemesine benzeyen taban malzemeler kullanılarak da geliştirilebilir. Kaplama ve taban malzeme arasında yapısal ve kimyasal uyumun olması, düşük arayüzey enerjisinin; yani yüksek adhezyonun elde edilmesini sağlar. Örneğin, Helmersson tarafından yapılan bir çalışmada, HSS taban malzemeler üzerine biriktirilen TiN filmlerin çizik deneyi ile elde edilen adhezyonlarının, vanadyum karbür (VC) partiküllerinin yoğunluğu arttığında yükseldiği belirlenmiştir. Hem TiN, hem de VC, NaCl kristal yapısına sahip olduğu için ve latis parametreleri çok benzer olduğu için, birbirleri arasında yüksek derecede yapısal uyum sağlanmıştır. Bu durum Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

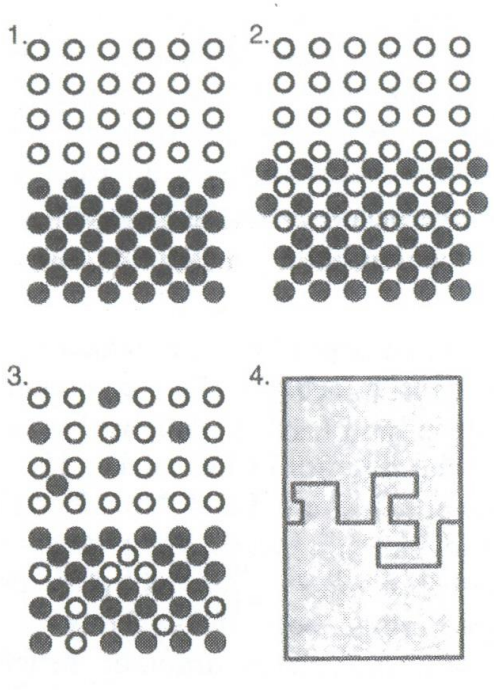
Taban malzeme ve kaplama arasındaki arayüzey gerilme süreksizliği, bir bileşim geçiş tabakası oluşturularak azaltılabilir. Bu, kaplama işlemi sırasında farklı plazma bileşimleri kullanılarak veya iyon bombardımanı ile elde edilebilir[25].



Şekil 4.10: HSS taban malzeme üzerinde farklı fazlar üzerinde TiN kaplamanın büyüme yapıları: a) Martenzitik çelik ve $(Mo,W)_6C$ karbür fazları üzerindeki ince taneli çok kristal büyümesi, b) VC karbür fazı üzerinde eş eksenli büyüme[25].

4.3.1 Film-Taban Malzeme Arayüzeyleri

Biriktirme işlemi sırasında oluşan arayüzey bölgesinin türü, sadece adhezyon işine (W_{AB}) değil, aynı zamanda taban malzeme yapısı, kimyasal etkileşimler, difüzyon hızları ve çekirdeklenme proseslerine bağlıdır. En az dört arayüzey türü tanımlanabilir ve bunlar Şekil 4.11'de gösterilmiştir[20].



Şekil 4.11: Film ve taban malzeme arasındaki farklı arayüzey tabakaları: (1) Keskin arayüzey, (2) Bileşik arayüzey, (3) Difüzyon arayüzey, (4) Mekanik arayüzey[20].

1- Keskin arayüzey yapısında, bir atomik boşluk mesafesi içerisinde (1-3 ºA), arayüzey yapısı ani bir şekilde filmden, taban malzemeye dönüşür. Film ve taban malzeme atomları arasında etkileşim zayıf olduğunda, bu tür bir arayüzey oluşur. Bu tür arayüzeylerde, gerilmeler ve hatalar gerilme gradyanının yüksek olduğu dar bir düzlemsel bölgeye hapsolur. Bu durumda arayüzey kırılması kolay olacağı için, film adhezyonu zayıftır. Taban malzeme yüzeyinin pürüzlendirilmesiyle, gerilme gradyanının düzlemselliği azaltılarak, daha iyi adhezyon değerlerine ulaşılır.

2- Bileşik arayüzey yapısı, film ve taban malzeme atomları arasında kimyasal reaksiyon ve difüzyon mekanizmalarıyla meydana gelen, birçok atomik mesafe kalınlığında, bir veya çok katmanlı bir yapı ile karakterize edilir. Reaksiyona eşlik eden hacimsel değişimler sonucu oluşan yüksek gerilmeler sebebiyle, oluşan bileşikler genellikle gevrektir. Bu arayüzeyler, oksit taban malzemeler üzerinde biriktirilen, oksijen afinitesi yüksek metalik filmlerde veya inter metalik bileşikler ile metaller arasında görülür. Arayüzey tabakası ince olduğunda, adhezyon yüksektir; ancak arayüzey tabakası kalınlaştığında adhezyon zayıflar.

3- Difüzyon arayüzey yapısı, film ve taban malzeme arasında, yavaş yavaş, kademeli bileşim değişimiyle karakterize edilir. Film ve taban malzemenin birbiri

içinde çözünmesi, arayüzey bileşiklerinin oluşumunu engeller. Atomik yerdeğiştirmeler sonucunda boşluklar oluşabilir. Bu etki arayüzeyi zayıflattığı halde, arayüzey difüzyonu genel olarak adhezyonu arttırır. Bu yapıya çoğunlukla polimer sistemlerinde rastlanır.

4- Mekanik arayüzey yapısı, biriktirilen malzemenin, pürüzlü taban malzeme yüzeyine mekanik olarak kilitlenmesiyle karakterize edilir. Bu durumda, adhezyon mukavemeti temel olarak, filmin ve taban malzemenin mekanik özelliklerine ve arayüzey geometrisine bağlıdır. Pürüzlü yüzeylerde, tek bir hat boyunca olmayan dolambaçlı kırılma yörüngesi ve bunun sonucunda gerçekleşen mekanik kilitlenme, yüksek adhezyon sağlar. Mekanik arayüzeye, özellikle polimerlerin elektro- kaplamasında ve metalizasyonda rastlanır.

4.3.2 Film Adhezyonunu Arttırma Yöntemleri

4.3.2.1 Yüzey Temizliği

Yüzey temizliği, adhezyon için önemli bir unsurdur. Kaplama öncesinde, yetersiz yüzey temizliği sonucu yüzeyde kalan su, yağ, tuz veya organik bileşikler gibi istenmeyen yüzey yapıları, hem taban malzeme, hem de film ile zayıf fiziksel bağlar oluşturarak, taban malzeme ve film arasında kuvvetli kimyasal bağların oluşumuna engel olurlar. Bunun sonucunda, adhezyon mukavemeti zayıflar ve filmde kolaylıkla hasar meydana gelir[17,18,20,25].

4.3.2.2 Arayüzey Yapısı

Arayüzeyin doğası, arayüzeyin kırılma tokluğu açısından önemlidir. Difüzyon tipi veya bileşik tipi arayüzey bölgeleri adhezyon için iyidir; çünkü bu tip arayüzeylerde, boşluklar, gerilmeler ve çatlaklar en az seviyededir[17].

4.3.2.3 Filmin Kalıntı Gerilmesi

Film yapısındaki kalıntı gerilmeler, kullanım sırasında dışarıdan uygulanan gerilmelerle birleşerek adhezyonu azaltabilirler.

4.3.2.4 Film Yapısı

Filmin yapısal özellikleri de adhezyonu etkilemektedir. Film malzemesinin yapısal özellikleri, filmin mekanik gerilmelere ve iç gerilmelere dayanımını belirlemektedir.

Örneğin, kolonsal yapıda, her bir kolon taban malzemeye ayrı bağlandığı için, iyi adhezyon sergileyebilir; ama diğer yandan kolonlar arası boşluklar fazla olduğunda filmin adhezyon ve korozyon özellikleri olumsuz yönde etkilenebilir. Filmin mekanik özellikleri, arayüzey gerilme dağılımıyla ilişkilidir ve arayüzeyde geçiş katmanları kullanılarak, filmin iç gerilmesi azaltılabilir ve bunun sonucunda filmin fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirilebilir[17].

4.3.2.5 Makropartiküller (Dropletler)

Dropletler, film büyümesi sırasında oluşan büyüme süreksizlikleridir ve genel olarak yüzeye zayıf bağlıdırlar. Bunlar kolayca yerlerinden çıkarak, boşluk oluşturabilirler.

4.3.2.6 Taban Malzeme Yüzeyi

Taban malzeme yüzeyinde ön çatlaklar gibi kusurların ve aşırı yüzey pürüzlülüğünün olmaması adhezyon için önemlidir.

4.3.2.7 İyon Bombardımanı ve İyon Kaplama

İyon bombardımanı ile yüzey temizlenerek yüzeye bağlı polimer zincirleri, yağ filmleri, oksit katmanları gibi istenmeyen yüzey yapıları ortadan kaldırılır. Ayrıca, iyon bombardımanı, yüzeyi atomik ölçekte pürüzlendirerek, film-taban malzeme arayüzeyinin mukavemetini arttırır. Ayrıca iyon bombardımanı ile film yoğunluğu arttırılır ve yüzeyin kinetik enerjisinin arttırılması ile, denge atomik paketlenme yoğunluğuna ulaşılarak iç gerilmeler ve şekil değiştirme enerjileri azaltılır.

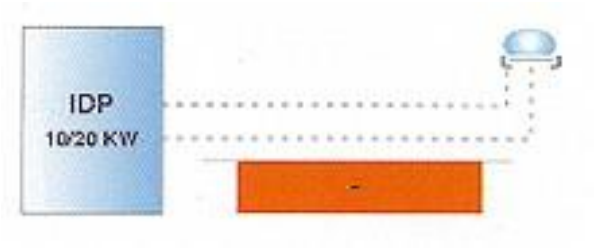
İyon bombardımanı altında film biriktirme işlemi (iyon kaplama) sırasında; taban malzemeden geri sıçratılan atomlar, buhar atomları ve nokta hatalarını içeren, yapısal olarak düzensiz bir geçiş bölgesi olan arayüzey difüzyon tabakası oluşturulur. Böylelikle, bu yarı kararlı faz içinde atomların çözünürlüğü arttırılarak, doğal olarak birbiriyle karışmayan veya bağ yapmayan malzemeler arasında difüzyon sağlanarak, adhezyon arttırılır[17,18,20].

5. ÇEŞİTLİ BİAS VOLTAJ MODLARI

FBB kaplama işlemi sırasında taban malzemeye uygulanan bias voltajları, temel olarak iki yöntemle uygulanabilir. Bunlar d.c. bias voltaj modu ve pulse bias voltaj modudur. Bu iki bias modunun arasındaki temel fark, d.c. bias modunda taban malzemeye voltajın sürekli uygulanması, pulse bias modunda ise belirli bir etki-sönüm frekansıyla aralıklı olarak uygulanmasıdır. Bias voltaj modlarının karakteristik özellikleri aşağıdaki alt başlıklarda incelenmiştir.

5.1 D.C. Bias Modu

d.c. bias voltajının uygulama biçimi, Şekil 5.1'de şematik olarak gösterilmiştir. d.c. bias modunda, taban malzemeye belli bir değerde sürekli olarak negatif voltaj uygulanmaktadır.



Şekil 5.1: d.c. bias voltajının uygulanma biçimi[26].

Taban malzemeye bias voltajı uygulanarak yapılan iyon kaplama işleminde, gelen kaplama iyonlarının enerjilerinin ve hızlarının arttırılmasının, kaplama özelliklerine etkisi Bölüm 3.5'te detaylı olarak incelenmiştir.

Genel olarak, d.c. bias kullanımında, kaplama iyonları kaplanacak taban malzeme üzerine sabit hızda ve sürekli olarak ulaşmaktadır. Özellikle düşük bias voltajlarında veya hiç bias voltajı uygulamadan yapılan kaplamalarda, kaplanacak taban malzemeye ulaşan düşük enerjili iyonlar yüzeyde gelişigüzel bir çekirdeklenme ve büyümeye maruz kalmaktadır. Düşük enerjili iyonlar taban malzeme yüzeyine çarptıklarında enerjilerinin tümünü kaybetmiş oldukları için, film büyümesi de gelişigüzel doğrultularda gerçekleşmekte, enerjinin kaybedilmesinden dolayı adatom

hareketliliği de azaldığı için, taneler arası difüzyon ve adsorpsiyon aktivasyonu aşılamaz ve atomlar film yapısındaki boşlukları doldurmadan gelişigüzel büyürler. Bunun sonucunda Bölüm 3.4'te incelenen, yoğunluğu düşük, boşluklar içeren, karnıbahar görünümünde zayıf bir kaplama dokusu oluşur (zone-1 yapısı).

Daha yüksek d.c. bias voltajları uygulanması durumunda, kaplama iyonlarının enerjisi arttığı için taban malzeme yüzeyinde difüzyon ve adsorpsiyon için gerekli aktivasyon enerjisi aşılabilir ve bunun sonucunda filmin uygun düzlemlerde çekirdeklenmesi ve boşlukları kapatarak yoğun bir biçimde büyümesi sağlanır (zone-T ve zon-2 yapısı). Sonuçta kolonsal yapıya sahip, yoğun bir kaplama filmi elde edilir. Bu filmin sertliği ve diğer mekanik özellikleri de en iyi seviyededir.

Çok yüksek bias voltajları uygulanması halinde ise kaplama sırasında aşırı yüksek enerjiye sahip kaplama iyonları, sürekli olarak sabit hızda taban malzeme yüzeyine çarparlar ve enerjilerini tüketemedikleri için geliş açısına göre ya geri saçılırlar (back sputtering), ya taban malzeme yüzeyinin içine gömülürler (implantation) yüksek oranda iç gerilme ve latis hataları içeren kararsız bir film yapısı oluştururlar. Ayrıca bu aşırı iyon enerjisi taban malzemenin de ısınmasına yol açmakta ve çelik gibi taban malzemelere kaplama yapıldığında, taban malzemede yumuşamalar ve ısıl deformasyonlar meydana gelmektedir. Ek olarak yüksek bias voltajlarının yol açtığı ısınma, kaplama tanelerinin de büyümesine sebep olmakta ve bunun sonucu kaplama sertliği azalmaktadır[17,20,25,27,28]. Ayrıca yüksek bias voltajlarında oluşan latis hataları ve porözite sebebiyle, adatomların hareketliliği de azalmakta ve bağ enerjileri düşmektedir[29]. Bu sebeplerden dolayı, FBB kaplama işleminde taban malzemeye uygulanacak d.c. bias voltajının 50-250 volt arasında olması gerekmektedir.

Bias voltajıyla ilgili bir diğer önemli ayrıntı, filmin kristalografik büyüme düzlemleriyle ilgilidir. Titanyum, zirkonyum, krom, hafniyum gibi yemek tuzu (NaCl) kristal yapısına sahip metaller kullanılarak yapılan nitrür esaslı FBB kaplamalarda film büyümesi, düşük iyon enerjilerinde (111) oryantasyonunda gerçekleşmektedir. İyon enerjisi arttıkça film büyümesi termodinamik açıdan daha düşük enerjiye sahip yani daha kararlı ve daha yüksek atomik paketlenme faktörüne sahip (200) oryantasyonunda gerçekleşmektedir. Yani tüm NaCl yapısındaki metaller kullanılarak yapılan nitrür kaplamalarda iyon enerjisi (yani bias voltajı) arttırıldığında film büyümesi (200) oryantasyonuna yönelmektedir. Bu yönelme

farklılığının gerçekleşmesi için gereken enerji metalin atomik kütlesi ile orantılıdır. Literatüre göre TiN kaplamada (111) oryantasyonu 0-100 volt aralığında etkindir. -100 voltun üzerinde negatif voltajlarda (200) oryantasyonu aktif hale gelmektedir. Zirkonyumda ise -250 volt bias voltajına kadar (200) oryantasyonu hiç gözlenmemektedir. Yani titanyum gibi hafif bir metalde bu geçiş -100 volt bias voltajında gerçekleşirken, zirkonyum gibi ağır bir metalde (200) oryantasyonunun aktifleşmesi için -250 voltun üzerinde bias voltajlarına ihtiyaç duymaktadır (zirkonyumun atomik kütlesi, titanyumdan yaklaşık 2 kat daha yüksektir). Yukarda açıklanan sebeplerden dolayı bu kadar yüksek bias voltajlarının uygulanması da film yapısını olumsuz etkilemektedir[30,31,32].

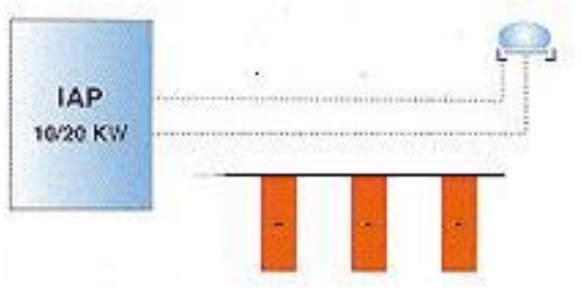
5.2 Pulse Bias Voltaj Modu

FBB kaplama işlemlerinde, plazma iyonlarının enerjisini arttırmak için yüksek d.c. bias voltajlarının uygulanmasının yol açtığı olumsuz etkiler yukarıda açıklanmıştır. Bu olumsuz etkilerin temel sebebi, yüksek değerde d.c. bias voltajlarında iyonların enerjileriyle beraber momentumlarının da artması ve hızları artan iyonların taban malzemeye şiddetle çarpmasıdır. Uygun parametreler kullanılarak pulse bias voltajları uygulandığında ise, iyonların momentumu değiştirilmeden enerjileri arttırılmakta ve şiddetli çarpma, geri sıçratma gibi iyonik darbelere bağlı olumsuz etkiler giderilebilmektedir[33].

Pulse bias voltajları, tek kutuplu (ünipolar), çift kutuplu (bipolar) veya değişken çift kutuplu (asimetrik bipolar) olarak uygulanabilir.

5.2.1 Ünipolar Pulse Bias Voltaj Modu

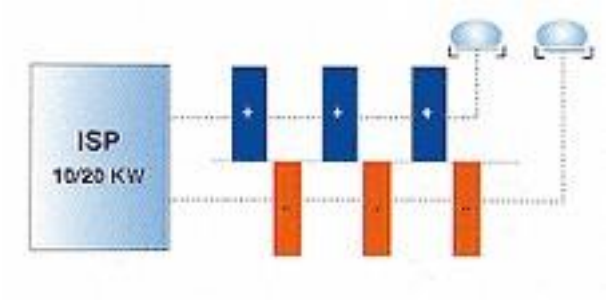
Ünipolar pulse bias modunda, taban malzemeye uygulanan bias voltajı belli bir etkileme frekansıyla negatif voltaj değeri ile sıfır değeri aralığında değişmektedir. Ünipolar pulse bias voltajının uygulama biçimi, Şekil 5.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.2: Ünipolar pulse bias voltajının uygulanma biçimi[26].

5.2.2 Simetrik Bipolar Pulse Bias Voltaj Modu

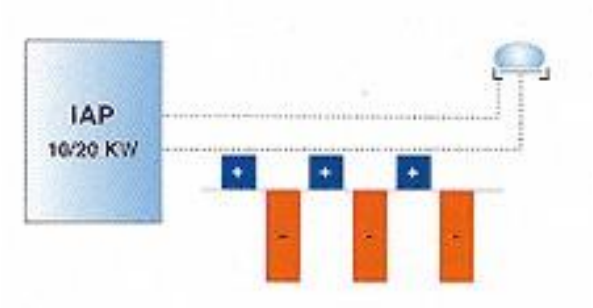
Simetrik bipolar pulse bias modunda, taban malzemeye uygulanan bias voltajı belli bir etkileme frekansıyla, aynı değerde negatif ve pozitif voltaj aralığında değişmektedir. Simetrik bipolar pulse bias voltajının uygulama biçimi, Şekil 5.3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.3: Simetrik bipolar pulse bias voltajının uygulanma biçimi[26].

5.2.3 Asimetrik Bipolar Pulse Bias Voltaj Modu

Asimetrik bipolar pulse bias modunda, taban malzemeye uygulanan bias voltajı belli bir etkileme frekansıyla, birbirinden bağımsız olarak ayarlanabilir değerlere sahip negatif ve pozitif voltaj aralığında değişmektedir. Asimetrik bipolar pulse bias voltajının uygulama biçimi, Şekil 5.4'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.4: Asimetrik bipolar pulse bias voltajının uygulanma biçimi[26].

5.2.4 Pulse Bias Voltaj Modunun Kaplama Prosesi Üzerine Etkileri

FBB kaplama işlemleri sırasında taban malzeme üzerine d.c. bias voltajı uygulandığında, plazma iyonları taban malzeme yüzeyine sabit hızla, doğrusal bir biçmde akmaktadırlar. Pulse bias voltajı uygulandığında ise, ünipolar modda sıfır voltaj periyodunda, bipolar modda ise pozitif voltaj periyodunda, taban malzeme yüzeyine akan iyonlar üzerinde bir frenleme etkisi oluşmaktadır. Bu frenleme etkisi, taban malzeme tarafından doğrusal bir akışla çekilen iyonların akış hareketlerinde düzensizliklere sebep olmakta ve plazmada bir kaos oluşturmaktadır. Bu kaos ortamında, düzensiz hareketlere sahip iyonlar arasında çarpışma sayıları artmaktadır. Genel olarak metalik iyonlar büyük kütlelere sahip oldukları için bu kaostan çok fazla etkilenmezler; ancak seramik bileşiklerin biriktirilmesi sırasında, sisteme metalik iyonların yanı sıra küçük kütleye sahip reaktif gaz iyonları da verilmektedir.

Örneğin ZrN kaplama işleminde, plazmadaki zirkonyum iyonları sisteme verilen azot gazıyla reaksiyona girerek ZrN bileşiğini oluşturmaktadır. Azot sisteme gaz olarak verildiğinden, iyonlaşma oranı düşüktür ve ZrN bileşiğinin oluşması için gerekli olan reaksiyon enerjisi zirkonyum iyonları tarafından taşınmaktadır. Pulse bias voltajı uygulandığında ise, plazmada bulunan ve pulse voltajının çekme ve itme etkileriyle düzensiz hareket eden elektronlar ile azot gaz molekülleri arasındaki çarpışmaların sayısı artmaktadır. Bunun sonucunda, azot gaz moleküllerinin iyonlaşma oranında ve iyon enerjisinde artış meydana gelmektedir. Plazmadaki elektronların taban malzeme tarafından periyodik olarak hem çekilip hem de itilmesi ile plazmada daha fazla hareket sağlanmakta ve artan çarpışmalara bağlı olarak azot gazının iyonlaşma oranı artmaktadır[34].

Frekansın sistem enerjisine etkisi özellikle alternatif akım devrelerinde net bir biçimde gözlenmektedir. Bir alternatif akım devresinde, yüksek frekanslarda, doğru akım devresine göre aynı voltaj değerinde daha yüksek enerjiler elde edilmektedir.

Pozitif voltaj periyodunda, taban malzeme tarafından çekilen elektronlar, yüzeye yakın bölgedeki azot atomlarıyla çarpışarak, taban malzeme yüzeyinin hemen üzerinde bir azot iyon bulutu oluşturmaktadır. Böylelikle taban malzeme yüzeyine çekilen Zr^{+} iyonlarının yüzey üzerinde yüksüz azot gaz atomları yerine yüksek enerjili azot iyonları ile çarpışma ve reaksiyona girme olasılığı belirgin bir biçimde artmaktadır.

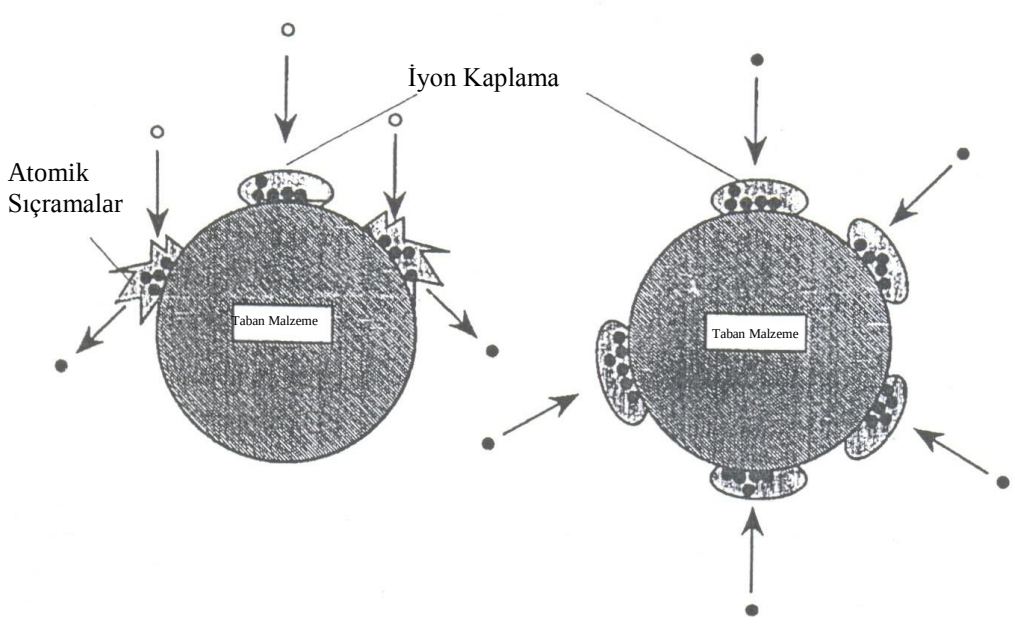
Ayrıca iyonlaşma oranını arttırmada birbirini tetikleyen mekanizmalar da etkinlik kazanmaktadır. Pulse bias voltajı uygulandığında, plazmadaki pozitif ve negatif iyonlar sürekli olarak yer değiştirdiği için, iyonların azot gaz atomlarıyla çarpışarak gazı iyonlaştırma oranı da artmaktadır; bu arada iyonlaşma sonucu oluşan elektronlar da yeni gaz atomlarıyla çarpışarak bunları da iyonlaştırmakta ve buna bağlı olarak, iyonlaşma oranı artan bir ivmeyle zincirleme olarak hızlanmaktadır. Sonuçta belli bir süre sonunda, plazmada d.c. bias voltajına göre çok daha fazla sayıda azot iyonu oluşmaktadır.

Bu olay, seramik film oluşum reaksiyonlarının gerçekleşmesinde özel bir öneme sahiptir. Genel olarak FBB proseslerinde, bir metal iyonu, yüksüz reaktif gaz atomuyla çarpışarak gazı iyonlaştırmakta ve bileşiğin oluşum reaksiyonu bundan sonra gerçekleşmektedir. Metal iyonu reaktif gazı iyonlaştırırken enerji kaybetmekte ve doğal olarak reaksiyon bileşenlerinin toplam enerjilerinde bir azalma meydana gelmektedir.

Genel olarak TiN, CrN gibi geçiş metal nitrürlerinin FBB prosesleriyle kaplanması sırasında, bu metallerin nitrür bağı oluşturma entalpileri düşük olduğundan, kayıp enerji çok önemli olmamakta ve kuvvetli kimyasal bağların oluşumuna, uygun adsorpsiyon, difüzyon ve çekirdeklenme mekanizmalarının aktifleşmesine yetecek kadar enerji d.c. bias voltajlarında da elde edilebilmektedir. Bu nedenle, TiN ve CrN kaplama işlemlerinde, pulse bias voltajının reaksiyonların gerçekleşmesinde çok önemli etkiye sahip olması beklenmemektedir. Ancak, Bölüm-6'da inceleneceği gibi ZrN kaplamaların oluşum reaksiyonlarının gerçekleşmesi ve kuvvetli kimyasal bağların oluşabilmesi için daha yüksek enerjilere gereksinim vardır. Reaksiyon enerjisinin, d.c. voltaj modlarında sadece zirkonyum iyonları tarafından karşılanması, bu bağların oluşumu için çoğunlukla yetersiz kalmaktadır. Pulse bias voltajı uygulanarak sistemdeki azot gazının iyonlaşma oranının arttırılmasıyla, $Zr + N \rightarrow ZrN$ reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli enerjinin bir bölümü de yüksek enerjili azot iyonları tarafından karşılanmakta ve reaksiyona giren toplam enerji arttığı için ZrN oluşumu ve oluşan ZrN'ün yüzeye bağlanması kolaylaşmaktadır. Sonuç olarak pulse bias voltajlarıyla daha yüksek sistem enerjileri oluşturularak, daha yoğun, daha kuvvetli bağlara sahip ve daha homojen ZrN filmlerin elde edilmesi mümkün görünmektedir. Yoğunluğu ve bağ mukavemeti yüksek filmlerin de istenen mekanik özellikleri karşılayacağı düşünülmektedir[34].

Ayrıca taban malzeme yüzeyine pulse bias voltajı uygulanmasıyla, yüksek hızla yüzeye gelen pozitif yüklü iyonlar, pozitif voltaj periyodunda frenlenmektedir. hızları azalan iyonlar taban malzeme yüzeyine şiddetli çarpmayacağı için de muhtemel geri sıçramaların ve film yapısında latis hatası, iç gerilme ve boşluk oluşumları da engellenmektedir; böylece düşük hata ve boşluk oranına sahip yoğun filmler pulse bias voltajlarıyla elde edilebilmektedir[34]. Örneğin ZrN kaplama işleminde, Zr^{+} iyonları çok ağır olduğundan plazma içi çarpışmalardan fazla etkilenmemektedir. Yüzeye geldiğinde ise pulse bias etkisiyle hızları frenlenen zirkonyum iyonları yüzeye yoğuşmakta ve yüzeyde hazır azot iyonlarıyla buluşarak reaksiyona girmektedir. Yani pulse bias voltajı uygulayarak, ZrN oluşum reaksiyon kinetiğinde önemli gelişmeler sağlamak mümkün görünmektedir[34].

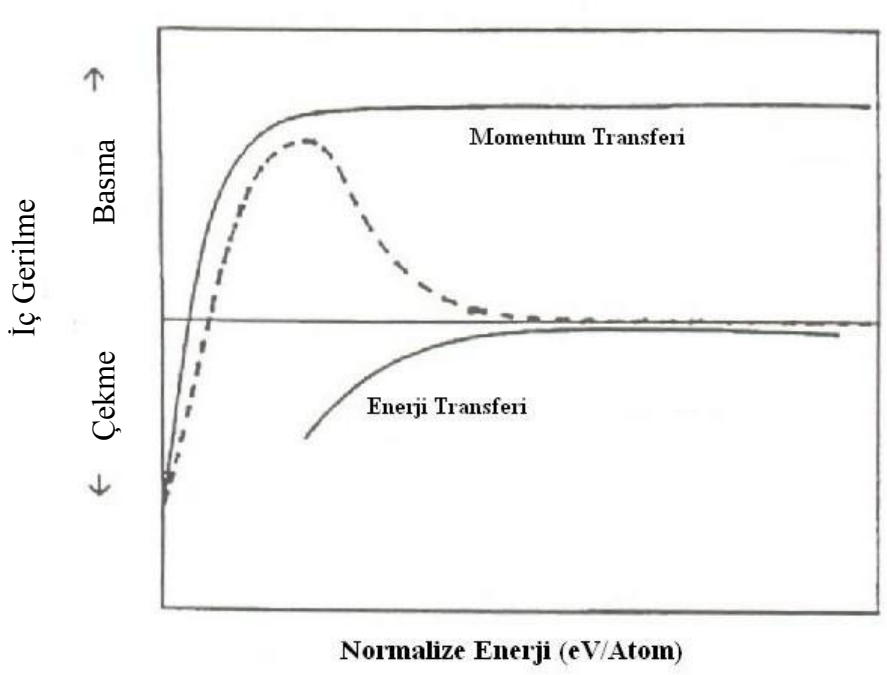
d.c. bias voltajı ve pulse bias voltajı uygulanması durumlarında, taban malzeme yüzeyindeki iyon etkileşimlerinin görünümü Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



Şekil 5.5: d.c. ve pulse bias voltajlarında FBB kaplama sırasında taban malzeme yüzeyindeki iyon etkileşimleri[35].

Görüldüğü gibi, d.c. bias modunda, taban malzemeye yüksek hızla gelen iyonlar yüzeye çarparak sıçramakta ve yüzey atomlarını da sıçratmaktadır. Pulse bias modunda ise, yüzeye iyon akışı çok daha kontrollü gerçekleşmekte ve daha düşük momentumla yüzeye ulaşan iyonlar homojen bir biçimde taban malzeme yüzeyine yoğuşmaktadırlar[35].

Taban malzeme yüzeyine iyon bombardımanının yol açtığı enerji ve momentum transferine bağlı iç gerilme değişimleri Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6: Momentum ve enerji transferi etkilerine bağlı iç gerilme değişimi[33].

Şekil 5.6'daki kesikli çizgi sistemdeki toplam normalize enerji ile film iç gerilmesi arasındaki ilişkiyi simgelemektedir. İyon bombardımanı ile artan momentum transferi, atomik darbeleme mekanizmalarını aktifleştirerek basma yönünde iç gerilmelerin oluşumuna yol açar. Bu etkiye Bölüm 4.2'de detaylı olarak değinilmiştir. Pulse bias voltajı uygulandığında ise, iyonların momentumu değiştirilmeden (veya azaltılarak) iyon enerjileri arttırıldığı için, Şekil 5.6'daki kesikli çizgiden görüldüğü gibi, önce basma iç gerilmesinde bir artış, maksimum değere ulaşıldıktan sonra ise azalma meydana gelir. Belli bir atomsal etkileşim oluştuktan sonra ise enerji artışıyla beraber biriktirilen atomların yüzey

hareketliliğinde aşırı artış meydana gelir ve kütlesel iç gerilme boşalması gerçekleşir. Bu olayın gerçekleşmesi yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyar. Özellikle ünipolar ve asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında iyonlar yüksek enerjiyle beraber bir miktar momentuma da sahip olduğu için bu mekanizma dengelenir ve yüzeye gelen partiküller tavlama etkisine yol açacak kadar yüksek enerji taşımadığı için (sadece yüzeyde difüzyon oluşumuna yetecek aktivasyon enerjisi taşıdığı için) momentum transferi hala baskın mekanizma olmaya devam eder ve yapıda basma iç gerilmeleri oluşmaya devam eder[33]. Zaten tribolojik amaçlı seramik ince film kaplamalarda kabul edilebilir düzeyde basma iç gerilmeleri gerek yüksek sertlik, gerekse de kullanım koşullarında dış etkilerle oluşan çekme gerilmelerine dayanıklılık için tercih edilmektedir.

Pulse bias voltajı, taban malzeme üzerindeki iyon bombardıman enerjisini, taban malzemenin aşırı ısınmasını engelleyerek arttırmaktadır. Taban malzemeyi aşırı ısıtmadan, istenen film özellikleri ve film zon yapıları düşük sıcaklıklarda elde edilebilmektedir. Plazma içerisindeki elektronların enerji dağılımları oldukça geniştir ve pulse bias uygulandığında enerjileri yeniden düzenlenmektedir. Elektronların ortalama enerjisi ve yüksek enerjili elektronların oluşturduğu iyonlaşma oranı artmaktadır[32,35]. Bipolar pulse bias modunda, plazma iyonlarının enerjisi ünipolar pulse ve d.c. modlarından daha yüksektir[36,37,38,39,40,41]. Bu pulse modunda, pozitif bias voltajı plazmadan elektron akışını çeker ve artan elektron enerjisi de genel olarak gaz atomlarını iyonlaştırmaya yeterlidir[40,41,42]. Böylece plazma enerjisi de artar[43,44,45]. Pulse bias voltajı uygulandığında, FBB kaplama sırasında taban malzeme yüzeyine gelen metal iyonları frenlendiği için yüzeyden daha az atom ve reaktif gaz sıçratmaktadır. Ayrıca reaktif gazın iyonlaşması da arttığı için, daha yoğun film yapıları elde edilebilmektedir[46,47,48]. Pulse bias voltajıyla elde edilen yüksek iyon enerjisi sebebiyle, filmde daha yüksek adhezyon, daha yüksek film yoğunluğu ve sertlik elde edilebilmektedir. Örneğin katodik ark FBB sisteminde TiN kaplamada, -300+0 volt ünipolar pulse voltajında ve 15 kHz pulse frekansında, TiN kaplama sertliğinin %12 arttığı raporlanmıştır[49].

Bias voltajıyla taban malzemeye çekilen akım kontrol edilmektedir. Ancak bias voltajının artmasıyla belli bir doyma noktasına ulaşıldıktan sonra iyon akımı daha fazla artmaz. Taban malzemeye ulaşan elektronlar yüksek bias voltajında sürekli geri püskürtüldüğü için, iyon akımı doyma noktasında sabit kalır[50].

Pulse bias voltaj modunda ise (özellikle asimetrik bipolar pulse bias modunda) hem iyonlar, hem de elektronlar ayrı ayrı kontrol edilebildiği için, d.c. bias moduna göre doyma noktasının değeri arttırılmaktadır; ayrıca bias voltajı arttıkça çekilen akım da artmaktadır. Bu etkiler pulse frekansına kuvvetle bağımlıdır. Pulse frekansının artmasıyla bu etkiler daha da artmaktadır[45,50,51]. Pozitif voltaj periyodunda negatif yüklü elektronlar taban malzemeye çekildiği için, tüm deşarj akımı da taban malzeme üzerinde oluşmaktadır; yani her pulse periyodunda her yönde yüksek akım ve voltaj akışları sağlanmaktadır. Yapılan ölçümlerde[51], -300 volt pulse bias voltajında ve 350 kHz pulse frekansında, taban malzemeye çekilen iyon akımının d.c. bias moduna göre 3 kat arttığı görülmüştür. Elektron sıcaklığı ve plazma yoğunluğunda da artışlar kaydedilmiştir; yani taban malzeme yüzeyine gelen iyonların enerjisi artmıştır. Özellikle asimetrik bipolar pulse bias modunda biriktirilen filmlerin yoğunluğu ve biriktirme hızı da, bu sebeplerden dolayı arttırılabilmektedir[50,51,52].

Pulse bias voltajlarının önemli bir faydası da, kaplama işlemi sırasında taban malzeme yüzeyinde elektrik yükünü düzenlemesidir. Pulse bias modunda, taban malzeme yüzeyinde homojen olmayan şarj birikimi ve mikro arkların oluşumu engellenmektedir. Pozitif voltaj periyodunda taban malzeme yüzeyine çekilen elektronlar tarafından, yüzeydeki şarj birikimi nötralize edilmektedir[32,36,37,51,52,53]. Böylece yüksek iyonizasyon ve şarj dengelenmesi sebebiyle, kaplama işlemi sırasında ark hatalarının azaltılması, düşük taban malzeme sıcaklıklarında yüksek yoğunluğa ve adhezyona sahip filmlerin elde edilebilmesi ve yüksek biriktirme hızlarına ulaşılabilir[32,53]. Ayrıca pulse bias voltajı uygulanmasıyla, filmin zon yapılarındaki dönüşümler daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Örneğin karbon fiber destekli epoksi üzerine bakır film biriktirmede, d.c. bias voltajlarında 160 °C sıcaklıkta zon-1 yapısı elde edilirken, pulse bias voltajı uygulanarak aynı sıcaklıkta, daha yoğun zon-T yapısı elde edilmiştir. Filmin adhezyonunda da 2 kat artış kaydedilmiştir[35].

FBB vakum ark biriktirme prosesiyle TiO_2 ince film biriktirmede, yüksek sıcaklıklarda kararlı rutil fazı, düşük sıcaklıklarda ise daha az kararlı, daha zayıf bağlara sahip ve kristal özelliği daha zayıf olan anatas fazı elde edilmektedir. Pulse bias ile yüksek iyon enerjileri oluşturularak, düşük sıcaklıkta (oda sıcaklığı) kararlı rutil fazını elde etmek mümkün olmuştur[51,54,55].

Pulse bias ile tetrahedral amorf karbon (ta-C) ve DLC kaplama işlemlerinde, pulse voltaj uygulanmasıyla film yoğunluklarının arttığı gözlenmiştir[56,57,58]. Özellikle ta-C kaplama işleminde, bipolar pulse bias modunda, yüksek enerjili karbon iyonları elde edilerek, yapıdaki grafit tipi sp^2 bağları elmas tipi kuvvetli sp^3 bağlarına dönüştürülmüştür. Bunun sonucunda film yapısının iç gerilmesinde, sertliğinde ve elastisite modülünde artışlar kaydedilmiştir[56].

6. ZİRKONYUM NİTRÜR (ZrN) KAPLAMALAR

6.1 Zirkonyum Metali

Zirkonyum ismi farsça "altın rengi" anlamına gelen "zargun" kelimesinden türemiştir. "Zargun" ya da diğer adıyla "Jargon", binlerce yıldan beri bilinen ve mücevher olarak kullanılan değerli bir taştır. Zargun aslında bir zirkonyum silikat ($ZrSiO_4$) bileşiğidir ve incil ayetlerinde de ismi geçmektedir. Ortaçağ'da zargun'un uykuya dalmaya yardımcı olduğuna, sahibine başarı, itibar ve bilgelik getirdiğine inanılırdı. Bu değerli taşın yeni bir element içerdiği 1789 yılında Klaproth tarafından Almanya'da bulunmuştur ve Klaproth bulduğu yeni elemente "Zirkonertz" adını vermiştir. Zirkonyum ilk kez 1824 yılında İsveç'te Berzelius tarafından saflaştırılmıştır[59].

Zirkonyum en çok yıldızlarda ve göktaşlarında bulunur. Ay'dan getirilen kaya örneklerinin de dünyadakilerden çok daha yüksek zirkonyum oksit içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. En önemli zirkonyum madenleri Kamboçya, Sri Lanka, Tayland, Burma, Brezilya ve Avustralya'dadır. Zirkonyum metali ticari olarak titanyum metali gibi Kroll prosesiyle, zirkonyum klorürün magnezyumla redüklenmesiyle elde edilir.

Zirkonyum sert, parlak, gri-beyaz bir metaldir. Nötron absorpsiyonu çok düşüktür, bileşikleri zehirli değildir. Zirkonyum, deniz suyuna, birçok asit ve alkalilere karşı mükemmel korozyon direncine sahiptir. Çinko ile alaşımlandırıldığında 35 °K'in altındaki sıcaklıklarda manyetik özelliğe sahiptir. Zirkonyum oksit (zirkonya) ısıl şoklara dirençlidir[60,61].

Zirkonyumun düşük nötron absorplaması özelliği sebebiyle temel kullanım alanı nükleer enerji uygulamalarıdır. Dünyada üretilen zirkonyumun %90'ından fazlası nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca zirkonyum çeşitli deniz suyu, asit ve alkali ortamlarda sahip olduğu yüksek korozyon direnci sebebiyle kimya sanayinde korozif ortamlarda yaygın kullanıma sahiptir. Zirkonyumun ve bileşiklerinin zehirsiz olması da özellikle cerrahi alet ve gereçlerde kullanımını yaygınlaştırmıştır. Bunların

yanısıra, zirkonyum oksit (zirkonya) sahip olduğu yüksek ısıl şok direnci ve refrakter özelliği sebebiyle potalarda, metalurjik fırın astarlarında ve cam-seramik endüstrisinde yaygın kullanıma sahiptir. Son yıllarda bazı bileşikleri, ince film formunda sahip olduğu fiziksel ve mekanik özellikler sebebiyle Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemiyle üretilen kaplamalarda kullanılmaktadır[61,62].

6.2 Zirkonyum Nitrür (ZrN)

Zirkonyum nitrür mükemmel aşınma direncine, yüksek sertliğe ve sünekliğe ve düşük sürtünme katsayısına sahip bir bileşiktir ve bu özellikleri sebebiyle oldukça iyi bir kaplama malzemesidir. ZrN kaplamalar genel olarak FBB yöntemleriyle üretilmektedir. ZrN kaplamalar son derece çekici uçuk altın sarısı renktedir. Bu sebeple dekoratif amaçlı uygulamaları da mevcuttur. Özellikleri aşağıda verilmiştir:

Yoğunluk (g/cm3): 7,09
Ergime Sıcaklığı (C): 2980
Sertlik (Mohs): 8+
Elektrik İletkenliği (μohm.cm): 13,6

Zirkonyum nitrür kesici takımlarda sert kaplama olarak kullanılmaktadır. Zirkonyum nitrür kaplamalar özellikle alüminyum alaşımları, prinç, bakır alaşımları ve titanyum gibi demir dışı metallerin talaşlı imalatında uygulanmaktadır[23,62].

ZrN kaplamalar ayrıca, pencere camlarında güneş ışığını seçici geçiren kaplamalarda, p^+/n yarı iletken devrelerde difüzyon bariyeri olarak, kriyojenik termometrelerde, tranzistör teknolojisinde, Josephson devrelerinde ve plutonyumun ve aktinitlerin yakılması için hızlı reaktör yakıtlarında inert matris olarak kullanılmaktadır[63,64].

6.2.1 ZrN bağ yapısı ve mekanik özellikleri

ZrN ince filmler, yüksek kimyasal kararlılığa, korozyon direncine, yüksek sertliğe (2400-2800 HV), düşük sürtünme katsayısına (0,4-0,5), yüksek ergime sıcaklığına ve yüksek elastisite modülüne sahip olması sebebiyle, son yıllarda aşınmaya dayanıklı kaplama uygulamalarında dikkat çekmeye başlamıştır[63,65-71]. ZrN kaplamanın özellikle TiN kaplamadan ve diğer bir çok geçiş metal nitrürlerinden daha düşük sürtünme katsayısına sahip olması bu ilgiyi arttırmaktadır. Yapılan

çalışmalarda[70,72-75], ZrN kaplamaların sürtünme katsayısının TiN kaplamalardan ortalama %40 daha düşük olduğu belirlenmiştir. Düşük yükte (1 N) ve düşük frekansta (1 Hz) kısa süreli (500 çevrim) aşınma hızının da TiN kaplamadan %50 daha düşük olduğu belirlenmiştir[73]. Genel olarak düşük sürtünme katsayısı, yüksek aşınma direncine karşılık gelmektedir; ancak tek etken değildir. Aşınma direnci yüksek bir kaplamanın düşük sürtünme katsayısına sahip olmasının yanısıra, yüksek kaplama sertliği, yüksek adhezyon mukavemeti ve düşük yüzey pürüzlülüğü de kritik öneme sahiptir[70]. Zirkonyum metalinin ergime sıcaklığı yüksek ve buhar basıncı düşük olduğu için, ZrN kaplamalar çok az sayıda ve küçük boyutta droplet içermektedir; dolayısıyla ZrN kaplamaların yüzey pürüzlülüğü oldukça düşüktür. Ancak yine aynı sebeplerden ve ZrN'ün sahip olduğu yüksek oksijen ve karbon afinitesinden dolayı; ZrN ince filmlerin FBB yöntemleriyle biriktirilmesi TiN ve CrN filmlere göre daha zordur[1,2,71,76]. ZrN kaplamaların verimli bir şekilde biriktirilebilmesi için magnetron sıçratma ve buharlaştırma FBB yöntemlerinde, 650 °K'in üzerinde taban malzeme sıcaklıklarına ihtiyaç olduğu belirlenmiştir[63]. Bu da pek çok çelik esaslı taban malzemenin mekanik özelliklerini koruduğu sıcaklığın üzerindedir. Bu sebeplerden dolayı FBB yöntemleriyle kaplanan ZrN kaplamaların düşük sürtünme katsayısına ve düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olmakla beraber, kaplamanın adhezyon mukavemetinin ve tokluğunun oldukça kötü olduğu belirlenmiştir[2,4,70,77,78]. ZrN kaplamaların düşük adhezyona sahip olmasının sebeplerinden biri yüksek iç gerilmedir. Genel olarak ZrN kaplamaların TiN ve CrN kaplamalardan daha yüksek iç gerilmeye sahip olduğu tespit edilmiştir[4]. Ancak zayıf adhezyonun sadece yüksek iç gerilmeye bağlı olduğu söylenemez; hatta bazı uygulamalarda yüksek basma iç gerilmesinin adhezyonu da doğru orantılı arttırdığı görülmüştür[27,79]. Gerçek kullanım koşullarında, mekanik yüklerin yol açtığı çekme gerilmelerine dayanım için, film yapısında basma iç gerilmelerinin olması istenmektedir[27]. Taban malzeme deformasyonu elastik sınırlar içinde kaldığı müddetçe, bu ön gerilmeler yükün filme hasar vermesini engellemektedir. TiN kaplamalarda, yüksek basma iç gerilmesinin film adhezyonunu arttırdığı bulunmuştur[79]. ZrN kaplamaların adhezyon mukavemetinin düşük olmasının bir başka nedeni, FBB kaplama koşullarında, zirkonyum ile azot arasındaki ve ZrN ile taban malzeme arasındaki kimyasal bağlanmanın zayıf olmasıdır[4]. Genel olarak zirkonyum ile azot atomları arasındaki bağ yapısı, diğer geçiş metal nitrürlere göre daha yüksek kovalent karaktere sahiptir ve kuvvetli kovalent bağın oluşumu için

yüksek enerjiye ihtiyaç vardır. Yani Zr-N bağlarında, bağ dizilim potansiyeli, Coulomb çekim kuvvetlerinden çok daha baskındır ve bağ oluşumunu kontrol eder. Sonuç olarak ZrN yapısının kovalent bağ özelliği yüksek, iyonik bağ özelliği düşüktür; dolayısıyla ZrN yapısının aktivasyon enerjisi yüksektir ve difüzyon katsayısı düşüktür[80]. Bölüm 3.3.2'de incelendiği gibi, çekirdeklenme ve kimyasal bağ oluşumu için kritik çekirdek çapı ve çekirdeklenme için gerekli serbest enerji büyük öneme sahiptir. (3.5) ve (3.6) formülleri kullanıldığında, zirkonyumun hem titanyumdan hem de kromdan daha yüksek molar hacme ve düşük buhar basıncına sahip olması sebebiyle, kritik çekirdek çapı ve çekirdeklenme serbest enerjisi artmaktadır; yani taban malzeme yüzeyinde ZrN film çekirdeklenmesi ve kimyasal bağ oluşumunun daha zor olduğu ve daha yüksek enerjiye gereksinim duyduğu söylenebilir.

Zirkonyum, titanyum ve kromun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1: Zirkonyum, titanyum ve kromun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri[60].

	Zirkonyum	Titanyum	Krom
Buharlaşma entalpisi (kJ/mol)	580	425	339
Füzyon entalpisi (kJ/mol)	21	18,7	20,5
Bağ entalpisi (kJ/mol)	ZrN: 564	TiN: 476	CrN: 378
Bağ uzunluğu (°A)	3,18	2,89	2,49
Atomik yarıçap (°A)	2,06	1,76	1,66
İyonizasyon enerjisi (kJ/mol)	1. 640 2. 1270 3. 2218 4.3313	1. 658 2. 1309 3. 2652 4. 4174	1. 653 2. 1590 3. 2987 4. 4743
Elektronegatiflik (Pauling)	1,33	1,54	1,66
Elektron bağ enerjisi (eV)	K: 17998 N_3: 27,1	K: 4966 M_3: 32,6	K: 5989 M_3: 42,2
Kovalent yarıçap (°A)	1,48	1,36	1,27

Tablodan görüldüğü gibi, zirkonyumun buharlaşma entalpisi, füzyon entalpisi, bağ uzunluğu, elektron bağ enerjisi, atomik ve kovalent yarıçapı diğerlerinden daha yüksektir. ZrN için bağ entalpisi de, TiN ve CrN için gerekli bağ entalpilerinden çok daha fazladır. Bu sonuçlar, zirkonyumun buharlaşmasının zor, ZrN bağ yapısının yüksek oranda kovalent olduğunu ve ZrN bağının oluşması için gerekli enerjinin yüksek ve iyonizasyon enerjisinin düşük olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar kapsamında, ZrN film yapısını oluşturmak için TiN ve CrN'den çok daha fazla enerji gerektiği söylenebilir. ZrN, TiN ve CrN filmlerin oluşum termodinamiği ile ilgili bir modelleme aşağıda yapılmıştır[19]:

$$P_{eq} = P^{\circ}.\exp\left(\frac{\Delta_{vap} S^{\circ}{}_{A}}{R}\right).\exp\left(\frac{-\Delta_{vap} H^{\circ}{}_{A}}{R.T}\right) \qquad \textbf{(6.1)}$$

Peq : Denge buhar basıncı (Pa)

P° : Standart basınç (10^5 Pa)

$\Delta_{vap}S°_A$: Standart buharlaşma entropisi (J/°K)

$\Delta_{vap}H°_A$: Standart buharlaşma entalpisi (J)

R : Molar gaz sabiti (8,31 J/°K)

T : Sıcaklık (°K)

$$Z = \frac{P}{\sqrt{2.\pi.m.k.T}} \qquad \textbf{(6.2)}$$

Z : Taban malzemenin birim alanına saniyede çarpan iyon sayısı ($1/m^2$.sn)

P : Buhar basıncı (Pa)

m : Atom kütlesi (Kütle numarası x $1{,}66.10^{-27}$) (Kg.)

k : Boltzmann sabiti (1,38.10-23 J/°K)

T : Sıcaklık (°K)

$$J_{\Omega} = \frac{Z.\delta a.\cos\theta}{\pi} \qquad \textbf{(6.3)}$$

J_Ω : İyon şiddeti (1/sn.)

Z : Taban malzeme birim alanına saniyede çarpan iyon sayısı ($1/m^2$.sn)

δa : Hedef metal yüzey alanı (m^2)

θ : İyonun hedef metal yüzeyinden çıkış açısı

$$J_i = \frac{J_\Omega . \cos \beta}{R^2} \qquad \textbf{(6.4)}$$

Ji : Taban malzeme üzerindeki iyon akımı (1/cm^2.sn)

J_Ω : İyon şiddeti (1/sn.)

β : İyonun taban malzemeye geliş açısı

R : Taban malzeme ve hedef metal arası mesafe (cm.)

Zirkonyum:

$\Delta_{vap}H°_{(Tm)}$ = 580.000 J

$\Delta_{vap}S°_{(Tm)}$ = 126 J/°K

Tm = 2125 °K

Zirkonyumun ergime sıcaklığındaki buhar basıncı (6.1) eşitliği kullanılarak hesaplanabilir:

$$P_{Zr} = 10^5 . \exp\left(\frac{126}{8,31}\right) . \exp\left(\frac{-580.000}{8,31.2125}\right)$$

$$P_{Zr} = 2,09.10^{-3}\ Pa$$

Taban malzemenin 1 °A^2 yüzeyine bir saniyede çarpan zirkonyum iyonlarının sayısı (6.2) eşitliği kullanılarak hesaplanabilir:

$$Z_{Zr} = \frac{2,09.10^{-3}}{\sqrt{\left(2.\pi.91,22.1,66.10^{-27}.1,38.10^{-23}.2125\right)}} = 1,25.10^{19}\ m^{-2}.sn^{-1}$$

$$Z_{Zr} = 0,125\ °A^{-2}.sn^{-1}$$

Hedef metalden tüm iyonların yüzeye dik yönde çıktığı ve hedef metal yüzey alanının 10 cm^2 (10^{17} °A^2) olduğu kabul edildiğinde, iyon şiddeti (6.3) eşitliğinden hesaplanabilir:

$$J_{\Omega Zr} = \frac{0,125 . \cos 0.10^{17}}{\pi} = 4.10^{15}\ 1/sn$$

Tüm iyonların taban malzemeye dik yönde ulaştığı ve hedef metal ile taban malzeme arası mesafenin 10 cm (10^9 °A) olduğu kabul edildiğinde, taban malzeme üzerindeki iyon akımı (6.4) eşitliğinden hesaplanabilir:

$$Ji = \frac{4.10^{15}.\cos 0}{(10^9)^2} \rightarrow \quad Ji = 4.10^{-3}\ 1/°A^2.sn$$

Belli bir taban malzeme sıcaklığında, taban malzemeden geri buharlaşan atom sayısı aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir[19]:

$$Z_{eq\,(Tsub)} = \frac{P_{eq}}{\sqrt{2\pi.m.k.T_{(sub)}}} \qquad \textbf{(6.5)}$$

$T_{(sub)}$: Kaplama işlemi sırasında taban malzeme sıcaklığı (°K)

Taban malzeme sıcaklığı 573 °K'de tutulduğunda, taban malzemeden geri buharlaşan zirkonyum atomlarının sayısı:

$$P_{eqZr\,(573°K)} = 10^5.\exp\frac{126}{8{,}31}.\exp\left(\frac{-580000}{8{,}31.573}\right) = 4{,}8.10^{-42}\ Pa$$

$$Z_{eqZr} = \frac{4{,}8.10^{-42}}{\sqrt{2\pi.91{,}22.1{,}66.10^{-27}.1{,}38.10^{-23}.573}}$$

$$Z_{eqZr} = 5{,}58.10^{-40}\ 1/°A^2.sn$$

Taban malzeme yüzeyindeki adsorpsiyon akımı (J_c) aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir:

$$J_c = \alpha_c.\left[J_i - Z_{eq\,(Tsub)}\right] \qquad \textbf{(6.6)}$$

Burada αc yoğuşma katsayısıdır ve 1'e yakın bir değere sahip olduğu için, bir çok durumda ihmal edilebilir.

Sonuç olarak, 573 ºK (300 ºC) taban malzeme sıcaklığında, zirkonyum atomlarının hemen hemen tamamı geri buharlaşmadan taban malzeme yüzeyinde kalmaktadır.

Belli bir taban malzeme sıcaklığı için elde edilen Peq değeri aynı zamanda ısıl aktivasyon enerjisi olarak kabul edilmektedir. Buna bağlı olarak, buhar fazından

yoğuşma ve adsorpsiyon için serbest enerji değişimi aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir[19]:

$$Peq = P°.\exp\frac{-\Delta_{evap}G°}{RT} \qquad \textbf{(6.7)}$$

Bu serbest enerji değişimi değeri, yüzey enerjisini kapsamamasına rağmen çekirdeklenme kinetiği için de kritik öneme sahiptir. Zirkonyum için 573°K taban malzeme sıcaklığında, yukarıda elde edilen veriler ışığında hesaplandığında:

$$4{,}8.10^{-42} = 10^{5}.\exp\frac{-\Delta_{evap}G°}{8{,}31.573}$$

$$\Delta_{evap}G° = 485.132 \quad J$$

Yukarıdaki parametrik koşullar kullanılarak, aynı işlemler titanyum ve krom için de yapıldığında, aşağıdaki Tablo 6.2 elde edilebilir:

Tablo 6.2: Zirkonyum, titanyum ve krom için çeşitli termodinamik değerler.

	Zirkonyum	Titanyum	Krom
Terg (ºK)	2125	1939	2130
$\Delta_{vap}H^{o}_{(Tm)}$ (J/mol)	580.000	438.000	349.000
$\Delta_{vap}S^{o}_{(Tm)}$ (J/mol.ºK)	126	124	119
P_A (Pa)	$2{,}09.10^{-3}$	0,47	330
Z_A (1/ºA^2.sn)	0,125	40,57	26.170
$J_{\Omega A}$ (1/sn)	4.10^{15}	$1{,}3.10^{18}$	$8{,}3.10^{19}$
J_i (1/ºA^2.sn)	4.10^{-3}	1,3	83
$P_{eq(573\ ºK)}$ (Pa)	$4{,}8.10^{-42}$	$3{,}3{,}10^{-29}$	$2{,}4.10^{-21}$
$Z_{eq(573\ ºK)}$ (1/ºA^2.sn)	$5{,}58.10^{-40}$	$5{,}2.10^{-7}$	36
$\Delta_{evap}G°$ (J)	485.132	123.702	37.752

Tablo 6.2'den görüldüğü gibi, bu üç metal içerisinde zirkonyum en düşük buhar basıncına, iyon şiddetine ve iyon akımına sahiptir. Yoğuşma serbest enerji değişimi ise en yüksektir. Yani zirkonyumun zor buharlaşması ve düşük iyon şiddetine sahip olması, iyonların kinetik enerjisinin de düşük olmasına ve yüzeyde adatom

hareketliliğinin azalmasına sebep olur. Bunun sonucunda, zirkonyum adatomlarının kimyasal adsorpsiyon ve yüzey difüzyonu eğilimi de azalır; yani kararlı çekirdeklerin oluşumu zorlaşır. Ayrıca, yoğuşma serbest enerji değişimi de yüksek olduğu için, zirkonyum atomlarının taban malzeme yüzeyinde bağ oluşturmasının ve çekirdeklenmesinin gerçekleşmesi için aşması gereken serbest enerji miktarı da artar.

Özetle, zirkonyum atomlarının taban malzeme yüzeyine adsorbe olması, yüzey difüzyonu ve kararlı çekirdek oluşturması; titanyum ve krom metallerinden daha zordur ve çok daha yüksek kinetik enerji değerlerine ihtiyaç duyar.

Uygun çekirdeklenme kinetiğine ve bunun sonucunda istenen mekanik özelliklere sahip bir ZrN film yapısının elde edilebilmesi için, ya zirkonyum iyonlarının kinetik enerjisi arttırılmalı, ya da azotun iyonlaşma oranı ve iyon enerjisi arttırılmalıdır.

Temel olarak, kaplama yoğunluğunun artmasıyla mekanik özellikler de artmaktadır. Daha yoğun filmlerde, daha yüksek sertlik ve adhezyon değerlerine ulaşılır[81]. Taban malzeme ile kaplama arasında bir karbür ara yüzeyinin oluşması adhezyonu arttırmaktadır[74]. Çelik ve semente karbür taban malzemeler üzerinde FBB yöntemleriyle TiN ve CrN filmlerin biriktirilmesi sırasında, genel olarak taban malzeme yapısındaki karbon ile kaplama metali tepkimeye girerek bir karbür ara yüzeyi oluşturmaktadır (TiC vb.). Zirkonyum ise karbür oluşturmamaktadır ve bundan dolayı ara yüzey adhezyon mukavemeti düşük seviyede kalmaktadır[74]. Adhezyonu arttıracak bir karbür ara yüzey yapısı oluşmadığı için, kaplama yapısındaki azot iyonlarının artmasının kaplama adhezyonuna olumlu katkısı olduğu belirlenmiştir[82]. Azot iyonları, kaplama işleminin başlangıcında krom, demir gibi taban malzeme elementleriyle reaksiyona girerek, arayüzey boyunca demir nitrür (FeN) ve krom nitrür (CrN) yapılarının oluşmasını sağlar. Bu yapılar 1-3 atomik tabaka kalınlığındadır ve ara yüzey bağını güçlendirerek difüzyonel ara yüzeyin oluşmasını sağlar. Bu da ZrN kaplamanın adhezyonunu arttırır[82].

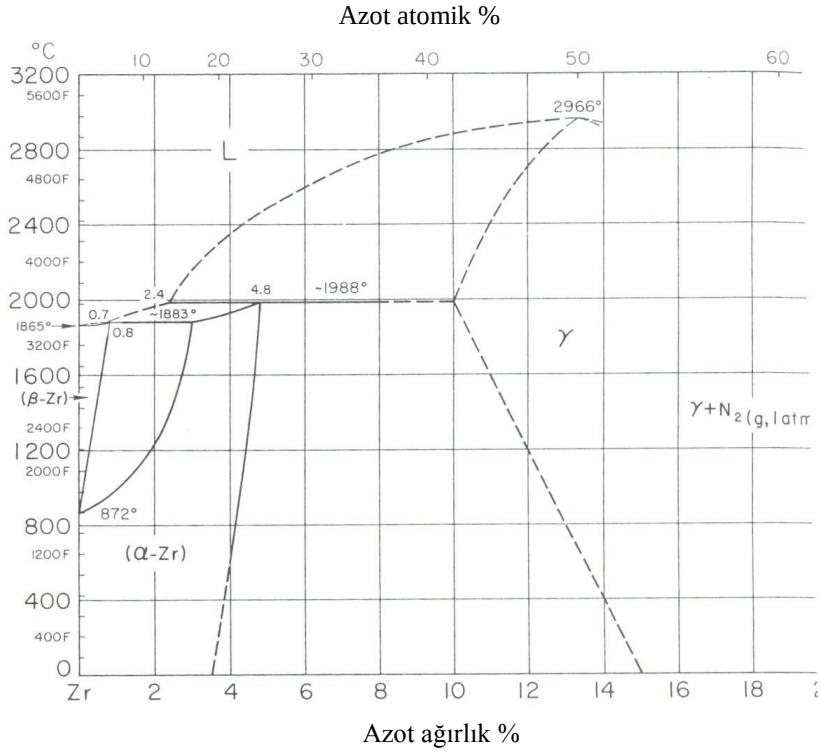
Temel olarak, ZrN kaplama işlemi sırasında plazma bileşenlerinin iyon enerjilerini arttırmak ve yoğun zon-T veya zon-2 yapısının oluşumunu aktif hale getirerek kaplama yoğunluğunu arttırmak için iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar, kaplama işlemi sırasında taban malzeme sıcaklığını arttırmak ve bias voltajı uygulayarak kaplama bileşenlerinin iyon enerjilerini arttırmaktır.

Genellikle FBB kaplamalar çelik esaslı taban malzemeler üzerine biriktirildiği için, uygulanacak taban malzeme sıcaklığı, çeliğin yumuşama sıcaklığıyla sınırlıdır.

Yüksek bias voltajlarının uygulanması da, taban malzeme yüzeyinde hata oranını arttırdığı için çoğu zaman kaplama adhezyonunu olumsuz yönde etkilemektedir. Orta seviyede bias voltajları TiN ve CrN kaplamaların yapısal yoğunlaşması ve kuvvetli bağ oluşumu için yeterli olurken, ZrN kaplamalarda paketlenme yoğunluğunun artması ve uygun kimyasal bağların oluşumu için daha yüksek bias voltajlarına ihtiyaç vardır ve çok yüksek bias voltajları da kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü ve mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca yüksek bias voltajlarında, yüksek enerjili iyon bombardımanı sebebiyle meydana gelen sıçratma etkisi, özellikle zayıf bağlı azotu film yüzeyinden sıçratmaktadır. Bunun sonucunda yüksek oranda azot boşlukları içeren, stokiyometri altı azot içeren kaplama yapısı meydana gelmektedir[46,83,84]. Film yapısındaki atomik azot/zirkonyum (N/Zr) oranı kritik öneme sahiptir. N/Zr oranı düşük stokiyometri-altı filmler, yukarıda açıklandığı gibi azot boşlukları ve metalik zirkonyum içermektedir ve film yoğunluğu, sertlik, adhezyon gibi mekanik özellikleri kötüdür. Bu yüzden, yüksek bias voltajlarında, sistemdeki azot kısmi basıncının ve taban malzeme sıcaklığının yüksek olması gerekmektedir. Yüksek azot kısmi basınçlarında N/Zr >1 oranına sahip stokiyometri-üstü filmler elde edilmektedir. Sıcaklık yeterince yüksek olduğunda, fazla azot difüzyonla atılmaktadır[84].

Düşük bias voltajlarında, yüksek taban malzeme sıcaklıklarında ve yüksek azot kısmi basınçlarında oluşan termodinamik ve difüzyona bağlı denge durumu, N/Zr oranını arttırmaktadır[84]. N/Zr oranının stokiyometrik oranda (N/Zr=1) veya stokiyometrik oranın biraz üzerinde olması (N/Zr>1), filmin mekanik özelliklerini geliştirmektedir[82,84]. Ancak stokiyometri-üstü oran, bir faz dönüşümüyle kısıtlanmaktadır. N/Zr oranı 1,2 değerinin üzerine çıktığında, film yapısı ZrN bileşiminden Zr_3N_4 fazına doğru geçiş yapmaya başlar. N/Zr>1,33 koşulunda ise yapı tamamen Zr_3N_4 halini alır ve buna denge-dışı nitrür büyümesi adı verilir[64,84]. Zr_3N_4 fazı, amorf karakteri yüksek, yalıtkan, yarı-kararlı ve mekanik özellikleri kötü bir yapıdır[85]. Stokiyometrik ZrN yapısında azot oktahedral bölgelerde bulunmaktadır. Stokiyometri-üstü Zr_3N_4 yapısında ise fazla azot küçük tetrahedral arayerlerde bulunur ve latiste genişlemelere yol açar. Özellikle filmin (111) düzleminde büyümesi durumunda, (111) yönünde bulunan tetrahedral bölgeler azot

tarafından işgal edilmekte ve kübik birim hücreyi rombohedral olarak deforme etmektedir; yani tercihli (111) düzlemlerindeki arayerler, rombohedral distorsiyona yol açmaktadır. Bunun sonucunda, çok yüksek iç gerilmelere ve gevrekliğe sahip, istenmeyen bir film yapısı oluşmaktadır[86]. Özetle, istenen mekanik özelliklere ve yüksek film yoğunluğuna sahip bir film yapısının oluşması için, N/Zr oranının 1-1,2 arasında olması gereklidir. Bir başka deyişle, film yapısındaki azot atomik yüzdesinin %50'den az, %55'ten fazla olmaması gerekmektedir. Bu dar aralık, ZrN filmlerin üretimi sırasında parametre kontrollerini güçleştirmektedir ve istenen mekanik özelliklere sahip ZrN filmlerin üretilmesi, diğer geçiş metal nitrür filmlerin üretiminden çok daha zordur. Zirkonyum-azot faz denge diyagramı Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1: Zirkonyum-Azot faz denge diyagramı.

6.2.2 ZrN Film Yapısı

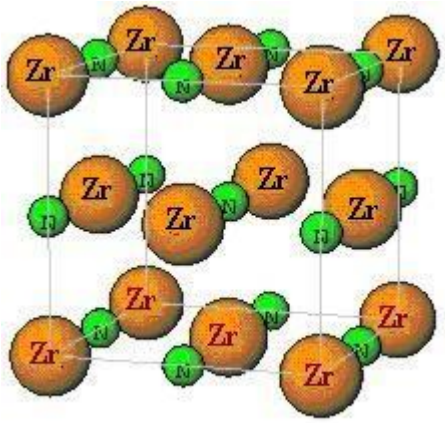
Yukarıda açıklanan sebeplerden dolayı, ZrN kaplama yapısı yüksek oranda boşluk, gözenek ve hata içermektedir. Buna bağlı olarak kaplama adhezyonu da düşüktür. Yapılan incelemelerde, ZrN filmlerde noktasal ve çizgisel hata yoğunluğunun da oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu gerilme konsantrasyonları istif hatalarının oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Genel olarak geçiş metal nitrürlerinde, bağ yapısı sebebiyle istif hatası enerjisi (İHE) yüksektir. Bunun sebebi, yoğun film yapısı ve

yüksek bağ mukavemeti sebebiyle, dislokasyon bölünmelerinin dar bir aralıkta olması ve birbirine yakın oluşan dislokasyon parçaları arasındaki itme kuvvetlerinin yüksek olmasıdır. ZrN kaplamalarda ise alışılagelmemiş kadar düşük İHE değerleri gözlemlenmiştir. Örneğin titanyum ve tantalyumun karbür ve nitrürlerinde, İHE değerleri 130-300 mJ/m^2 düzeyinde iken, ZrN kaplamalarda İHE değeri 4,1 mJ/m^2 olarak tespit edilmiştir. Gümüş, bakır gibi YMK metallerde bile İHE değerleri çok daha yüksek düzeydedir (20-40 mJ/m^2). Bu kadar düşük İHE değerlerine, yüksek oranda boşluk içeren stokiyometri altı TiN_x filmlerde de ulaşılmıştır. ZrN'de İHE değerlerinin düşük olmasının sebebi, boşluk ve hata konsantrsyonunun yüksek olmasıdır. ZrN filmlerde çok sayıda azot boşluğu olması sebebiyle, azot düzlemlerinde kısa mesafeli düzene sahip bölgeler oluşur ve dislokasyon bölünmeleri zirkonyum atomlarının düzleminde gerçekleşir. Bunun sonucunda, azot düzlemlerindeki boşluklar sebebiyle, azot atomlarıyla ilgili enerjide azalma meydana gelir[87].

ZrN kaplamaların boşluk ve hata konsantrasyonu yüzey direncini arttırmaktadır. Genel olarak film yapısı yoğunlaştığında ve hata miktarı azaldığında, filmin elektrik direncinde azalma meydana gelmektedir. Aslında kütlesel ZrN, tüm geçiş metal nitrürleri içinde en yüksek elektrik iletkenliğine (en düşük elektrik direncine) sahiptir (13,6 mΩ.cm); ancak yüksek elektrik iletkenliklerine boşluk ve hata miktarı yüksek ZrN filmlerde ulaşılamamaktadır. Kaplama yoğunluğunun artmasıyla, filmin elektrik iletkenliğinde artış meydana gelmektedir[86,88].

6.2.3 ZrN Morfolojisi

Genel olarak, geçiş metallerinin nitrürleri (TiN, CrN, ZrN vb.) yemek tuzu (NaCl) tipi latis yapısındadır ve film büyümesi (111), (220) ve (200) düzlemlerinde tercihli yönlenmeye sahiptir. ZrN'ün kristal yapısı Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2: ZrN kristal yapısı.

Genel olarak FBB yöntemiyle üretilen ZrN ince filmler (111) düzleminde tercihli yönlenme sergilemektedirler[1,31,89,90,91]. Bu, NaCl yapısına sahip TiN, CrN, ZrN gibi nitrür filmlerde sıklıkla gözlemlenen tercihli büyüme yönlenme düzlemidir. Yapılan araştırmalarda[1,31,91]. geçiş metal nitrürlerinin düşük iyon enerjilerinde biriktirildiğinde, film büyümesinin (111) tercihli büyüme düzleminde gerçekleştiği, yüksek iyon enerjilerinde ise (200) tercihli yönlenmesinin baskın hale geldiği görülmüştür. Bu durum şu şekilde açıklanabilir; NaCl kristal yapısına sahip filmlerde, Bölüm 3.3.5'te açıklandığı gibi en düşük yüzey enerjisine sahip düzlem (100) düzlemidir. En yüksek latis yoğunluğuna sahip düzlemler de en düşük yüzey enerji düzlemine karşılık gelmektedir[91]. Yani taneler, kaplama yüzeyine paralel en yoğun düzlemlerde büyüme eğilimindedir. Aynı zamanda, NaCl kristal yapısında en düşük şekil değişim enerjisine sahip düzlem (111) düzlemidir ve yönlenme şekil değişimi ve yüzey enerjilerinin bileşimini; yani toplam enerjiyi azaltma eğiliminde gerçekleşmektedir. Film büyümesi sırasında, yüzey enerjisi baskın olduğunda yönlenme en düşük yüzey enerji düzleminde (100 veya 200 düzlemi), şekil değişimi baskın olduğunda ise en düşük şekil değişim enerji düzleminde (111 düzlemi) meydana gelmektedir[91]. Düşük bias voltajlarında ve düşük iyon enerjilerinde, film yapısındaki hata, boşluk ve iç gerilme oranları arttığı için, şekil değişim enerjisi baskın hale gelmekte ve büyüme (111) düzleminde oluşmaktadır. Bias voltajı ve iyon enerjisi arttığında ise yüzey üzerinde adatom hareketliliği, difüzyon ve yoğun film oluşumu arttığı için yüzey enerjisi baskın hale gelmekte ve film büyümesi (100) tercihli yönlenmesi sergilemektedir. Aynı mekanizma, taban malzeme sıcaklığına bağlı olarak da gerçekleşmektedir. Çok düşük veya taban malzemede ısıl deformasyonlara yol açacak kadar yüksek taban malzeme sıcaklıklarında,

deformasyon enerjileri baskın hale gelmekte ve filmde (111) tercihli yönlenmesi gözlenmektedir. Orta düzeyde sıcaklıklarda ise yüzey enerjisi baskın hale gelerek, filmin tercihli yönlenme düzlemini (100)'a dönüştürmektedir. Çok yüksek d.c. bias voltajları ise farklı bir etkiye sahiptir. Çok yüksek bias voltajlarında atomik sıçratma etkileri meydana geldiği için, yüzeye hızla çarpan yüksek enerjili iyonlar, büyüyen film atomlarını sıçratacaktır. (100) veya (200) düzleminde birim küpte düzlem üzerinde 4 atom vardır. (111) düzleminde atom yoğunluğu 2,31 atom /a^2, (110) veya (220) düzleminde ise 2,83 atom/a^2'dir. Bu koşullar altında, taban malzeme yüzeyine paralel en yoğun düzlemler [(100), (200) vb.] tercihli olarak sıçratılır. (111) düzlemleri ise [(111), (222) vb.] düşük atom yoğunluğuna sahip olmakla beraber, yüksek enerjili iyon bombardımanında, daha gevşek yapıda ve saf azot katmanları içerdiği için kolaylıkla sıçratılır; dolayısıyla baskın büyüme yönlenme düzlemi (110) (veya 220) halini alır. NaCl kristal yapısında <110> doğrultusu aktif kayma doğrultusu olduğu için, bu yönlenmeye sahip filmlerin sertliği ve mukavemeti daha düşüktür[2,86,87,91].

Genel olarak NaCl yapısına sahip filmlerde, bias voltajının artmasıyla artan iyon enerjisi, film yapısında (200) tercihli yönlenmesini aktif hale getirmektedir[31,85,88,92]. Bu dönüşüm, NaCl tipi nitrürlerde, bileşiği oluşturan metalin atomik kütlesine bağlıdır[1]. Zirkonyum metalinin atomik kütlesi, titanyumdan ve kromdan çok daha yüksek olduğu için (Ti: 48, Cr: 52, Zr: 91), ZrN'ün (111) düzleminde tercihli yönlenme eğilimi diğerlerinden çok daha kuvvetlidir. Örneğin TiN kaplama işleminde, -100 volt d.c. bias voltajıyla, taban malzeme yüzeyine momentum ve enerji transferi artmakta ve adatomlar yüzey üzerinde denge latis bölgelerine hareket ederek, tamamen (200) tercihli yönlenmesi sergilemektedir[1]. Zirkonyum daha ağır bir atom olduğu için, ZrN kaplamalarda bu dönüşümün gerçekleşmesi için daha yüksek bias voltajlarına gereksinim duyulmaktadır. Yüksek bias voltajlarında ise atomik sıçratma etkileri arttığı için, yukarıda açıklanan sebeplerden dolayı sıçramalar daha çok (200) düzlemlerinde meydana gelmekte ve (200) ile beraber zayıf ve mekanik özellikleri yetersiz (220) düzlemine tercihli yönlenme de gerçekleşmektedir. -400 voltun üzerindeki d.c. bias voltajlarında ise yapı tamamen (220) yönlenmesi sergilemektedir[2,78]. ZrN filmlerde -250 volt d.c. bias voltajına kadar, yönlenmenin (111) düzleminde baskın olduğu belirlenmiştir[2]. Zirkonyum borür (ZrB_2) film biriktirmede de, (200)

düzlemine tercihli yönlenme baskın olduğunda, film gözenekliliğinde azalma, film yoğunluğunda ve sertliğinde artış gözlenmiştir[31].

ZrN filmlerde (111) tercihli yönlenmesinin istenmemesinin bir sebebi de (111) ZrN ara yüzeyinin yapışmasının düşük olmasıdır. Bölüm 6.2.2'de açıklandığı gibi, oldukça kuvvetli kovalent bağ yapısına sahip ZrN filmlerde, boşluk ve hata konsantrasyonunun yüksek olmasına bağlı olarak istif hatası enerjisi (İHE) düşük düzeydedir. ZrN yapısında şekil değiştirme enerjisinin en düşük olduğu düzlem (111) düzlemi olduğu için, istif hataları sadece (111) düzleminde yoğunlaşmıştır. Bu sebeple, (111) düzleminde iyi bir atomik eşleşme yoktur ve gevşek yapıya sahiptir[87,93].

Kaplama işlemi sırasında uygulanan taban malzeme sıcaklığının ve azot kısmi basıncının da filmde tane yönlenmesine etkisi vardır. Düşük azot kısmi basınçlarında, zirkonyum atomları taban malzemeye daha az sayıda çarpışmayla ulaşır ve filmde zirkonyumun atomik bileşimi artar, yani stokiyometri-altı film yapısı oluşur. Oluşan film yüksek oranda azot boşluğu içerir. Azot kısmi basıncı arttığında, zirkonyum ve azot iyonları arasındaki çarpışmalar ve reaksiyonlar artar; bunun sonucunda filmdeki azot oranı artar[94]. N/Zr oranı arttıkça sertlik de artmaktadır. N/Zr <1 koşulunda tercihli yönlenme (111) düzleminde, N/Zr>1 koşulunda ise tercihli yönlenme (200) düzleminde baskın hale gelmektedir. N/Zr>1,2 koşulunda ise, stokiyometri-üstü Zr_3N_4 filmler elde edilmektedir[29,30,95]. Oran 1,2 değerini aştığında, oluşan x-ışını difraksiyon piklerinin şiddetinde belirgin bir azalma meydana gelmektedir. Ayrıca 1,2 değerinin üzerindeki oranlarda latis yapısına giren fazla azot, latiste distorsiyona yol açmakta ve arayer bölgelerinin azot atomlarınca işgaline bağlı olarak şekil değişim enerjisi artmakta ve yeniden (111) düzlemine tercihli yönlenme baskın hale gelmektedir. Oran 1,3 değerini aştığında ise yapıda tamamen Zr_3N_4 fazı oluşmakta ve hiçbir difraksiyon piki alınamamaktadır. Bunun sebebi, Zr_3N_4 fazının amorf olmasıdır. Bu nedenle, ZrN kaplamaların üretimi sırasında, azot kısmi basıncı çok dar bir aralıkta seçilmeli ve elde edilen filmdeki N/Zr oranı 1-1,2 arasında (%N(atomik) = %50-55) tutulmalıdır[88]. Kaplama işlemi sırasında, taban malzeme sıcaklığı da stokiyometrik ZrN fazının elde edilmesinde kritik öneme sahiptir. Yapılan çalışmalarda, 700 °C'nin altındaki taban malzeme sıcaklıklarında stokiyometri-altı (N/Zr <0,8) ZrN fazı elde edilmektedir[96]. Stokiyometrik oranın elde edilebilmesi için, difüzyonun aktifleştiği yüksek taban

malzeme sıcaklıklarına ihtiyaç vardır. Ayrıca yüksek taban malzeme sıcaklığı, fazla azotun dışarı difüzyonunu sağlayarak, yüksek azot basınçlarında oluşan Zr_3N_4 fazının da oluşmasını engellemektedir[84,86].

Özetle, stokiyometrik (%N = %50-55) orana sahip, (200) tercihli yönlenmesi sergileyen, yoğunluğu ve mekanik özellikleri yüksek olan ZrN filmlerin elde edilmesi çok hassas proses parametrelerine ve çok yüksek enerjiye ihtiyaç duymaktadır. İstenen fiziksel, mekanik ve tribolojik özelliklere sahip ZrN filmler, yüksek taban malzeme sıcaklıklarında ve yüksek iyon enerjilerinde biriktirilebilmektedir. FBB yöntemiyle yapılan tribolojik amaçlı kaplamalar genellikle çelik esaslı malzemeler üzerine biriktirildiği için, taban malzeme sıcaklığı çeliğin yumuşama sıcaklığının üzerine çıkartılamaz. İyon enerjisinin arttırılması da d.c. bias voltajıyla yapıldığında, yüksek bias voltajlarında iyonların momentumu da artmakta ve film yapısının bileşiminde, pürüzlülüğünde, iç gerilmesinde ve mekanik özelliklerinde bozulmalar meydana gelmektedir.

Bölüm 3.3.5'te ve Bölüm 3.4'te incelendiği gibi, metal-yarı iletken sistemlerinde taban malzeme ve filmin latis parametreleri arasındaki fark %10'dan küçük olduğunda tabaka büyümesi, %10'dan büyük olduğunda ise tabaka+ada büyümesi etkinlik kazanmaktadır. Çelik malzemeler için ortalama latis parametresi 3,58 ºA'dur[97]. TiN için latis parametresi 4,241 ºA, ZrN için 4,577 ºA ve CrN için 4,14 ºA'dur[31,98]. Yani çelik taban malzeme üzerine TiN film biriktirildiğinde latis parametreleri arasındaki fark %18, CrN için %15 ve ZrN için %28'dir. Yani çelik üzerine biriktirilen ZrN filmlerin daha yüksek oranda ada büyümesi sergilemesi beklenir. Bölüm 3.3.5'te incelendiği gibi, ada büyümesi kuvvetli bağlar içermeyen, gevşek bir film yapısının meydana gelmesine yol açar ve oluşması istenmez. Bu büyüme modelinin oluşumunun engellenmesi için taban malzeme-film ara yüzey enerjisinin (γ_i) azaltılması gereklidir. Film biriktirme işlemi sırasında, yüksek iyon enerjileri oluşturulduğunda, film ile taban malzeme arasındaki bağ aktivasyon enerjisi kolayca aşılmakta ve γ_i azalmaktadır. Böylelikle, tabaka büyümesinin etkinlik kazanması ve daha yoğun filmlerin elde edilmesi mümkün olabilir. Ancak yukarıda açıklandığı gibi, yüksek d.c. bias voltajları uygulanarak iyon enerjilerinin arttırılması, belli bias voltaj değerlerine kadar faydalı olmakta, daha yüksek voltajlarda, kaplama iyonlarının enerjisiyle beraber momentumu da artmakta ve kaplama iyonlarının taban malzeme yüzeyine yüksek hızla ve şiddetle çarpması

sonucunda, gerek geri sıçramalarla yüzeyden film kayıpları ve gerekse şiddetli çarpışmalar sonucu oluşan latis hataları, boşluklar ve aşırı iç gerilme film özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir.

İyonların momentumunu değiştirmeden enerjilerini arttırarak taban malzeme üzerinden geri sıçramaları, latis hatası ve boşluk oluşumunu azaltmak ve plazma içerisinde bir kaos ortamı oluşturarak azot gazının iyon enerjisini arttırmak, yüksek enerjili bir kaplama işlemiyle istenen özelliklere sahip ZrN filmlerin biriktirilmesinde bir çözüm yolu olabilir. Bu amaçlara ulaşmak için uygulanması düşünülen pulse bias voltajının temel karakteristikleri Bölüm 5'te incelenmiştir.

ZrN kaplamaların mekanik özelliklerine pozitif ve negatif bias voltajlarının etkisiyle ilgili yapılan bir çalışmada[77], taban malzemeye uygulanan pozitif bias voltajının sertliği ve elastisite modülünü arttırdığı, negatif bias voltajının ise tokluğu ve adhezyonu arttırdığı belirlenmiştir. Bias voltajı uygulanmadığında, yapıda oluşan çekme iç gerilmeleri kaplama adhezyonunu azaltırken, negatif bias voltajları bağ yapısını güçlendirerek adhezyonu arttırmaktadır. Pozitif bias voltajlarında ise, yapıda yüksek basma iç gerilmeleri oluşması nedeniyle sertlik ve elastisite modülü artmakta, ancak adhezyon azalmaktadır. Yüksek negatif bias voltajları ise daha fazla latis hatası oluşturarak elastisite modülünü azaltmaktadır. Benzer sonuçlar TiN kaplama için de elde edilmiştir[77]. Bir başka çalışmada da[99], TiZrN filmlerin sertlik ve adhezyonu pulse bias voltajı uygulanarak arttırılmıştır. Pozitif bias voltajı film sertliğini ve mukavemeti arttırmakta, negatif bias voltajı ise adhezyonu arttırmaktadır. Kontrollü bir biçimde her ikisinin de kullanılması durumunda filmin mekanik özelliklerinin geliştirilebileceği düşünülmektedir. Ayrıca, Bölüm 5'te incelendiği gibi, asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla, taban malzeme yüzeyine dönüşümlü olarak pozitif ve negatif bias voltajlarının uygulanmasıyla, azot gazının iyonizasyonunun artması sebebiyle, plazma yoğunluğunun ve plazma enerjisinin artacağı ve ZrN filmlerin kuvvetli kimyasal bağlarla, yüksek yoğunlukta oluşabilmesi için gerekli yüksek enerjinin sağlanabileceği düşünülmektedir.

7. SÜRTÜNME VE AŞINMA

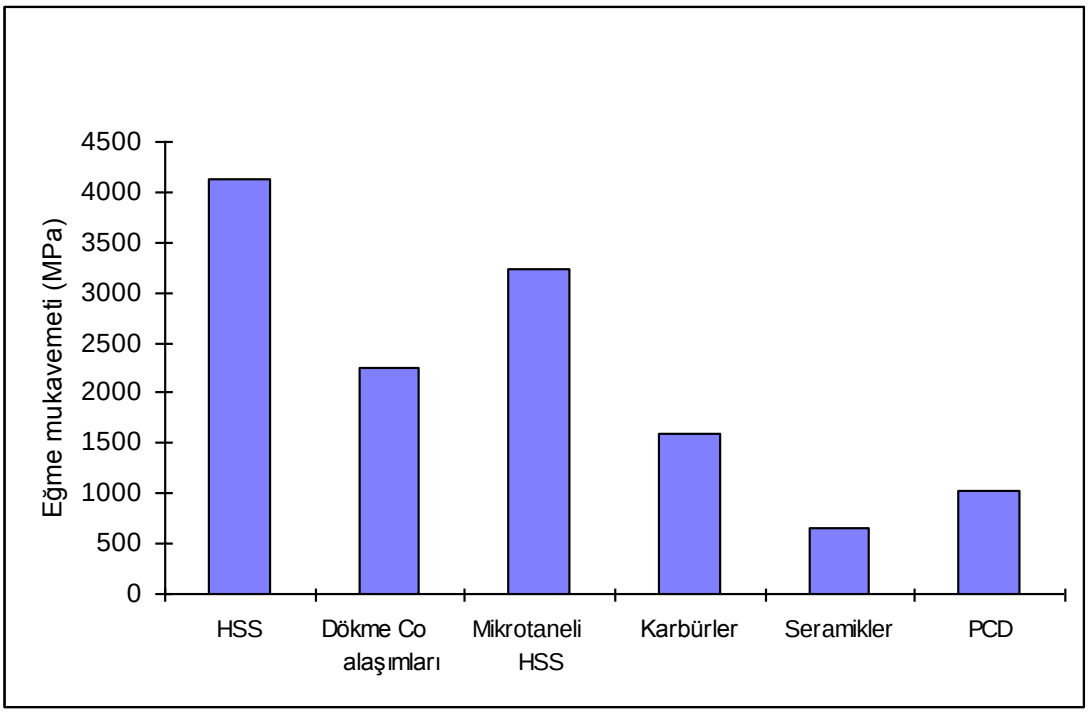
7.1 Giriş

Kesici takımların, kalıp ve makina parçalarının takım ömürleri ve kullanım süreleri aşınma nedeni ile sınırlıdır. Günümüzde aynı parçanın gittikçe daha yüksek miktarlarda üretilme talepleri, yaygınlaşan otomasyona karşılık aşınma nedeni ile metal işleme tezgah ve makinalarının durma süreleri maliyet faktörünü devamlı arttırmaktadır.Bu nedenle, aşınmanın önlenebilmesi veya geciktirilebilmesi, her geçen gün ekonomik anlamda daha büyük önem kazanmaktadır. Aşınan bir takımı yenisi ile değiştirmek yerine, takım yüzeyinin aşınma özelliklerini geliştirmek ise, soruna ekonomik ve pratik bir yaklaşımdır. Bu alanda, FBB yöntemleriyle üretilen sert seramik ince film kaplamalar ile son yıllarda büyük aşamalar sağlanmıştır[5,14,15].

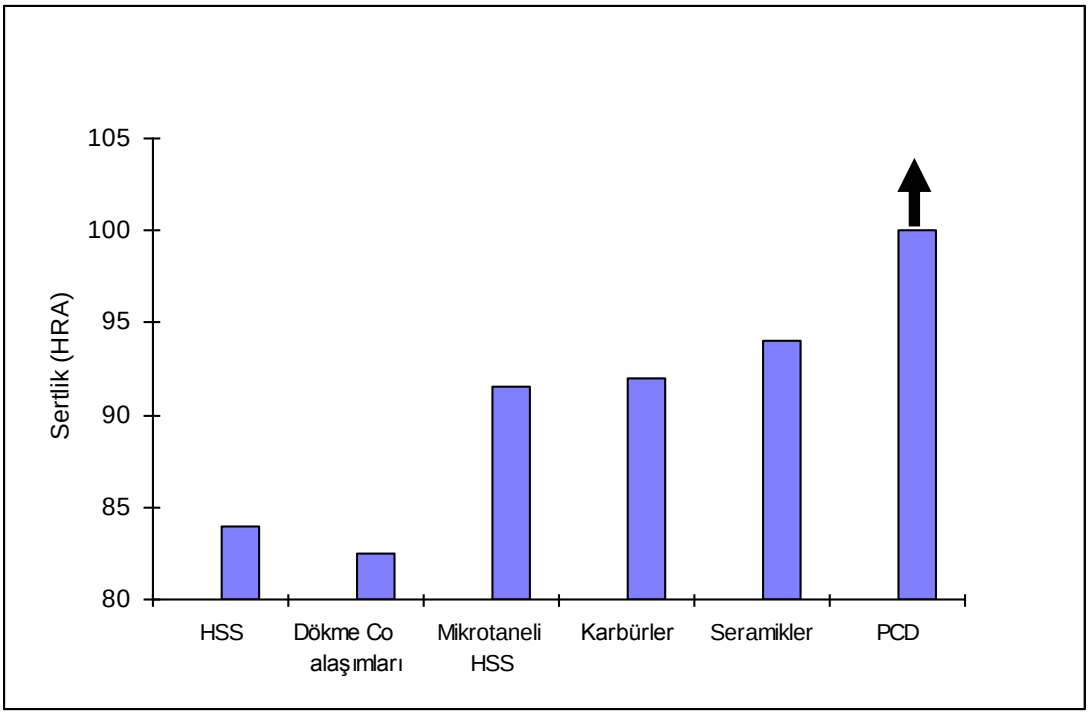
FBB kaplamalar genel olarak, yüksek sertlik (2000-4000 HV), düşük sürtünme katsayısı (yüksek yüzey kayganlığı), düşük ısıl iletkenlik, kimyasal reaksiyonlara dayanıklılık, taban malzeme yüzeyine iyi yapışma, düşük kaplama kalınlığı (1-10 mikron arası) ve kaplama kalınlığının her bölgede homojen olması gibi, aşınmaya dayanım için tercih edilen özelliklere sahiptir[5,14,15].

Bir kesici takım veya makina-kalıp parçasından beklenen temel özellik, aşınmaya ve kırılmaya dayanıklı olmasıdır. Yüksek aşınma dayanımının kriteri yüksek sertlik ve düşük sürtünme katsayısıdır. Yüksek kırılma dayanımının ise ana kriteri yüksek mukavemet ve tokluktur. Genel olarak bir malzemenin sertlik ve tokluk özellikleri birbiriyle ters orantılıdır; yani malzemenin sertliği arttıkça tokluğu genellikle azalmaktadır. Çeşitli takım malzemeleri için eğme mukavemeti ve sertlik değerleri Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'de verilmiştir.

FBB sert kaplamalar gevrek ve düşük tokluğa sahip olmaları sebebiyle kütle malzeme olarak kullanılmamaktadır. Ancak yüksek tokluğa sahip bir taban malzeme yüzeyine ince film olarak biriktirildiğinde, hem yüksek tokluk ve kırılma dayanımı, hem de yüksek sertlik ve aşınma dayanımı bir arada elde edilebilmektedir[5].



Şekil 7.1: Çeşitli takım malzemelerinin ortalama eğme mukavemeti değerleri[5].



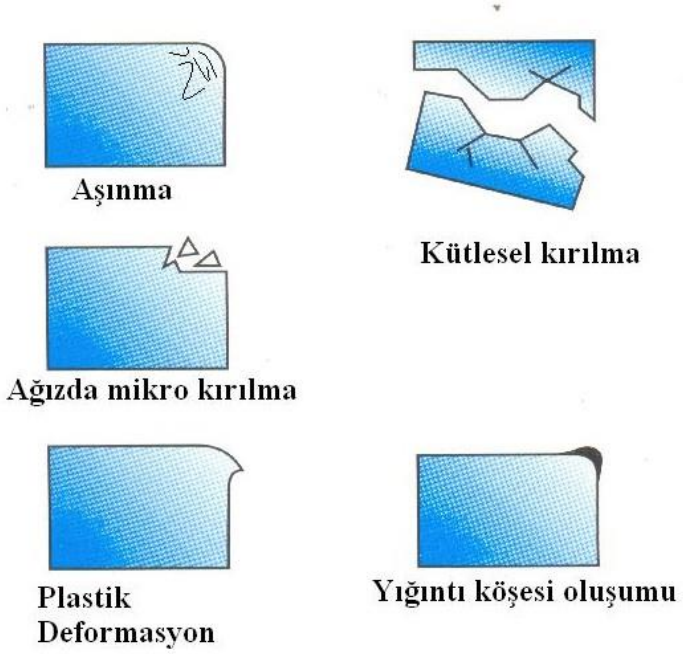
Şekil 7.2: Çeşitli takım malzemelerinin ortalama sertlik değerleri[5].

7.2 Hasar Mekanizmaları

Kesici takımların ve kalıp parçalarının kullanıldığı uygulamalarda temel olarak beş farklı hasar mekanizması vardır. Bunlar aşağıda sıralanmıştır[100]:

- Aşınma
  - Abrazif aşınma
  - Adhesif aşınma
- Ağızda mikro kırılmalar
- Plastik deformasyon
- Kütlesel kırılma
- Yığıntı köşesi oluşumu

Bu hasar mekanizmaları Şekil 7.3'te gösterilmiştir.



Şekil 7.3: Hasar mekanizmaları[100].

Kütlesel kırılma ve plastik deformasyon, takım malzemesinin kütlesel mekanik özellikleriyle ilgilidir. Aşınma, mikro kırılmalar ve yığıntı köşesi oluşumu ise takım malzemesinin yüzey özellikleriyle ilgilidir. Yani tokluğu yüksek bir taban malzeme yüzeyine sertliği yüksek ve sürtünmesi düşük bir kaplama uygulandığında, bu hasar mekanizmalarının tümüne karşı bir koruma sağlanabilir.

7.3 Sürtünme

İki malzeme birbirleriyle temas haline getirildiğinde, malzemelerden birinin diğeri üzerinde hareketine karşı sürtünme kuvvetleri direnç gösterir. Kaymayı başlatan

kuvvet (F_S) ile temas yüzeyine etki eden normal kuvvet (F_N) arasında şu bağıntı mevcuttur[101,102]:

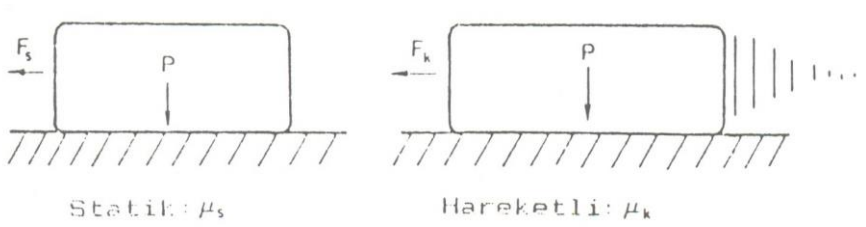
$$F_S = \mu_S . F_N \quad \textbf{(7.1)}$$

Burada μ_S statik sürtünme katsayısıdır. Kayma başladıktan sonra sürtünme kuvvetinde bir azalma olur ve bu durumda şu bağıntı yazılabilir:

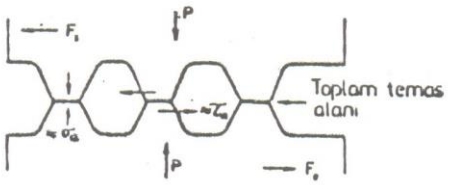
$$F_K = \mu_K . F_N \quad \textbf{(7.2)}$$

Burada μ_K kinetik sürtünme katsayısı olup değeri μ_S 'den daha düşüktür[101,102]. Bu durum Şekil 7.4'te gösterilmiştir.

Metalik bir malzemenin yüzeyi çok hassas işlense ya da parlatılsa bile, yüzeydeki girinti ve çıkıntılar, yani pürüzler tamamen giderilemez. İki yüzey birbiriyle temas ettiğinde, gerçek temas bir takım pürüzlerin birbirine dokunduğu noktalarda olur. Bu durumda yüzeye etki eden yük, sadece pürüzlerin birbirlerine temas ettiği noktalardan desteklenir ve yüzey alanının çok küçük bir kısmı yükü taşır (Şekil 7.5).



Şekil 7.4: Statik ve kinetik sürtünme katsayıları[102].



Şekil 7.5: Metal yüzeyindeki pürüzlerin birbirine teması[102].

Kinetik sürtünme katsayısı μ_K'nın daha düşük değerde olması şu şekilde açıklanabilir; yüzeyler birbiri üzerinde kaymaya başladığı zaman, çıkıntılar statik

temasta olduğu gibi atom atoma bağ kuracak zamanı bulamazlar. Oysa statik temas durumunda temas bölgelerinde oluşan plastik deformasyonlar pürüz uçlarını birbirlerine çok iyi bastırarak, temas alanı boyunca atom atoma bağlar meydana getirir; yani soğuk basınç kaynağı oluşur. Statik sürtünme durumunda oluşan atom bağları sebebiyle birbiriyle sürtünen bu iki malzemenin kayması için, malzemenin kayma akma gerilmesi (τ_a) seviyesinde bir gerilmeye ihtiyaç vardır. Bu nedenle kaymaya sebep olan sürtünme kuvveti (F_S):

$$F_S = a.\ \tau_a \qquad \textbf{(7.3)}$$

bağıntısıyla ifade edilebilir[102]. Yani temas alanı (a) azaldığında, kaymanın gerçekleşmesi için gerekli kuvvet de azalacaktır. Kinetik temas durumunda, temas alanında atomlar arası bağlar oluşmadığı için temas alanı önemli ölçüde azalır; bunun sonucunda sürtünme kuvveti ve dolayısıyla da sürtünme katsayısı azalır. Kayma durunca, atomlar arası bağlar oluşur ve sonuçta sürtünme katsayısı μ_S değerine yükselir[102,103].

7.4 Aşınma

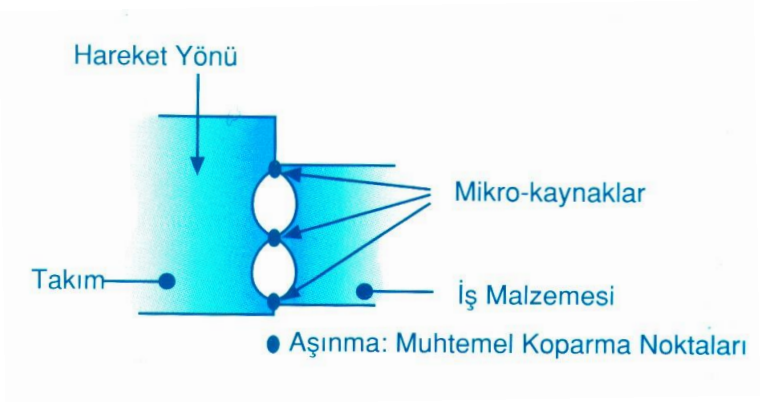
Aşınma, bir yüzeyden diğer yüzeye malzeme transferi veya aşınma parçalarının oluşumu neticesinde ortaya çıkan malzeme kaybı olarak tanımlanabilir. Birbiriyle temas halinde olan malzeme yüzeyleri, oksit filmleri veya yağlayıcılar ile korunsa bile, mekanik yüklemeler altında oksit tabakasının veya yağlamanın bozulması, iki yüzeyin birbiriyle doğrudan temasına sebebiyet verebilir. Bu temas, malzemenin çalışma koşullarındaki ömrünü ve performansını sınırlayan aşınmaya neden olur[5]. Malzeme geometrisi, malzeme sertliği ve aşınmanın meydana geldiği ortam koşulları, aşınma hızı üzerinde önemli etkiye sahiptir[5].

Malzeme kaybına neden olan başlıca dört tür aşınma vardır. Bunlar; adhesif aşınma, abrazif aşınma, korozyon aşınması ve yüzey yorulmasıdır[103].

7.4.1 Adhesif Aşınma

Yapışma aşınması olarak da isimlendirilen adhesif aşınma, bir metal yüzeyinin bir başka metal yüzeyinde bağıl hareketi sırasında, birbirlerine kaynaklanmış (veya yapışmış) yüzeydeki pürüzlerin kırılması sonucu ortaya çıkar (Şekil 7.6).

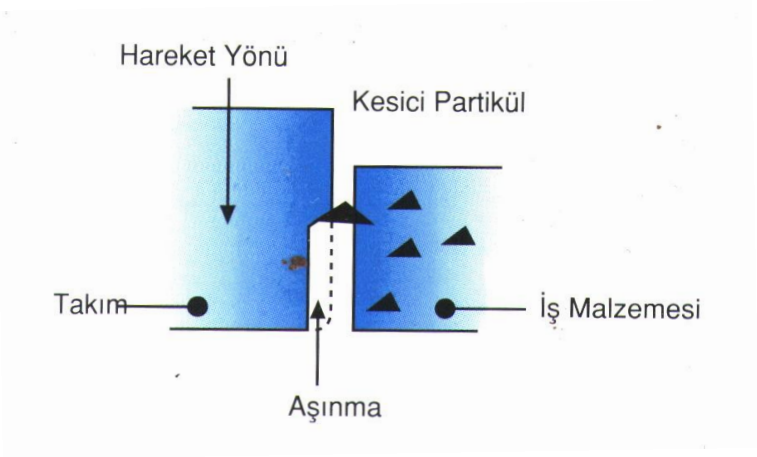
Uygulamada adhesif aşınma, özellikle metaller arasındaki kayma sürtünmesi nedeniyle meydana gelir ve aşınma parçaları yumuşak olan metalden kopar. Eğer iki metal aynı sertlikte ise, aşınma her iki yüzeyde de oluşur. Metaller arasındaki yağlanmanın mükemmel olması, yüzeye etki eden yükün azaltılması ve malzemenin sertliğinin arttırılması ile adhesif aşınma azaltılabilir[5].



Şekil 7.6: Adhesif aşınma[100].

7.4.2 Abrazif Aşınma

Yırtılma veya çizilme aşınması olarak da isimlendirilen abrazif aşınma, sistemde hızlı hasara neden olan önemli bir aşınma türüdür. Abrazif aşınma, biri diğerinden daha sert ve pürüzlü olan metal yüzeylerinin birbiriyle temas halindeyken kayması sırasında meydana gelir. Şekil 7.7'de sert bir malzemenin, yumuşak bir malzemeden çapak şeklinde abrazif aşınma parçaları alışı gösterilmiştir. Sert parçaların yumuşak metale batması da abrazif aşınmaya neden olabilmektedir. Abrazif aşınma hızı, malzeme yüzeyine etki eden yük azaltılarak düşürülebilir; bu durumda sert parçacıklar metal içine daha az dalarlar ve böylece daha az malzeme kaybı meydana gelir. Malzeme açısından da daha sert alaşım kullanarak, sertlik arttırmak amacıyla ısıl işlem uygulayarak ve malzeme yüzeyini sert bir tabaka ile kaplayarak, abrazif aşınma hızını azaltmak mümkündür[5].



Şekil 7.7: Abrazif aşınma[100].

7.4.3 Korozif Aşınma

Korozif aşınmada mekanik etkenlerin yanında çevrenin kimyasal etkisi de olaya karışır. Sürtünen yüzeylerde oluşan korozyon ürünü sert parçacıklar halinde koparsa, şiddetli aşınma görülür[103].

7.4.4 Yüzey yorulması

Birbiri üzerinde yuvarlanan parçalarda yüzey yorulması gözlenir. Temas halindeki yüzeylerde plastik şekil değiştirme sonucu pekleşme meydana gelir ve malzeme gevrekleşir. Gevrekleşen malzeme, üzerinden geçen tekrarlı kuvvet etkisiyle çatlar. Metallerde bu çatlama yüzeyden 0.2-0.3 mm. derinlikte başlar. Bu çatlaklar zamanla yayılır ve yüzeyden pul şeklinde malzeme kopar. Bu tür yüzey yorulmasını önlemek için yüzeylerin sertleştirilmesi gerekir[103].

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, DIN 1.3343 yüksek hız çeliği (M2) taban malzeme üzerine farklı azot kısmi basınçlarında ve farklı bias voltaj modlarında biriktirilen zirkonyum nitrür (ZrN) kaplamaların karakterizasyonu yapılmış, aşınma davranışları incelenmiş ve endüstriyel uygulama koşullarındaki performansları değerlendirilmiştir.

8.1 Taban Malzeme

Deneysel çalışmalarda kullanılan yüksek hız çeliği taban malzemelerin imalatı Makina Takım Endüstrisi A.Ş. tarafından yapılmıştır. Karakterizasyon deneyleri, XRD faz analizleri ve aşınma deneyleri için 3 farklı numune kullanılmıştır. Numunelerin tümü DIN 1.3343 kalite yüksek hız çeliğinden hazırlanmıştır. Karakterizasyon deneyleri için Ø15x10 mm. disk numuneler, aşınma deneyleri için Ø40x10 mm. disk numuneler, XRD analizleri için 30x10x1,5 mm. plakalar kullanılmıştır. Taban malzemesi olan DIN 1.3343 yüksek hız çeliğinin kimyasal bileşimi Tablo 8.1'de verilmiştir:

Tablo 8.1: Taban malzemesi olan DIN 1.3343 Yüksek Hız Çeliğinin kimyasal bileşimi.

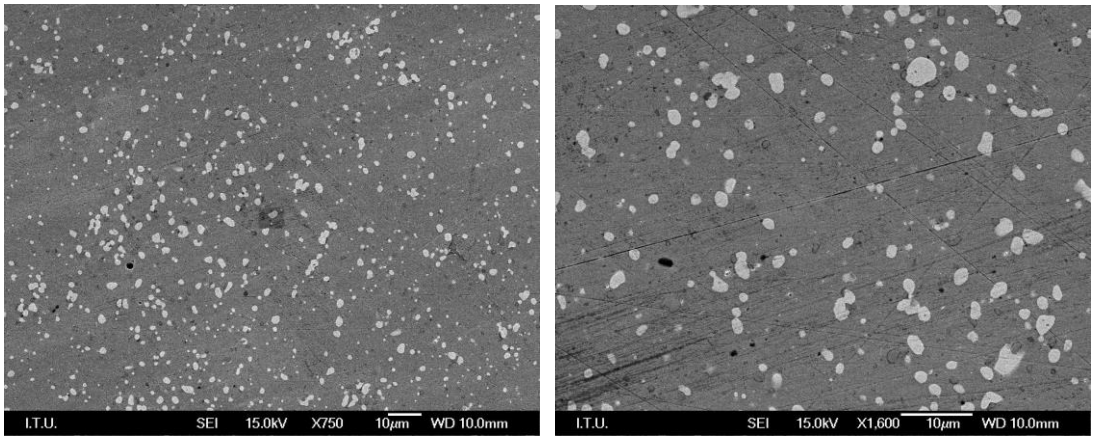
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	W	Fe
%0,87	%0,30	%0,20	%0,023	%0,002	%3,84	%4,72	%0,19	%1,75	%6,09	kalanı

Numunelerin ısıl işlemi de Makina Takım Endüstrisi A.Ş. tarafından yapılmıştır. Tuz banyosunda 1200 °C sıcaklıkta östenitleme işlemi yapıldıktan sonra numuneler 500 °C sıcaklığa kadar banyoda, daha sonra oda sıcaklığına kadar havada soğutulmuşlardır. Numunelere 4 kere temperleme işlemi yapılmıştır. 1. ve 2. temperleme işlemi, tuz banyolarında 550 °C sıcaklıkta 90 dakika; 3. ve 4. temperleme işlemleri tuz banyolarında sırasıyla 550 °C ve 540 °C sıcaklıklarda 60 dakika bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sonrasında numunelerin sertliği 63-64 HRc (780-820 HV) olarak ölçülmüştür.

Numuneler daha sonra Politek firmasında, Ra değerleri ortalama 0,01 μm olacak şekilde polisaja tabi tutulmuşlardır.

Kaplama işlemi öncesinde DIN 1.3343 taban malzemelerin mikroyapı fotoğrafları Şekil 8.1'de verilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kesit incelemeleri için taban malzeme olarak, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik bölümünden temin edilen Borosilikon wafer plakalar kullanılmıştır. Bu plakalar gerek kırılmasının kolay olması, gerekse FBB kaplama işlemi sırasında oluşan yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması ve çatlamaması sebebiyle tercih edilmişlerdir.



Şekil 8.1: DIN 1.3343 yüksek hız çeliği taban malzemenin mikroyapısı.

8.2 FBB Kaplama İşlemi

DIN 1.3343 yüksek hız çeliği ve borosilikon wafer numuneler üzerine Tinkap Vakum Plazma Teknolojileri San. ve Tic. Ltd. Şti. tarafından, manyetik odaklamalı katodik ark buharlaştırma fiziksel buhar biriktirme (Ark-FBB) tekniği ile çeşitli koşullarda ZrN kaplamalar yapılmıştır. Deneylerde katot metali olarak Almanya ürünü Grade 702 saf zirkonyum katotlar kullanılmıştır. Katot metalinin kimyasal bileşimi Tablo 8.2'de verilmiştir:

Tablo 8.2: Katot metalinin kimyasal bileşimi

Zirkonyum	Hafniyum	Kalanı
%99,2	%0,6	Eser miktarda C, H, O, N, Cr, Fe, Ni ve Sn

Deneylerde reaktif gaz olarak yüksek saflıkta (>%99,999) azot kullanılmıştır.

8.2.1 Yüzey Temizliği

Polisajlı DIN 1.3343 yüksek hız çeliği numunelerin yüzey temizliğinin birinci aşamasında, İsviçre NLG firmasından temin edilen ve pH değeri 13 olan Rodaweg Extra adlı özel ultrasonik banyo temizleme deterjanı kullanılmıştır. Numuneler ultrasonik banyoda %6 Rodaweg Extra içeren çözeltide 5 dakika ultrasonik temizliğe tabi tutularak kaba yağdan arındırılmışlardır. Sürenin sonunda banyodan çıkartılan numuneler bol temiz su ile durulanmıştır. Temizliğin ikinci aşamasında, numunelere yine NLG firmasından temin edilen ve pH değeri 9 olan Galvex 17:30 SUP adlı ultrasonik banyo deterjanı ile ince yağ temizliği yapılmıştır. Numuneler, %2 oranında Galvex 17:30 SUP içeren çözeltide 5 dakika ultrasonik temizliğe tabi tutulmuş ve sürenin sonunda banyodan çıkartılarak bol temiz su ile durulanmışlardır. Temizliğin üçüncü aşamasında, durulanan numuneler 2 dakika süreyle izopropil alkol içinde bekletilerek, yüzeyde kalan su filmlerinden arındırılmışlardır. Temizliğin son aşamasında, izopropil alkol banyosundan çıkartılan numuneler 5 dakika süreyle triklor etilen buharında bekletilerek nihai temizlik sağlanmıştır. Triklor etilen buharından çıkartılan numuneler, hiç zaman kaybedilmeden kaplama kabinine yerleştirilmişlerdir.

Borosilikon wafer numunelerin yüzeyleri ise önce aseton, sonra etil alkol ile silinerek temizlenmiş, sonra numuneler kaplama kabinine yerleştirilmişlerdir.

8.2.2 Kaplamaların Üretimi

Her deneyde, kaplama kabinine 1 adet Ø40x10 mm. çelik disk numune, 1 adet Ø15x10 mm. çelik disk numune, 1 adet 30x10x1,5 mm. çelik plaka numune ve 1 adet borosilikon wafer parçası yerleştirilmiştir.

Yüzey temizliği sonrasında kaplama kabinine yerleştirilen numuneler, önce 90 dakika süresince vakuma alınmış, sonra 5 dakika iyon bombardımanıyla ısıtılmış, sonra 45 dakika süresince kaplama işlemi yapılmış ve en son 20 dakika süresince vakumda soğutulmuşlardır.

Vakuma alma işleminde, 10^{-2} torr ön vakuma kadar rotary pompa kullanılmış, bu değere ulaşıldıktan sonra 10^{-5} torr değerindeki nihai vakum değerine difüzyon pompa kullanılarak ulaşılmıştır. Bu sırada infrared ısıtıcılar kullanılarak, taban malzeme yüzeylerinin belli bir değere ön ısıtması yapılmıştır. Tüm kaplamalara 10^{-5} torr vakum değerinde başlanmıştır.

İyon bombardımanı ile ısıtma işleminde, 10^{-5} torr vakum değerinde 55 Amper katot akımı kullanılarak, 3 zirkonyum katot üzerinde elektrik arkı oluşturulmuş, numunelere de -950 Volt bias voltajı uygulanarak, buharlaşan zirkonyum iyonlarının numuneler üzerine hızlandırılması sağlanmıştır. İyon bombardımanında uygulanan bias voltaj modu, kaplamadaki bias voltaj modu ile aynı tutulmuştur. İyon bombardımanı ile numune yüzeylerinin istenilen sıcaklığa ısıtılması sağlanmıştır. Tüm deneylerde, numuneler iyon bombardımanı ile 250-300 °C arası sıcaklığa ısıtıldıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir.

Kaplama deneylerinin ilk aşamasında, -100 volt d.c. bias voltajı sabit tutularak, farklı azot kısmi basınçlarında kaplamalar üretilerek karakterize edilmiş ve ideal azot kısmi basıncının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Kaplama deneylerinin ikinci aşamasında ise, belirlenen ideal azot kısmi basıncı sabit tutularak farklı bias voltaj modlarında ve farklı bias voltaj değerlerinde kaplamalar üretilerek, ideal bias voltaj modu ve değerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Tüm kaplama proseslerinde sabit tutulan parametreler Tablo 8.3'te gösterilmiştir.

Tablo 8.3: Tüm deneylerde kullanılan sabit kaplama parametreleri.

Katot sayısı	Ark akımı	Kaplama öncesi vakum değeri	Taban malzeme sıcaklığı	Azot akışı	Kaplama süresi
3 adet Zr	55 Amper	10^{-5} torr	250-330 °C	80-90 sccm	45 dakika

Değişken parametreler ise, deneysel çalışmaların birinci bölümünde azot kısmi basıncı, deneysel çalışmaların ikinci bölümünde ise bias voltaj modu ve değeridir. Deneysel çalışmalarda kullanılan değişken parametre değerleri Tablo 8.4'te verilmiştir. Pulse bias modlarında yapılan kaplamaların tümünde negatif voltaj etkileme periyodu %80, pozitif voltaj etkileme periyodu ise %15 olarak sabit tutulmuştur. Kalan %5'lik süre kayıp zamandır.

Deneylerin tümünde, kaplamalar Rusya-Novatech firması üretimi olan NVT-12 manyetik alan odaklamalı katodik ark buharlaştırma FBB kaplama cihazı ile üretilmiştir. Yardımcı donanım olarak, Kore-Woosung firması tarafından üretilen WSSR-D85A model rotary pompa, Rusya-Novatech firması tarafından üretilen difüzyon pompa, Hollanda-Delta Elektronika firması tarafından üretilen SMD 30-100D model ark güç kaynakları, Kore-ITM firması tarafından üretilen IAP-1010

model pulse modlu bias güç kaynağı, ABD-MKS firması tarafından üretilen 247-C model gaz akış kontrol ünitesi ve gaz geçiş valfleri, ABD-Ircon firması tarafından üretilen Mirage MR-6015-99C model kızıl ötesi sıcaklık ölçüm sistemi, Almanya-Gfe firması tarafından üretilen zirkonyum katotlar ve Almanya-Leybold firması tarafından üretilen Combivac CM-31 model baratron basınç ölçüm sistemi kullanılmıştır.

Tablo 8.4: Deneylerde kullanılan değişken kaplama parametreleri ve numune kod numaraları.

Deney No.	Gaz Basıncı (mtorr)	Bias Voltajı (-volt)	Pulse Frekansı (kHz)	Pozitif Voltaj (Vref+)	Kaplama Sıcaklığı (°C)
N-1	2	200 d.c.	-	-	325-365
N-2	4	200 d.c.	-	-	310-350
N-3	6	200 d.c.	-	-	285-340
N-4	8	200 d.c.	-	-	306-355
N-5	10	200 d.c.	-	-	315-375
N-6	14	200 d.c.	-	-	310-360
N-7	8	100 d.c.	-	-	299-354
N-8	8	400 d.c.	-	-	349-510
N-9	8	100 ünip*	50	-	330-348
N-10	8	200 ünip	50	-	254-342
N-11	8	400 ünip	50	-	315-459
N-12	8	100 abp**	50	+15	280-337
N-13	8	200 abp	50	+15	320-390
N-14	8	400 abp	50	+15	255-409
N-15	8	200 abp	10	+15	270-357
N-16	8	200 abp	20	+15	320-375
N-17	8	200 abp	30	+15	292-340
N-18	8	200 abp	40	+15	282-327
N-19	8	200 abp	50	+30	254-295
N-20	8	200 abp	50	+45	230-275

* ünip: ünipolar pulse bias voltajı

** abp: asimetrik bipolar pulse bias voltajı

Tüm deneylerde numuneler, kaplama kabini içerisinde bir tabla üzerine, ana merkez eksen etrafında dönecek biçimde yerleştirilmişlerdir. Böylelikle, numune yüzeylerinin kaplama işlemi sırasında sürekli olarak katotlara bakması sağlanmıştır; yani kaplama işlemi sırasında, numune yüzeylerine hiç kesintisiz olarak kaplama biriktirilmiştir.

8.3 Kaplanmış Numunelerin Karakterizasyon Deneyleri

8.3.1 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

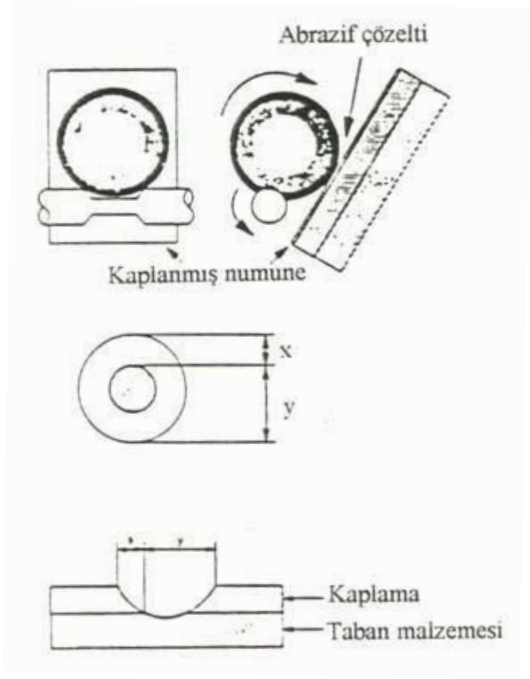
Gerek taban malzemenin, gerekse kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması istenmemektedir. Taban malzemenin yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması, kaplama yapısında iç gerilme miktarının fazla olmasına yol açar; bu da kaplamanın taban malzemeye yapışmasını olumsuz yönde etkiler. Ayrıca taban malzeme yüzeyinin çok pürüzlü olması durumunda bazı çıkıntılar filmi deler ve talaş kaldırma sırasında iş parçasıyla temas eder; bunun sonucunda sürtünme kuvvetleri ve aşınma hızı artar. Kaplama yüzeyinin yüksek pürüzlülüğe sahip olması da, kaplama yapısında makropartikül sayısının fazla olması anlamına gelir. Makropartiküller de kaplamanın kalitesini kötü yönde etkilemektedir. Ayrıca kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması durumunda, talaşlı imalat sırasında bu pürüz uçları iş parçasıyla temas ederek bölgesel ısınmalara ve lehimlenmelere sebep olabilir. Bunun sonucunda da aşınma hızlanır.

Numunelerin yüzey pürüzlülükleri, PERTHOMETER S8P tipi yüzey profilometre cihazı ile ölçülerek kaplama işlemi öncesinde ve sonrasındaki yüzey pürüzlülüğü değişimleri belirlenmiştir. Ölçümlerde optik uç (Focodyn) kullanılmıştır. Ölçümler sonucunda numunelerin aritmetik ortalama (Ra) ve ortalama derinlik (Rz) parametreleri belirlenmiştir. DIN 1.3343 numunelerin kaplama öncesindeki Ra değeri 0,01, Rz değeri 0,06 olarak ölçülmüştür.

Tüm ölçümlerde ölçüm aralığı (VB) 125 μm, ölçüm mesafesi (LT) 1,5 mm olarak sabit tutulmuştur.

8.3.2 Kaplama Kalınlığı Ölçümleri

Kaplama kalınlığı ölçümlerinde, bilya ile krater açma (Calotest) tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemin prensibi Şekil 8.2'de gösterilmiştir[5].



Şekil 8.2: Bilya ile krater açma yöntemi.

Bu teknikte kaplama yüzeyinde bir düzenek yardımıyla belirli çapa sahip bir bilya döndürülür. Kaplama yüzeyi ile dönen bilya arasına elmas süspansiyonu sürülerek abrazif aşınma meydana getirilir. Oluşan aşınma izi optik mikroskopla incelenir. Kalınlık değeri şu eşitlikle hesaplanır:

Kalınlık = x.y/D

Burada D bilya çapıdır.

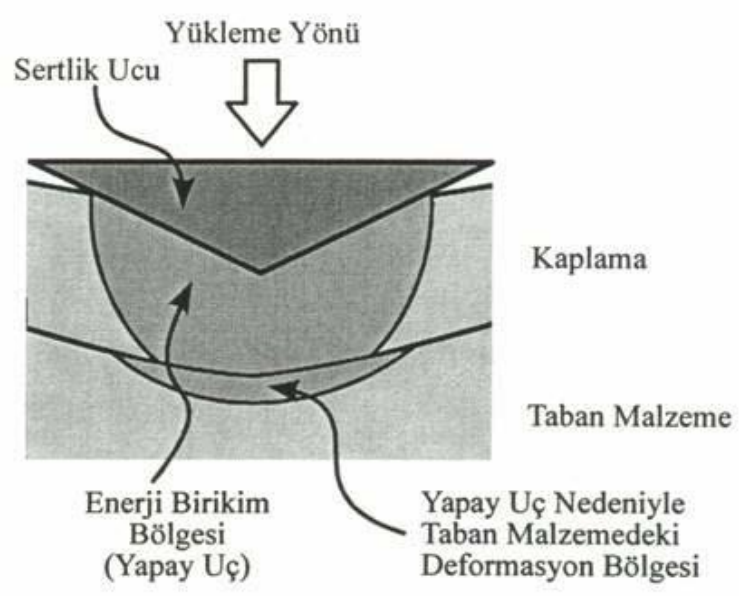
Kaplama kalınlığının belirlenmesi için yapılan deneyler, Wirtz Buehler Calotest cihazıyla yapılmıştır. Numunelerin kaplama yüzeyleri 10 mm. çapında bir çelik bilyanın, 30 devir/dakika hızla ve 40 saniye süreyle döndürülmesi ile aşındırılmıştır. Kaplama ile bilya arayüzeyine, 1 μm elmas süspansiyon aşındırıcı olarak ilave edilmiştir. Deney sonrasında kaplama yüzeyinde oluşan krater şeklindeki izin iç ve dış çapları ölçülerek, kaplama kalınlığı hesaplanmıştır.

8.3.3 Kaplama Sertliği Ölçümleri

İnce film sert seramik kaplamaların sertliği ile aşınma direnci birbiriyle ilişkilidir. Kaplama sertliği ne kadar yüksekse, plastik deformasyon direnci de o kadar yüksektir. Bu nedenle, kaplama sertliğinin artmasıyla, takımın aşınma direnci de artar[5].

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, $E / (1-\nu^2)$ değeri (E=Elastisite modülü, ν = Poisson oranı) bir bilgisayar programı yardımıyla hesaplanabilmektedir[23,104].

Homojen malzemelerde sertlik değeri,ucun batma derinliğinden etkilenmeyerek sabit kalması gerekmektedir. Bununla beraber sertlik ucunun yüzeyden itibaren malzeme içerisine girdiği her kademede uç etrafında enerji birikimi olmakta ve Şekil 8.3'te görüldüğü gibi küresel bir yapay uç ortaya çıkmaktadır.[23,104].Kaplama sistemlerinde sertlik ucu yüzeyden itibaren kaplama kalınlığının 1/10 ile 1/7'lik kısmından daha derine batması halinde bu küresel yapay uç kaplama alt malzeme ara yüzeyine ulaşacak ve alttaki malzemeye gerçek bir uç gibi baskı yapacaktır[5,23,104]. Böylece sertlik ölçümlerine alt malzemenin de deformasyonları etki ederek kaplama sertliğinin yanlış ölçümlerine alt malzemenin de deformasyonları etki ederek kaplama sertliğinin yanlış ölçülmesine neden olacaktır. Genellikle daha yumuşak olan alt malzemeler, kaplama sertliğinin, olması gerektiği değerden daha yumuşak olarak ölçülmesine neden olmaktadır. Bu nedenle ölçümlerde, sertlik ucunun kaplama kalınlığının 1/10 ile 1/7'lik kısmından daha derine batmaması için 25 mN'luk yükler kullanılmıştır. Yükler 0,5 saniye süreli 120 adımda uygulanmış ve 25 mN 'a ulaşıldıktan sonra yük aynı adımlarla azaltılmıştır. Her bir kaplama için en az 20 ölçüm yapılarak, ortalamadan aşırı sapma yapan deneyler ihmal edilmiş ve kalan sonuçların ortalaması alınmıştır. Deney sonunda elde edilen veriler yardımıyla kaplamaların mikrosertliği ve elastisite modülü "Fischer H100V – HCU Version 1.6" bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 8.3: Mikrosertlik ölçümünde batıcı ucun kaplama içine girerken neden olduğu enerji birikimi[23,104].

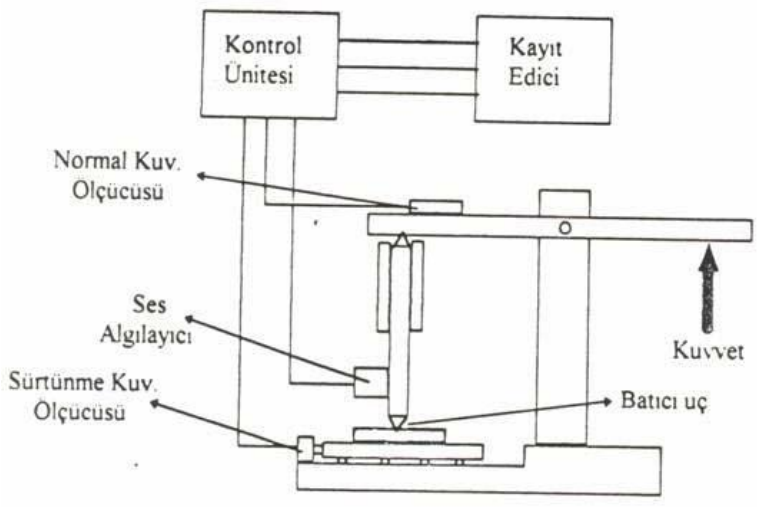
8.3.4 Kaplama Adhezyonu Ölçümleri

8.3.4.1 Çizik Deneyi

Çizik deneyi yönteminde, genellikle Rockwell-C profiline sahip elmas bir uç kullanılarak, deney yapılacak numune üzerinde boydan boya çizikler oluşturulur. Bu çizikler ya sabit hızla artan, ya da kademeli artan yük altında oluşturulur. Çizik oluşturma sırasında numune üzerinde elastik ve plastik deformasyonlar meydana gelir. Belirli bir yük değerinde çizik bölgesinde hasar oluşur. Çizik deneyinde bu kayda değer hasar olayının meydana geldiği ve yük taşıma kapasitesinin kaybolduğu en küçük yüke "Kritik yük (Lc)" denir ve kaplamanın taban malzemeye yapışma mukavemeti Lc kritik yüküyle karakterize edilir. Lc değeri ne kadar yüksek ise yapışma mukavemetinin de o kadar yüksek olduğu söylenebilir[5].

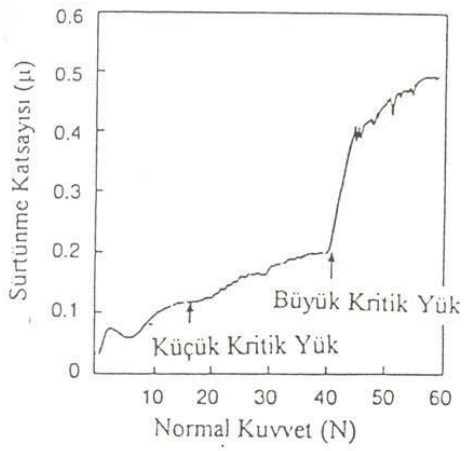
Çizik deneyi temel olarak yapışma mukavemeti hakkında karşılaştırmalı bilgi vermektedir. Yapışma ile ilgili sayısal bir model oluşturmak son derece zordur, çünkü kritik yük deney koşulları ve kaplama-taban malzeme sistemi tarafından etkilenen çeşitli parametrelere bağlıdır. Son yıllarda kritik yükü belirlemek için mikroskopla (SEM veya optik mikroskop) çizik yüzeyinin incelenmesinin yanısıra, akustik emisyon ve sürtünme kuvveti ölçüm teknikleri geliştirilmiş olmasına rağmen, kaplama yapışmasını değerlendirmek için benzer taban malzeme ve kaplama

özelliklerine sahip numuneler kullanılarak karşılaştırma yapılmaktadır[5]. Şekil 8.4'te çizik deney cihazı şematik olarak gösterilmiştir[10].

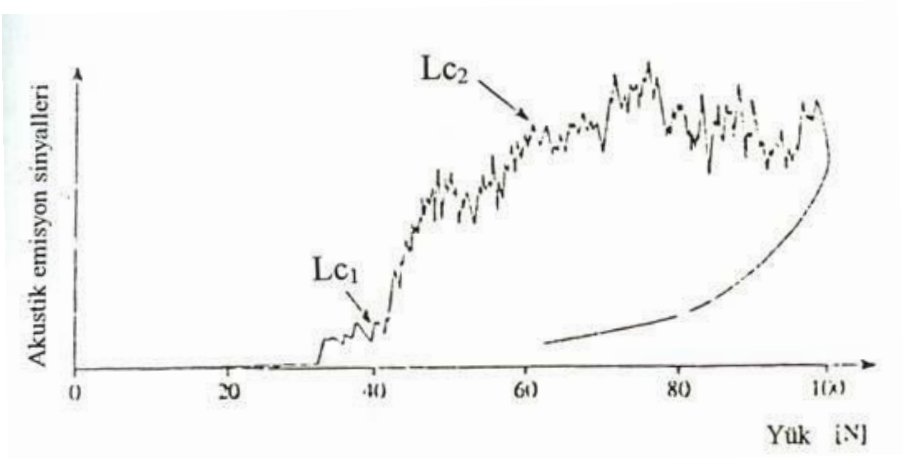


Şekil 8.4: Çizik deney cihazı[10].

Normal kuvvetin fonksiyonu olarak sürtünme kuvvetinin değişim eğrisi Şekil 8.5'te gösterilmiştir. Bu eğride kaplama hasarının farklı derecelerine karşılık gelen düşük ve yüksek kritik yükler gösterilmiştir. Düşük kritik yük kaplamanın kohezif (çatlamaya bağlı) hasarını, yüksek kritik yük ise adhesif (kaplamanın soyulmasına bağlı) hasara karşılık gelmektedir. Lc_1 ve Lc_2'yi belirlemek için akustik emisyonlardan da faydalanılabilir. Genel olarak ilk çatlamanın meydana geldiği yükte (Lc_1) akustik emisyon sinyalleri oluşmaya başlar. Lc_2 yüküne ulaşıldıktan sonra ise sinyaller yaklaşık aynı seviyede kalır (Şekil 8.6).

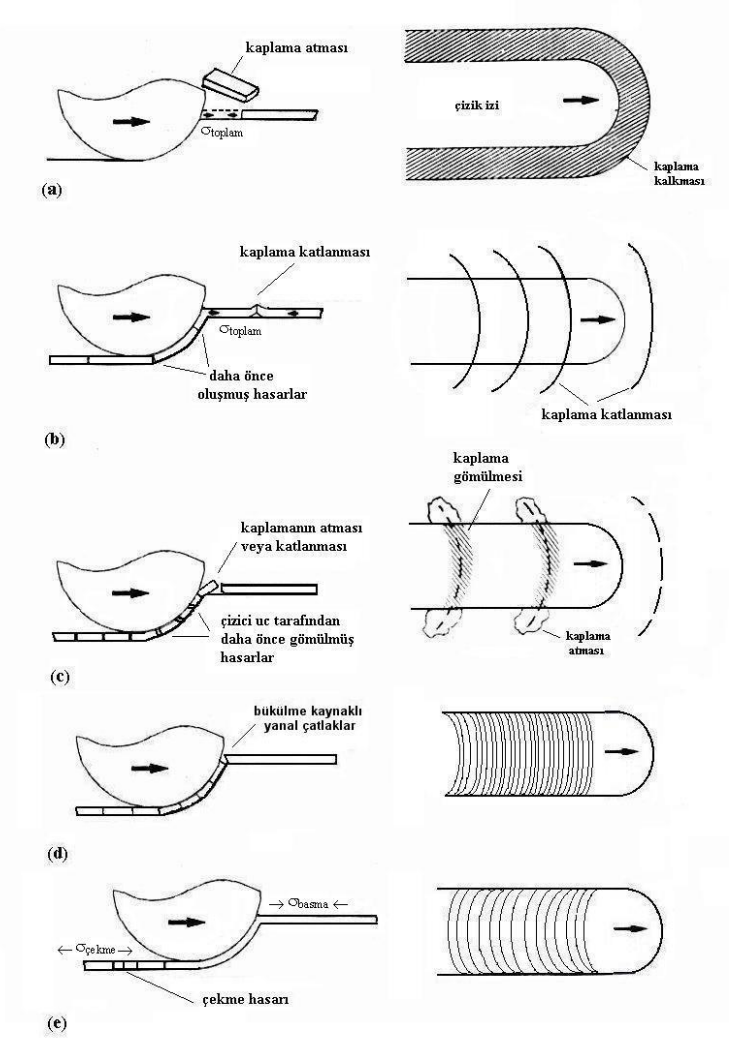


Şekil 8.5: Çizik deneyi sırasında normal kuvvetin fonksiyonu olarak sürtünme katsayısının değişimi[5].



Şekil 8.6: Çizik deneyi sırasında akustik emisyon sinyallerinin uygulanan yüke bağlı değişimi[5].

Bu çalışmada çizik deneyleri, çizici uç olarak standart Rockwell C elmas ucun kullanıldığı "IPA Scratch Tester" çizik deney cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, maksimum yük 100 N., yükleme hızı 100 N/dak. ve çizik uzunluğu 10 mm. olarak sabit tutulmuştur. Çizici uç üzerine monte edilmiş algılayıcılar yardımı ile numunelerden gelen akustik emisyon sinyalleri ve sürtünme kuvveti bilgisayar kullanılarak kaydedilmiştir. Akustik emisyon sinyalleri çatlak oluşumu ve ilerlemesiyle ilişkili olabileceğinden, elektron mikroskobu altında ilgili bölgeler de incelenerek, ilk akustik emisyon sinyallerinin çıktığı yük kaplamada çatlak oluşumunun başlamasına neden olan Lc_1 kritik yükü olarak tanımlanmıştır. İlerleyen yükleme koşullarında sürtünme katsayısının ani olarak arttığı yük ise farklı sürtünme katsayısına sahip yeni bir yüzeye ulaşıldığı (tabana ulaşıldığı) Lc_2 kritik yükü olarak tanımlanmıştır. Ölçülen bu kritik yükler her bir kaplamaya ait karakteristik değerlerdir. Kritik yük değerlerinin artmasıyla çatlak oluşumu veya kaplamanın yüzeyden ayrılması için gerekli yük değeri artacaktır. Bu nedenle; daha yüksek kritik yük, kaplamanın yapışma özelliklerinin iyileşmesi anlamına gelmektedir. Kritik yük değerlerine ek olarak çizik izi optik mikroskop altında incelenerek çatlak paternlerinin türü belirlenmiştir. Çizik testlerinde elde edilebilecek çeşitli standart çatlak paternleri[5,21,23]. Şekil 8.7'de gösterilmiştir.



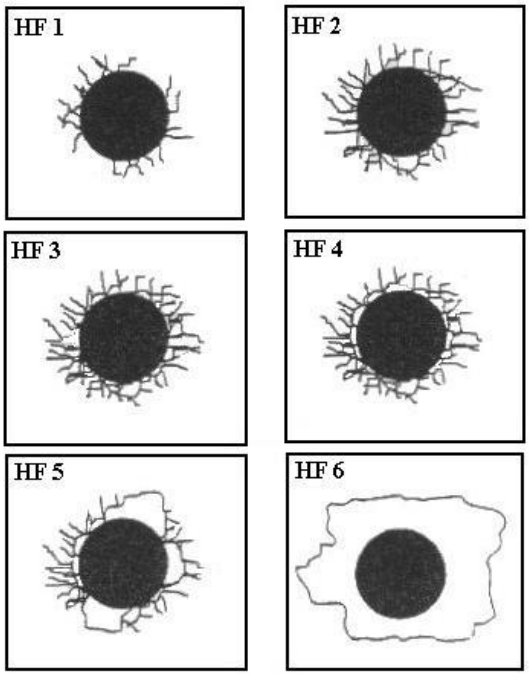
Şekil 8.7: Çizik testinde kaplamada oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi[5,21].

8.3.4.2 Rockwell C deneyi

Rockwell C deneyi kaplamaların altlık malzemesine yapışma özelliğinin incelenmesi için endüstride en yaygın ve pratik olarak uygulanan ve yapışma hakkında hızlı ve güvenilir bilgi veren bir yöntemdir. Kaplanmış numunelere 150 kg' lık normal yük kullanılarak standart Rockwell C sertlik deneyi uygulanır. İz bölgesinde yapılan optik mikroskop incelemeleri sonucunda kaplama malzemesinin altlık malzemesinden büyük tabakalar şeklinde ayrılması kaplamanın iyi yapışmadığının bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Diğer durumlarda ise yine kaplamada oluşturulan Rockweel C izi ve çevresinde yapılan optik mikroskop incelemesinde, iz etrafında oluşan çatlaklar, bu çatlakların miktarları ve büyüklükleri ve aynı zamanda

kaplamanın altlık malzemesinden ayrılıp ayrılmadığı incelenerek kaplamaların altlık malzemesine yapışmalarının kabul edilebilir düzeylerde olup olmadığı karşılaştırılmalı olarak belirlenmektedir.

Yapışmanın değerlendirilebilmesi için HF1 ile HF6 arasında değişen ve yapışmanın kalitesini belirten kalitatif bir sınıflandırma yapılmıştır. Rockwell C yöntemi ile kaplama ile altlık malzemesi arasındaki yapışmanın değerlendirilmesi ile ilgili sınıflandırma Şekil 8.8'de verilmiştir.



Şekil 8.8: Rockwell C indentasyon testinde kaplama yüzeyinde oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi[21].

8.3.5 Film Yüzeyi Elektrik Direncinin Ölçümü

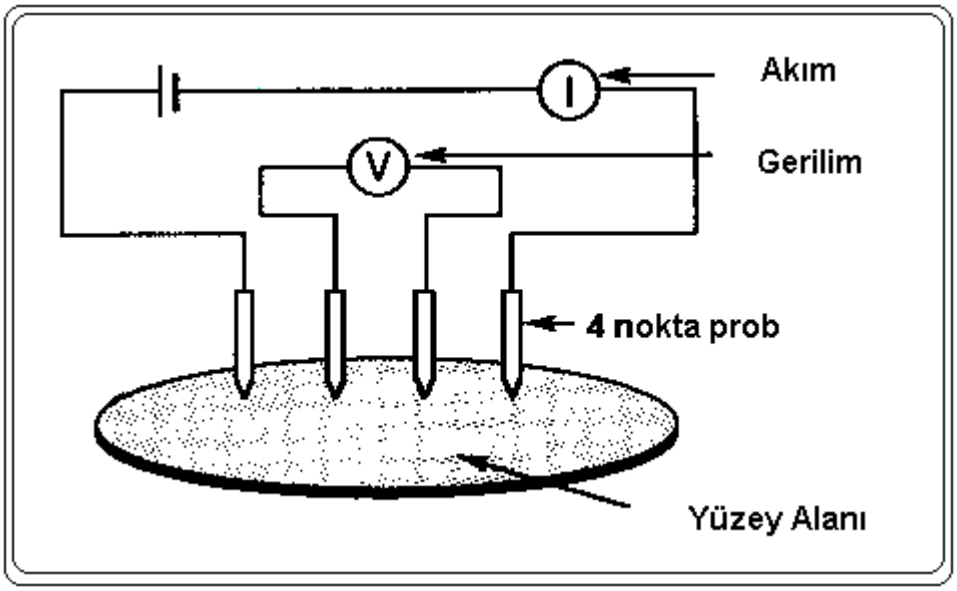
FBB yöntemleriyle üretilen ince film sert seramik kaplamalarda, kaplama yüzeyinin elektriksel iletkenliği kaplama dokusunun yoğunluğuyla ilişkilidir. Genel olarak, kaplama yoğunluğu yüksek olduğunda, yüzeyin elektriksel iletkenliği artar; yani yüzey elektrik direnci azalır. Yüksek oranda hata, boşluk ve gözeneklilik içeren düşük yoğunlukta kaplamalarda ise, elektriksel iletkenlik azalır; yani yüzey elektrik direnci artar. Yüzey elektrik direncinin ölçümü, özellikle TiN, ZrN gibi yarı iletken kaplamaların yapısal yoğunluğunun ölçümünde belirleyici bir parametredir.

Bu amaçla 4 nokta probe cihazı kullanılarak, kaplamaların yüzey elektrik dirençleri ölçülmüştür. Ölçüm sistemi Keithley Model 224 akım kaynağı, Keithley Model 2000

Multimetre ve Signatone Resistivity Probing System marka 4 Nokta Probe Direnç Ölçer cihazlarının birleşiminden oluşmaktadır. Şekil 8.9'da 4 nokta probe yönteminin şematik görünümü yer almaktadır.

Direnç ölçer belli bir basınçla, çok keskin ve ince uçlu olan nokta teması ile kontak kuran 4 noktadan yüzeye temas eder. İki dış nokta Keithley Model sabit akım kaynağına, iki iç nokta potansiyel farkı ölçmek üzere multimetreye bağlıdır. Akım kaynağı istenilen akım çıkışına programlanır ve sonlu bir plakada, logaritmik artan bir potansiyel gösterir. Böylece ölçülen numunenin direnci[105]:

P_s=4.5324*V/I olarak hesaplanır.



Şekil 8.9: 4 nokta probe cihazının şematik görünümü[105].

8.3.6 Kaplama Faz Analizleri, Büyüme Düzlemlerinin ve İç Gerilmelerin Belirlenmesi

Çeşitli koşullarda üretilen ZrN kaplamalardaki fazların, kristal yapılarının ve büyüme düzlemlerinin belirlenmesi için düşük açılı x-ışını difraksiyon tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla Philips PW 3710 x-ışını difraksiyon (XRD) cihazı kullanılmıştır. Kaplamaların x-ışını paternleri, 2° sabit giriş açısıyla 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 30-115° 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. Bir sonraki

aşamada, X-ışını difraksiyonundan elde edilen veriler kullanılarak, $\sin^2\psi$ yöntemiyle kaplama yapısındaki iç gerilmeler belirlenmiştir.

8.3.7 Tane Boyutunun Belirlenmesi

ZrN kaplamaların tane boyutları, x-ışını difraksiyon verileri kullanılarak belirlenen, piklere ait 2θ açıları ve bu açılara karşılık gelen piklerin FWHM değerleri belirlenerek hesaplanmıştır. Tane boyutlarının hesaplanması, XRD cihazının içinde tanımlı bir bilgisayar programı vasıtasıyla yapılmıştır. Hesaplamada kullanılan formül aşağıda verilmiştir.

$$TaneBoyutu \quad (nm) = \frac{0{,}9.\lambda}{\frac{FWHM}{2}.\cos\theta}.\frac{1}{10} \qquad \textbf{(8.1)}$$

Burada λ x-ışını dalga boyu (1,54 °A), θ her bir pike ait difraksiyon açısı, FWHM (Full Width Half Maximum) piklerin yüksekliğinin orta noktasındaki genişliğidir.

8.3.8 Kırık Yüzey Kesit İncelemeleri, Kaplama Büyüme Yapılarının Belirlenmesi

Kaplamaların tane yapılarının ve büyüme morfolojilerinin belirlenmesi için, kaplanan borosilikon wafer plakalar kırılarak, kırık yüzeyler Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir. Bu amaçla, Jeol JSM-7000F Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır.

8.3.9 Kaplama Kimyasal Bileşim Analizleri

Kaplama yapılarının hangi elementlerden oluştuğu ve bileşim oranları, Oxford Instruments Incax-Sight 7557 model EDS cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Kaplama işleminde kullanılan zirkonyum ve azot saf olduğu için, element analizinde sadece zirkonyum ve azot elementleri baz alınarak, bileşim oranları tespit edilmiştir.

8.3.10 Aşınma Deneyleri

Çeşitli bias voltaj koşullarında üretilen ZrN kaplamaların sürtünme ve aşınma davranışlarının belirlenmesi amacıyla, ASTM G133 standardına göre tasarlanmış Karşılıklı Kazımalı Aşınma (Reciprocating Wear) cihazı kullanılarak aşınma deneyleri yapılmıştır. Deneylerde disk üzerinde bilya düzeneği kullanılmıştır.

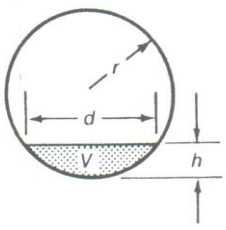
Tüm deneylerde ortam sıcaklığı 19-22 °C aralığında, ortam bağıl nem oranı da %39-46 aralığında sabit tutulmuştur. Numune üzerinde 10 cm. çapında alümina (Al_2O_3) bilya, 2 N normal yük altında 24 mm/sn. kayma hızıyla ve 12 mm. kayma mesafesi boyunca, 2000 kere gidip gelme hareketi olacak şekilde kaydırılmıştır. Her deney için, deney süresince toplam kayma mesafesi 48 metre olarak sabit tutulmuştur. Her deney sırasında mesafeye bağlı sürtünme katsayıları bir bilgisayar yardımıyla kaydedilmiştir.

Deneyler sonunda, her kaplama numunesindeki ve karşı malzeme olarak kullanılan bilyalardaki aşınmalar optik mikroskop ile incelenmiş ve aşınma izlerinin fotoğrafları çekilmiştir.

Deneyler sonunda her kaplama numunesinin ve karşı malzeme olarak kullanılan bilyaların aşınma hacimleri ve aşınma hızları hesaplanmıştır. Bu amaçla, Perthen S8P yüzey profilometresi kullanılarak kaplama numunesindeki aşınma izinin iki boyutlu ve üç boyutlu profilleri çıkartılmış ve bu profiller yardımıyla aşınma izinin genişliği ve derinliği hesaplanmıştır. Karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 bilyaların aşınma izleri ise, optik mikroskopta incelenerek, aşınma izinin çapı belirlenmiştir. Dairesel olmayan bilya izlerinde, aşınma yönünde ve aşınmaya dik yöndeki çaplar ölçülerek ortalaması alınmıştır.

Deneyler sonucunda, kaplama numuneleri ve bilya için hesaplanan aşınma hacimlerinden yola çıkılarak, normal yüke ve kayma mesafesine bağlı aşınma hızları hesaplanmış ve bu sonuçlara göre aşınma deneylerinin değerlendirilmesi yapılmıştır (Şekil 8.10 ve Şekil 8.11). Kaplama numunesinin ve karşı malzeme olarak kullanılan bilyanın aşınma hacimleri aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır[104,106,107].

a- Bilya Aşınma Hacmi:



Şekil 8.10: Bilya aşınma hacminin belirlenmesinde kullanılan terimlerin şematik gösterimi [107].

$$V_B = \frac{\pi}{6}.h.\left(3.\frac{d^2}{4} + h^2\right) = \frac{1}{3}.\pi.h^2.(3r - h) \qquad \textbf{(8.2)}$$

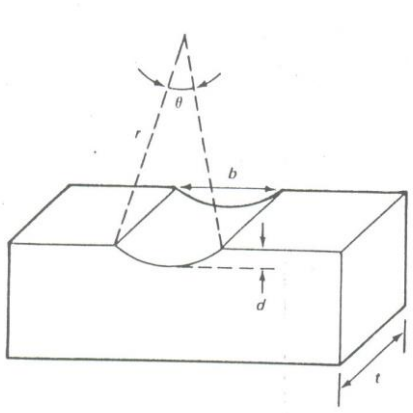
$$h = r - \sqrt{r^2 - \frac{d^2}{4}} \qquad \textbf{(8.3)}$$

$$\frac{h}{r} << 1 \quad \Rightarrow \quad h \cong \frac{d^2}{8r} \qquad \textbf{(8.4)}$$

$$\boxed{V_B = \frac{\pi.d^4}{64\,r}} \qquad \textbf{(8.5)}$$

Burada V_B bilyadaki aşınma hacmi (mm^3), d bilya aşınma çapı (mm), r bilya yarıçapı (mm), h bilya aşınma yüksekliğidir (mm)[106,107].

b- Kaplama Numunesi Aşınma Hacmi:



Şekil 8.11: Kaplamalı disk numunenin aşınma hacmini hesaplamada kullanılan terimlerin şematik gösterimi [107].

$$V_S = \frac{D^2.t}{8}.(\theta - \sin\,\theta) \qquad \textbf{(8.6)}$$

$$\theta = 2.\sin^{-1}\frac{b}{D} \qquad \textbf{(8.7)}$$

$$\boxed{V_S = \frac{D^2.t}{8}.\left[2.\sin^{-1}\frac{b}{D} - \sin\left(2.\sin^{-1}\frac{b}{D}\right)\right]} \qquad \textbf{(8.8)}$$

Burada, V_S kaplama numunesindeki aşınma hacmi (mm^3), b kaplama numunesindeki aşınma izi genişliği (mm), θ radyan cinsinden aşınma iz parçasının açısı, D bilya çapı

ve t aşınma izinin uzunluğudur (mm). Elde edilen aşınma hacimleri kullanılarak aşağıdaki bağıntı yardımıyla aşınma hızları hesaplanmıştır:

$$W_R = \frac{V}{L_N . S} \qquad \textbf{(8.9)}$$

Burada V bilya veya kaplama numunesi için hesaplanan aşınma hacmi (mm3), L_N normal yük (N) ve S kayma mesafesidir (m); (8.9) eşitliği kullanılarak her numune ve bilya için mm^3 / N.m cinsinden aşınma hızları hesaplanmıştır.

9. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

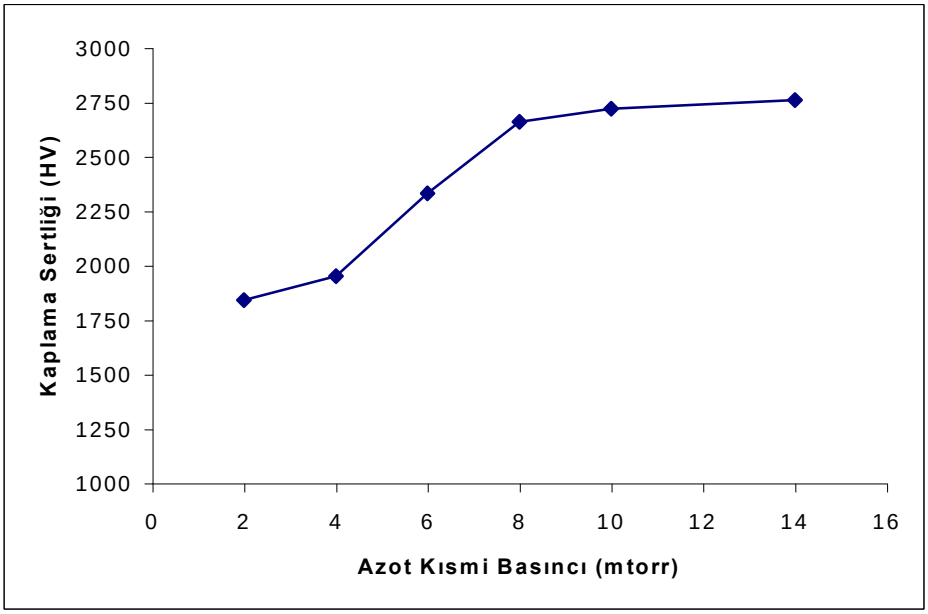
9.1 Gaz Basıncı Tayini

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında, tüm deneylerde standart olarak kullanılacak en uygun azot kısmi basıncı değerini tespit etmeye yönelik incelemeler yapılmıştır. Deneysel çalışmalar, bias voltaj modlarına ve bias voltaj değerlerine dayalı bir tarama niteliği taşıyacağı için, önce tüm deneylerde sabit tutulacak bir azot kısmi basıncı değerini belirlemek amacıyla, -200 volt d.c. bias voltajı seçilerek, çeşitli azot kısmi basınçlarında numuneler yüzeyine ZrN kaplamalar biriktirilmiştir. Tablo 8.4'te N.1 – N.6 arası kod numaralara sahip numuneler, bu deneylere karşılık gelmektedir. Bu deneyler sonucunda üretilen kaplamalar, kaplama kalınlığı, kaplama sertliği ve çizik deneyi ile kritik yük (Lc_1 ve Lc_2) tespitini içeren bir dizi karakterizasyon deneylerine tabi tutulmuşlardır.

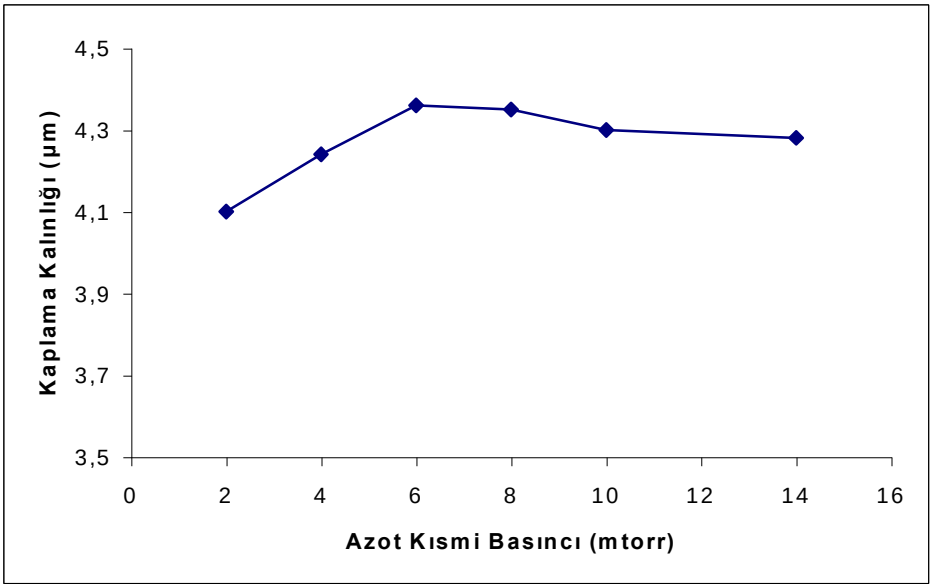
Elde edilen sonuçlar, Tablo 9.1'de ve Şekil 9.1– 9.3'te gösterilmiştir.

Tablo 9.1: Çeşitli N_2 kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların mekanik özellikleri.

Numune No.	N_2 Kısmi Basıncı (mtorr)	Sertlik (HV)	Kalınlık (μm)	Lc1 (N)	Lc2 (N)
N-1	2	1840	4,10	31	53
N-2	4	1950	4,24	35	52
N-3	6	2330	4,36	33	56
N-5	8	2660	4,35	41	68
N-5	10	2720	4,30	40	65
N-6	14	2760	4,28	32	55



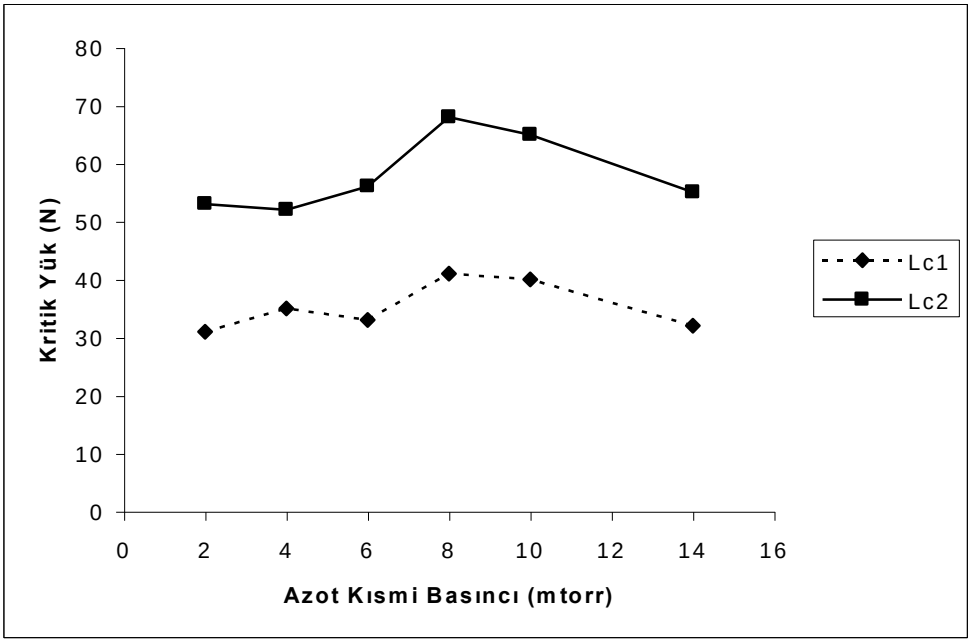
Şekil 9.1: Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların kaplama sertliklerinin değişimi.



Şekil 9.2: Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların kaplama kalınlıklarının değişimi.

Şekil 9.1'deki grafikten görüldüğü gibi, azot kısmi basıncının artmasıyla, ZrN kaplamanın sertliği de artmaktadır. Bu artış, 8 mtorr azot kısmi basıncına kadar şiddetlidir. 8 mtorr üzeri azot kısmi basınçlarında ise bu artış oranında bir yavaşlama göze çarpmaktadır. Yani, gaz basıncına bağlı kaplama sertliğinde, 8 mtorr basınç değerinde bir doyma noktasına ulaşıldığı, daha yüksek basınç değerlerindeki küçük artışların ise iç gerilmedeki artışa bağlı olduğu düşünülebilir. Yüksek azot basınçlarının, ZrN yapısındaki azot oranını da arttırarak, ilave sertlik artışlarına yol

açması beklenmektedir; ancak yüksek azot basınçlarında, kaplama sırasında, çarpışmaların artmasına bağlı iyon enerjilerinin azalmasının ve bunun sonucunda istenmeyen Zon-1 yapısının oluşumunun baskın hale gelmesinin de burada etkin bir parametre halini alarak, bu beklenen sertlik artışının meydana gelmesini engellediği düşünülmektedir.



Şekil 9.3: Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların Lc1 ve Lc2 kritik yüklerinin değişimi.

Şekil 9.2 incelendiğinde, gaz kısmi basıncının, kaplama kalınlığı üzerinde çok belirgin etkisinin olmadığı söylenebilir. 6 mtorr gaz basıncına kadar kalınlık artmakta, daha yüksek değerlerde yaklaşık sabit kalmaktadır.

Şekil 9.3 incelendiğinde, hem Lc1, hem de Lc2 kritik yüklerinin 8 mtorr'un üzerindeki azot kısmi basınçlarında azalma eğilimine girdiği, yani kaplama adhezyonunun kötüleştiği görülmektedir. Bu sonuç da, kaplama zon yapısındaki bir bozulmayla ilişkilendirilebilir ve Şekil 9.1 ile ilgili yapılan açıklamayla uyumludur.

Sonuç olarak, bundan sonraki deneysel çalışmaların, görece yüksek sertliğin ve en yüksek adhezyon mukavemetinin elde edildiği 8 mtorr azot kısmi basıncında yapılmasında karar kılınmıştır.

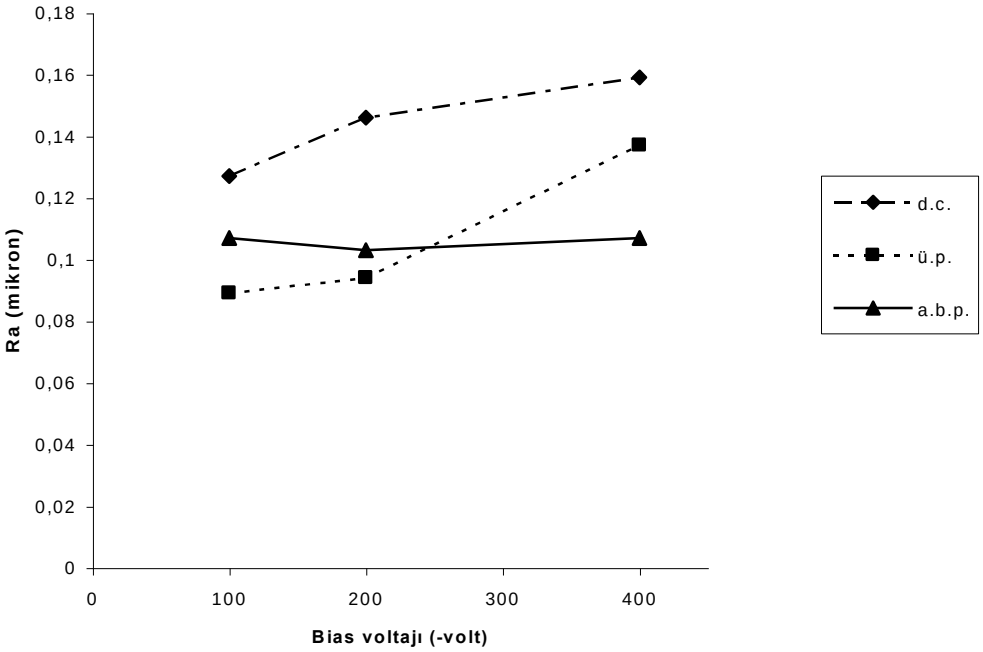
9.2 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Sonuçları

Çeşitli bias voltaj değerlerinde doğru akım (d.c.), ünipolar pulse (ü.p.) ve asimetrik bipolar pulse (a.b.p.) bias voltaj modlarında ZrN kaplanan numuneler için, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri sonucunda elde edilen Ra ve Rz değerleri Tablo 9.2'de verilmiştir. Kaplama öncesi tüm numunelerin Ra değerleri ortalama 0,01 μm ölçülmüştür. Tablo 9.2'den görüldüğü gibi, kaplama işlemi sonrasında numunelerin yüzey pürüzlülüklerinde ortalama 0,1 μm artış meydana gelmiştir.

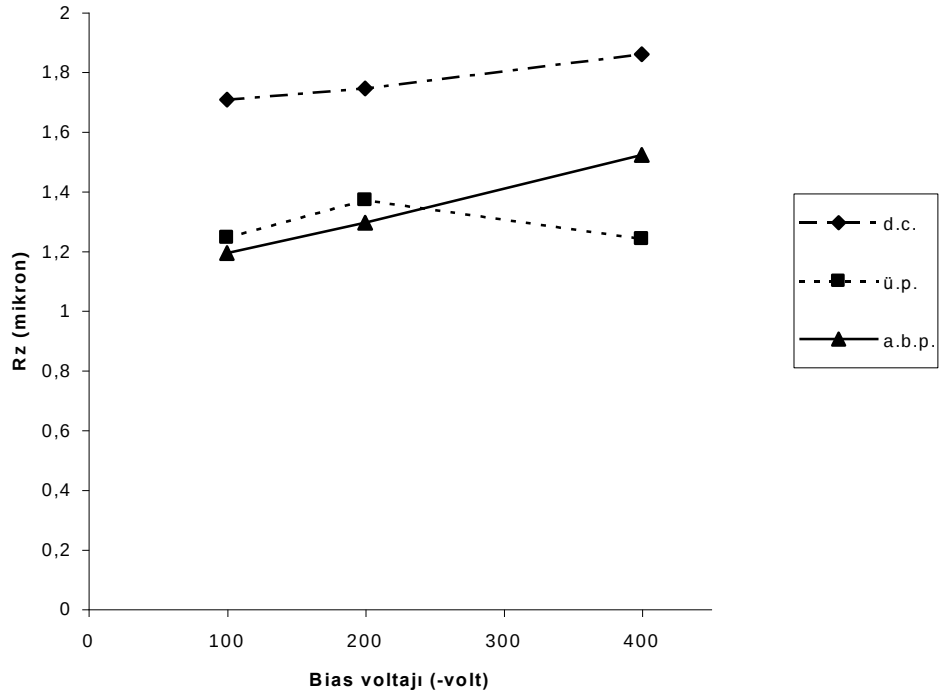
Tablo 9.2: ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin yüzey pürüzlülükleri.

Numune No.	Bias voltajı (-volt)	Pulse frekansı (kHz)	Pozitif voltaj (volt)	Ra (μm)	Rz (μm)
N-7	100 d.c.	50	-	0,127	1,706
N-4	200 d.c.	50	-	0,146	1,743
N-8	400 d.c.	50	-	0,159	1,858
N-9	100 üp	50	-	0,089	1,244
N-10	200 üp	50	-	0,094	1,369
N-11	400 üp	50	-	0,137	1,240
N-12	100 abp	50	+15	0,107	1,192
N-13	200 abp	50	+15	0,103	1,294
N-14	400 abp	50	+15	0,107	1,521
N-15	200 abp	10	+15	0,096	1,273
N-16	200 abp	20	+15	0,108	1,519
N-17	200 abp	30	+15	0,089	0,906
N-18	200 abp	40	+15	0,09	0,948
N-19	200 abp	50	+30	0,069	0,631
N-20	200 abp	50	+45	0,140	2,093

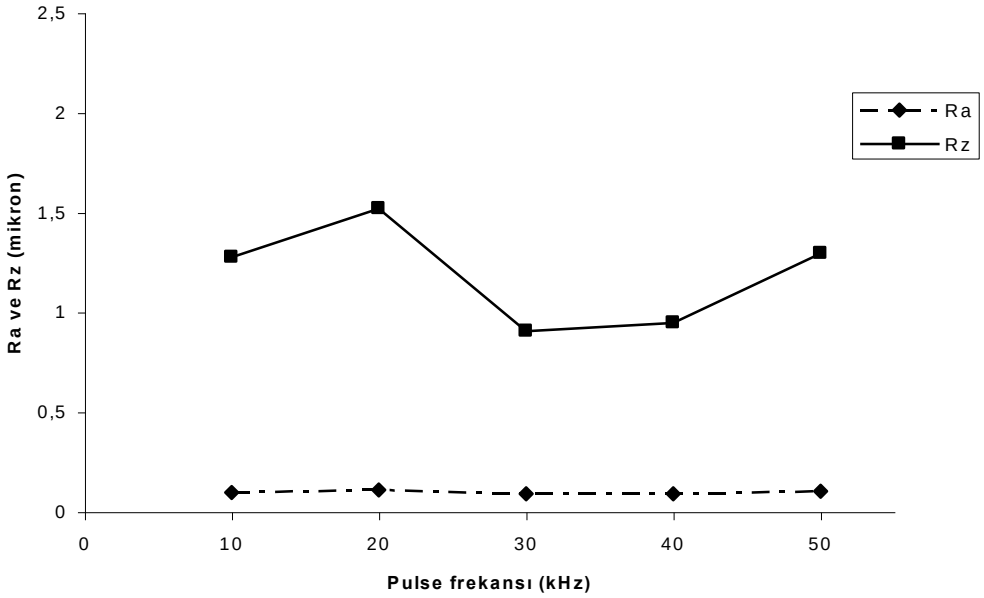
Her bir deney için, bias voltaj moduna, bias voltaj değerine, pulse frekansına ve pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı olarak Ra ve Rz yüzey pürüzlülük değerlerinin değişimleri Şekil 9.4 – 9.7'de gösterilmiştir.



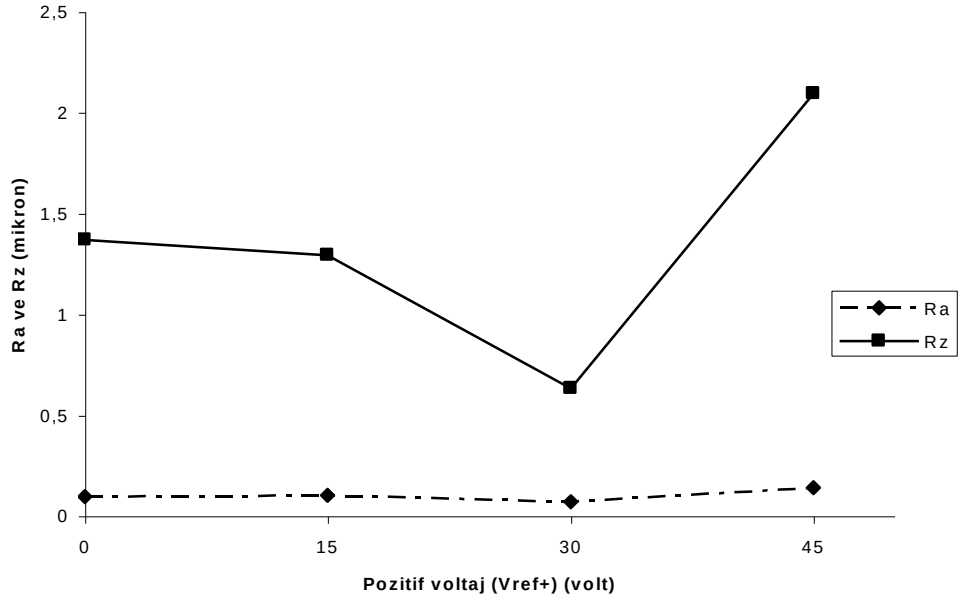
Şekil 9.4: Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerinin değişimi.



Şekil 9.5: Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün (Rz) değişimi.

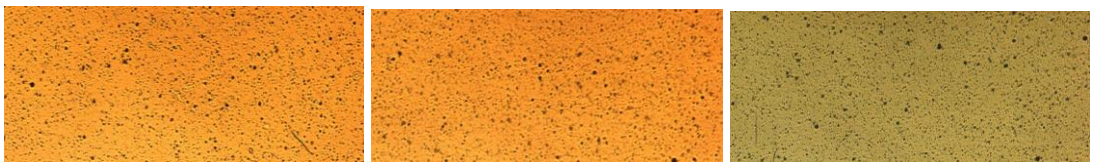


Şekil 9.6: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı yüzey pürüzlülük değerlerinin değişimi.



Şekil 9.7: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı yüzey pürüzlülüğünün değişimi.

Şekil 9.4-9.7 incelendiğinde bias voltaj modunun yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkisiyle ilgili kesin bir genellemenin yapılamayacağı görülmektedir. Genel olarak ünipolar ve asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında yapılan kaplamaların Ra ve Rz değerleri, d.c. bias voltajı uygulanarak yapılan kaplamalardan daha düşük olmakla birlikte, aradaki farkların oldukça düşük olması nedeniyle kesin bir yargıya varılamamıştır. Kaplama yüzeyleri optik mikroskopla incelendiğinde de, kaplama yapısındaki makropartikül (droplet) boyut ve dağılımında önemli farklılıkların olmadığı gözlemlenmiştir. Şekil 9.8 incelendiğinde, pulse bias voltaj modlarının kaplama yapısındaki droplet sayı ve boyutlarını çok fazla etkilemediği söylenebilir.



(a) (b) (c)

Şekil 9.8: -200 volt bias voltajında çeşitli bias voltaj modlarında üretilen ZrN kaplamaların optik mikroskopta x40 büyütmedeki görüntüleri. (a) d.c. bias voltaj modu, (b) ünipolar pulse bias voltaj modu ve (c) asimetrik bipolar pulse bias voltaj modu.

Genel olarak, tüm bias voltaj modlarında, voltaj değerinin artmasıyla yüzey pürüzlülüğünde hafif bir artış eğilimi olduğu söylenebilir. Bu etki d.c. bias modunda en fazla, asimetrik bipolar pulse bias modunda en azdır. Bu etki de, yüksek bias voltajlarında meydana gelen iyon sıçratma etkilerinin kaplama yüzeyini pürüzlendirmesiyle ilişkilendirilebilir. Asimetrik bipolar pulse bias modunda, pozitif bias periyodunda iyonlar frenlendiği için, bu etkinin daha az olması anlamlıdır. Benzer bir pürüzlülük artış eğilimine +45 volt gibi yüksek pozitif voltaj değerinde de rastlanmıştır. Bunun da, yüzeye ulaşan kaplama iyonlarının pozitif voltaj periyodunda itilmesi sonucu kaplama yapısında oluşan yapısal bozulmayı işaret ettiği düşünülmektedir.

Deney numunelerine ait yüzey profil görüntüleri EK-A'da verilmiştir.

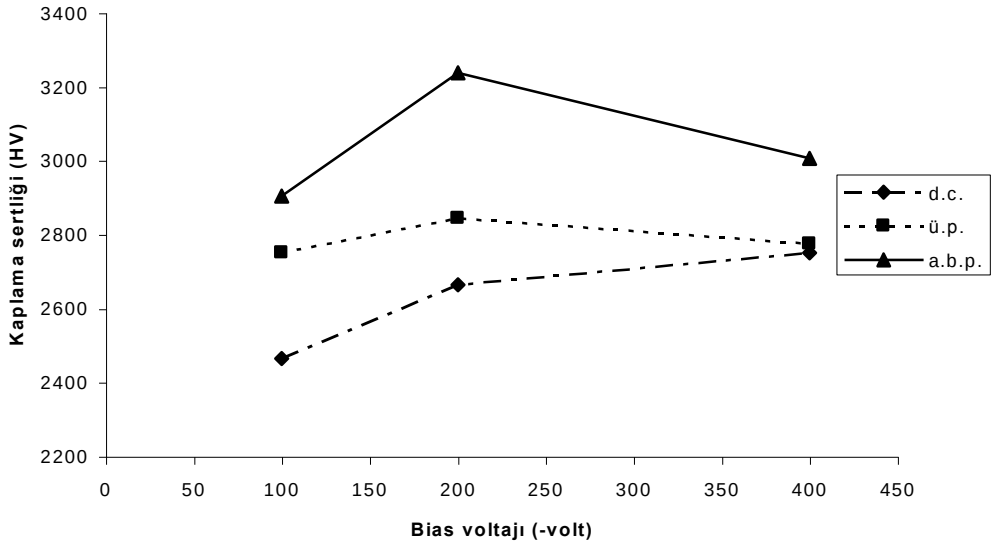
9.3 Kaplama Sertliği Ölçüm Sonuçları

Kaplanmış numunelerin kaplama sertlik ölçüm sonuçları ve elastisite modülleri Tablo 9.3'te verilmiştir.

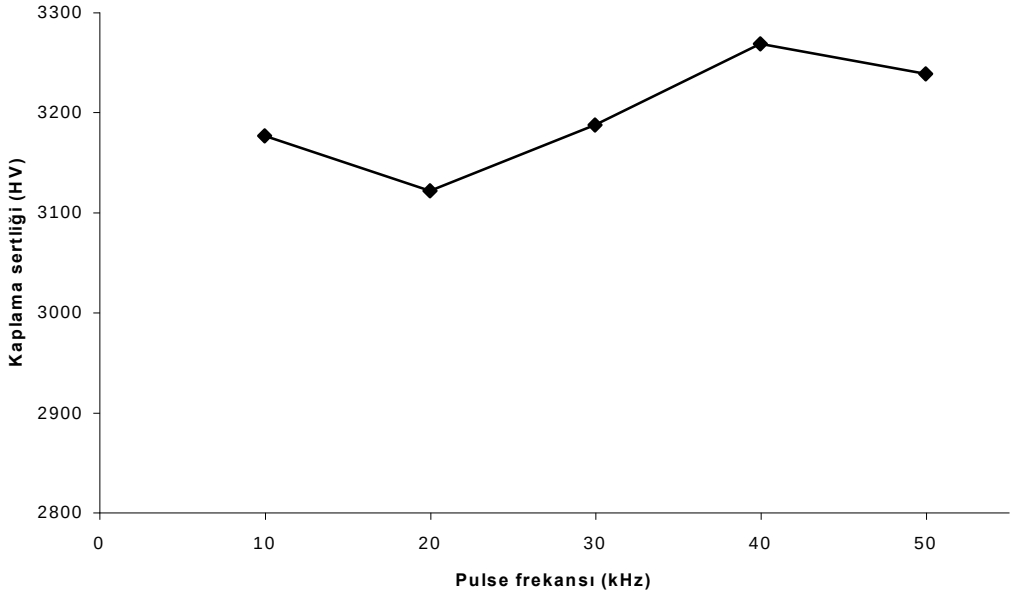
Tablo 9.3: ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin kaplama sertlikleri ve kaplama elastisite modülleri.

Numune No.	Bias voltajı (-volt)	Pulse frekansı (kHz)	Pozitif voltaj (volt)	Sertlik (HV)	Elastisite Modülü (GPa)
N-7	100 d.c.	50	-	2464	345
N-4	200 d.c.	50	-	2663	352
N-8	400 d.c.	50	-	2750	350
N-9	100 üp	50	-	2750	342
N-10	200 üp	50	-	2843	352
N-11	400 üp	50	-	2774	344
N-12	100 abp	50	+15	2903	347
N-13	200 abp	50	+15	3238	356
N-14	400 abp	50	+15	3006	351
N-15	200 abp	10	+15	3176	359
N-16	200 abp	20	+15	3121	351
N-17	200 abp	30	+15	3187	356
N-18	200 abp	40	+15	3268	362
N-19	200 abp	50	+30	3095	355
N-20	200 abp	50	+45	3031	355

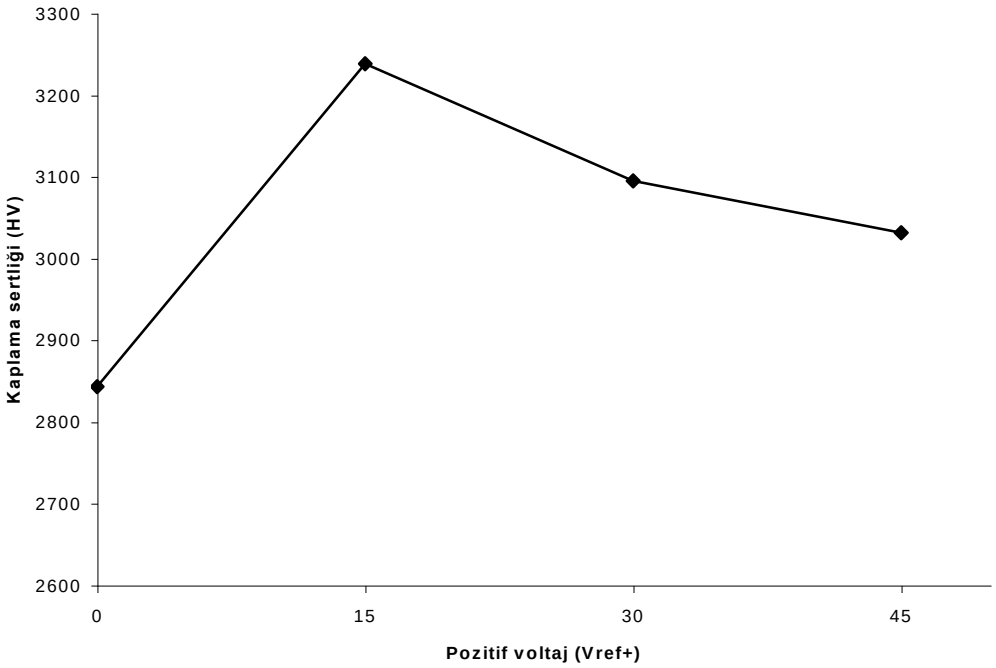
Her bir deney için, bias voltaj moduna, bias voltaj değerine, pulse frekansına ve pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı olarak kaplama sertlik değerlerinin değişimleri Şekil 9.9 – 9.12'de gösterilmiştir.



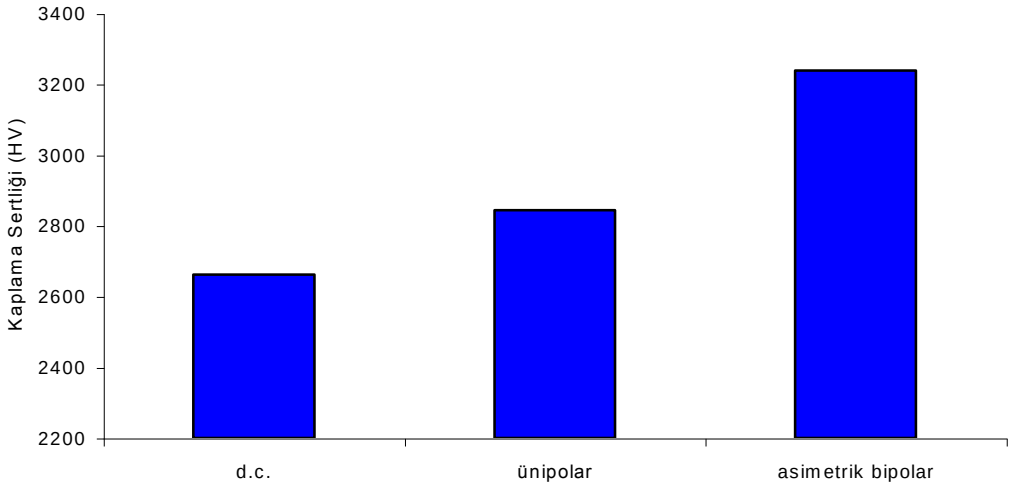
Şekil 9.9: Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı kaplama sertliğinin değişimi.



Şekil 9.10: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı kaplama sertliğinin değişimi.



Şekil 9.11: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında pozitif voltaja (Vref+) bağlı kaplama sertliğinin değişimi.



Şekil 9.12: -200 volt bias voltajında çeşitli bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların sertliklerinin değişimi.

Şekil 9.9 ve Şekil 9.12 incelendiğinde, asimetrik bipolar pulse modunda kaplamaların sertliğinin çok daha yüksek olduğu görülmektedir. En düşük sertlik değerlerine ise d.c. bias voltaj modunda ulaşılmıştır. Ayrıca pulse bias modlarında kaplama sertliği -200 volt bias voltajına kadar artmakta, daha yüksek bias

voltajlarında azalma eğilimine girmektedir. Hem ünipolar hem de asimetrik bipolar pulse bias modunda en yüksek kaplama sertliğine -200 volt bias voltajında ulaşılmıştır. d.c. kaplamalarda ise kaplama sertliği -200 volt bias voltajına kadar hızla, daha yüksek bias voltajlarında yavaşça artmaktadır. Asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda, tüm bias voltaj değerlerinde elde edilen sertlikler, diğer bias voltaj modlarından çok daha yüksektir. Bu veriler ışığında, pulse bias voltajı uygulanması sonucu meydana gelen yüksek iyon enerjili kaplama işleminin, kaplama oluşum reaksiyonlarını kolaylaştırdığı ve daha kuvvetli bağ yapısına sahip ve daha yoğun filmlerin oluşumunu sağladığı söylenebilir. d.c. bias voltaj modunda -400 volt gibi yüksek bir bias voltajında bile, iyon sıçramaları sonucu kaplama yapısındaki bozulmalara rağmen kaplama sertliğinin artmaya devam etmesi bu olguyu kanıtlamaktadır. Çünkü -400 volt d.c. bias voltajında, -100 ve -200 volt d.c. bias voltajlarına göre daha yüksek iyon enerjili kaplama yapılabilmektedir ve yüksek enerjili iyonlar da film moleküllerinin bağ mukavemetini ve film yoğunluğunu arttırarak kaplama yapısını modifiye etmektedir. Ancak bu etki de yüksek d.c. bias voltajlarında, iyonların yüzeye hızla çarparak sıçramaları sonucu oluşan kaplama dokusundaki bozulmalar ve kaplama yapısı içerisinde yüksek oranda hatalar ve iç gerilmeler oluşumuyla sınırlanmakta ve d.c. bias voltajlarında, pulse bias voltajları kadar yüksek sertlikler elde edilememektedir. Pulse bias voltaj modlarında ise, pulse voltajın doğası gereği sistem enerjisi yüksek olduğundan, daha düşük bias voltajlarında da yüksek sertliğe sahip kaplamalar elde edilebilmektedir.

Şekil 9.10 incelendiğinde, -200 volt asimetrik pulse bias voltajında pulse frekansının artmasıyla, sertliğin de artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu durum, pulse frekansının artmasıyla kaplama işlemi sırasında azot iyonizasyonunun artması sonucu, film reaksiyonlarının kolaylaşmasıyla ve istenen mekanik özelliklere sahip film dokusunun kolaylıkla elde edilebilmesiyle açıklanabilir.

Şekil 9.11'de -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında pozitif voltaja (Vref+) bağlı kaplama sertliğinin değişimi gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, pozitif voltaj periyodunda +15 voltluk bir pozitif voltajın uygulanması durumunda en yüksek kaplama sertliğinin elde edildiği görülmektedir. Bu durum, kaplama işlemi sırasında belirli bir periyotla düşük derecede pozitif voltaj uygulanmasının, yüzeye gelen zirkonyum ve azot iyonlarının frenlenmesi ve geri itilmesi sonucunda bir plazma kaosunun oluşması ve daha fazla sayıda

zirkonyum ve azot iyonunun tepkimeye girmesine bağlı olarak açıklanabilir. Ayrıca pozitif voltajın frenleme etkisinin iyonların yüzeye daha yavaş ve kontrollü ulaşmasını sağlaması ve bunun sonucunda daha az hata içeren yoğun filmlerin elde edilmesi de kaplama sertliğini arttırmaktadır. Daha yüksek pozitif voltaj değerlerinde ise pozitif yüklü iyonların taban malzeme tarafından itilmesi baskınlık kazanmakta ve bunun sonucunda kaplama yapısında hata oluşumu ve film yapısında gevşek yapılı tanelerin oluşumu artmaktadır.

Sonuç olarak en yüksek kaplama sertliği değerine, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında, 50 kHz pulse frekansında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde ulaşılmıştır. Bu koşullarda üretilen ZrN kaplamanın sertliğinin, -200 volt d.c. bias voltajıyla üretilen kaplamadan %22 daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca literatürde [108,109], kaplama sertliği, kaplama elastisite modülü ve poisson oranına bağlı "Elastik Toparlanma" terimi tanımlanmıştır. Bu terim, plastik deformasyon direncine karşılık gelmektedir. Elastik toparlanma, kaplama sertliğiyle, modifiye edilmiş elastisite modülünün oranlanmasıyla hesaplanabilir. Modifiye edilmiş elastisite modülü de, kaplamanın elastisite modülü ile poisson oranı arasındaki bir oranlamayla hesaplanabilir. İlgili formüller aşağıda verilmiştir[108,109].

$$E^* = \frac{E}{1-\upsilon^2} \qquad \textbf{(9.1)}$$

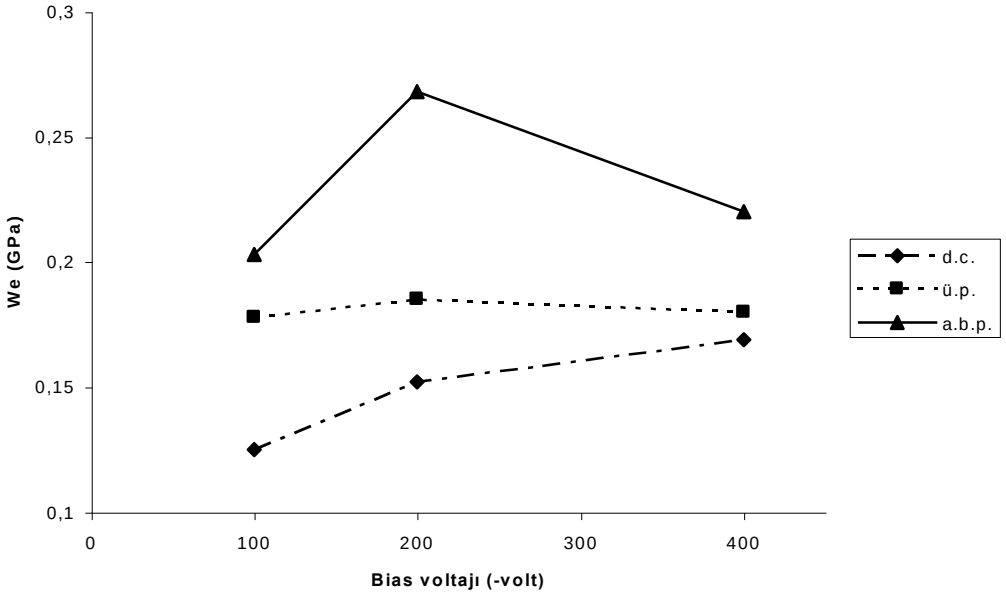
$$We = \frac{H^3}{E^{*2}} \qquad \textbf{(9.2)}$$

Burada E* modifiye edilmiş elastisite modülü, E elastisite modülü, υ poisson oranı, We elastik toparlanma (veya plastik deformasyon direnci) ve H GPa cinsinden kaplama sertliğidir. Hesaplamalarda, mikrosertlik deneyi ile elde edilen kaplama sertliği ve modifiye edilmiş elastisite modülü değerleri kullanılmıştır.

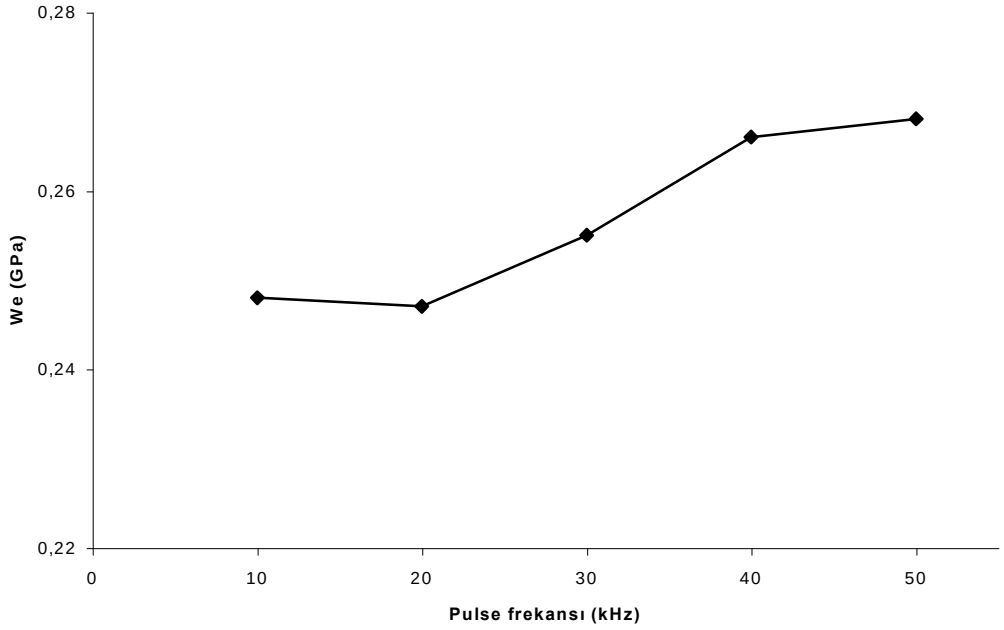
Elde edilen sonuçlar Tablo 9.4'te ve grafikler halinde Şekil 9.13 – 9.15'te verilmiştir. -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın elastik toparlanma (plastik deformasyon direnci) değerinin, -200 volt d.c. bias voltajıyla üretilen kaplamadan %76 daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca pulse frekansının artmasıyla da sertlik değerinin yükseldiği tespit edilmiştir.

Tablo 9.4: ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin sertlik (H), modifiye edilmiş elastisite modülü (E*) ve Elastik Toparlanma (We) değerleri.

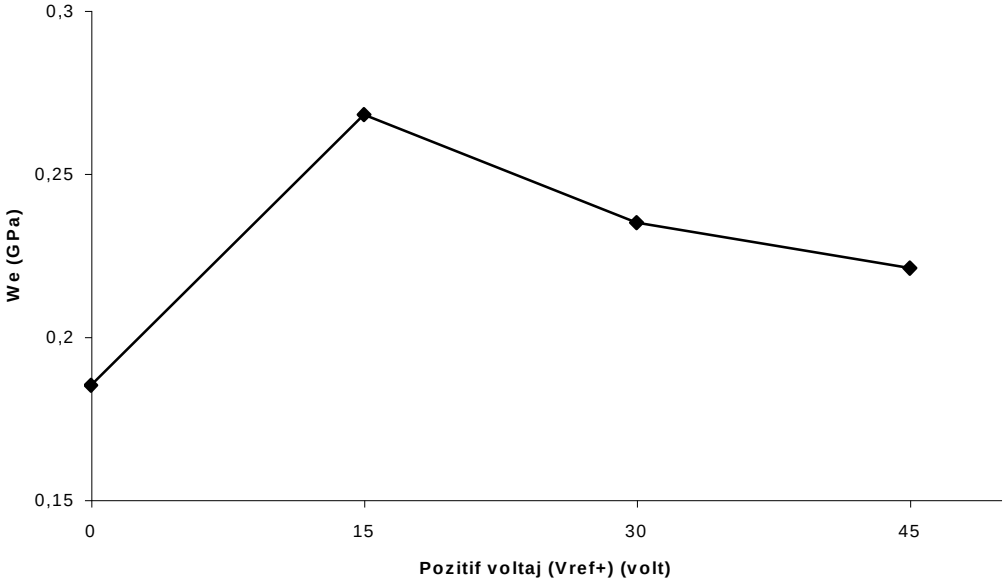
Numune No.	Bias voltajı (-volt)	Pulse frekansı (kHz)	Pozitif voltaj (volt)	H (GPa)	E* (N/mm^2)	We (GPa)
N-7	100 d.c.	50	-	24,64	345	0,125
N-4	200 d.c.	50	-	26,63	352	0,152
N-8	400 d.c.	50	-	27,50	350	0,169
N-9	100 üp	50	-	27,50	342	0,178
N-10	200 üp	50	-	28,43	352	0,185
N-11	400 üp	50	-	27,74	344	0,180
N-12	100 abp	50	+15	29,03	347	0,203
N-13	200 abp	50	+15	32,38	356	0,268
N-14	400 abp	50	+15	30,06	351	0,220
N-15	200 abp	10	+15	31,76	359	0,248
N-16	200 abp	20	+15	31,21	351	0,247
N-17	200 abp	30	+15	31,87	356	0,255
N-18	200 abp	40	+15	32,68	362	0,266
N-19	200 abp	50	+30	30,95	355	0,235
N-20	200 abp	50	+45	30,31	355	0,221



Şekil 9.13: Çeşitli bias voltaj modlarında, bias voltajına bağlı elastik toparlanmanın değişimi.



Şekil 9.14: -200 volt asimetrik pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı elastik toparlanmanın değişimi.



Şekil 9.15: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaja (Vref+) bağlı elastik toparlanmanın değişimi.

9.4 Adhezyon (Yapışma) Ölçüm Sonuçları

9.4.1 Rockwell-C Deney Sonuçları

Rockwell-C deneyleri sonucunda film yüzeyinde oluşan izlerin çevresindeki çatlak paternleri incelenerek, kaplama adhezyonu hakkında göreceli değerlendirmeler yapılmıştır. Rockwell-C izlerinin x50 ve x140 büyütmede optik mikroskop görüntüleri EK-B'de gösterilmiştir.

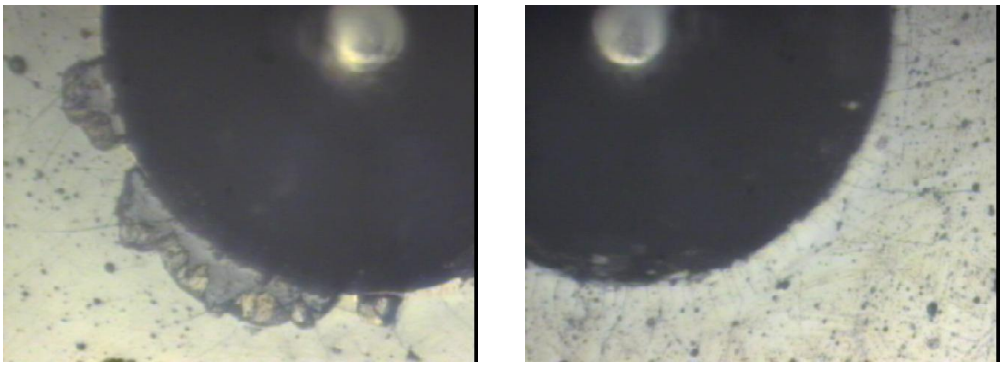
-100 volt ve -200 volt d.c. bias voltajıyla yapılan kaplamaların Rockwell-C izleri, Şekil 8.7'de verilen standart patern görüntüleri ile karşılaştırıldığında, iz paternlerinin HF4 yapışma karakteristiğine uygun olduğu görülmektedir. -400 volt d.c. voltajıyla üretilen kaplamanın ise iz paterninin HF2'ye yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara bağlı olarak, düşük d.c. bias voltajlarında kaplama adhezyonunun oldukça kötü olduğu anlaşılmaktadır. d.c. bias voltaj modunda, bias voltajı değeri arttıkça adhezyonda göreceli bir artış olduğu söylenebilir. -400 volt d.c. bias voltajıyla üretilen kaplamada orta-iyi seviyede bir adhezyon elde edilmiştir.

Ünipolar ve asimetrik bipolar pulse bias voltaj modlarında ise kaplama adhezyonunda önemli artışların meydana geldiği görülmektedir. Özellikle asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında mükemmel seviyede kaplama adhezyonlarına ulaşılmıştır.

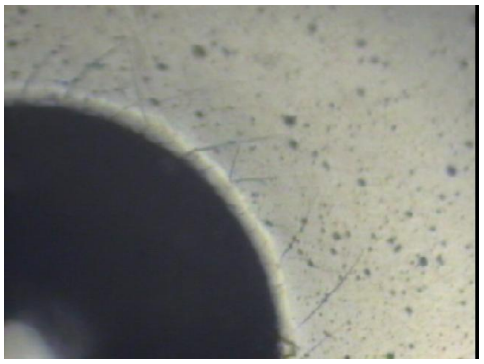
Ünipolar pulse bias voltaj modunda, -100 voltta üretilen kaplamanın Rockwell-C iz paterninin HF3 tipi, -200 voltta üretilen kaplamanın iz paterninin HF2 tipi ve -400 voltta üretilen kaplamanın iz paterninin HF1 tipi yapışma karakterine uygun olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar bağlamında -400 volt ünipolar pulse bias voltajıyla üretilen kaplamanın oldukça iyi adhezyona sahip olduğu söylenebilir.

Asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen kaplamaların iz paternleri incelendiğinde, -100 voltta üretilen kaplamanın iz paterninin HF3 tipi, -200 voltta üretilen kaplamanın iz paterninin HF1 tipi ve -400 voltta üretilen kaplamanın iz paterninin HF2 tipi yapışma karakterine uygun olduğu görülmüştür. -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajıyla üretilen kaplamanın mükemmel adhezyona sahip olduğu söylenebilir.

-200 volt bias voltajında çeşitli bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların Rockwell-C izlerinin x140 büyütmede optik mikroskop görüntüleri Şekil 9.16'da gösterilmiştir.



d.c. Ünipolar



Asimetrik bipolar

Şekil 9.16: -200 volt bias voltajında d.c., ünipolar ve asimetrik bipolar pulse voltaj modunda üretilen kaplamaların Rockwell-C izlerinin x140 büyütmede optik mikroskop görüntüleri (abp ve üp için frekans 50 kHz, Vref+: +15 volt).

Şekil 9.16'da görüldüğü gibi en iyi kaplama adhezyonuna karşılık gelen iz paterni, asimetrik bipolar pulse modunda üretilen kaplamada elde edilmiştir.

EK-B'de gösterildiği gibi, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias modunda ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, farklı pulse frekanslarıyla üretilen kaplamalar incelendiğinde, tüm pulse frekanslarında kaplamaların HF1 tipi yapışma karakteristiği sergiledikleri ve adhezyonlarının çok iyi olduğu belirlenmiştir.

-200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, farklı pozitif voltaj değerlerinde üretilen kaplamaların iz paternleri incelendiğinde, +15 volt pozitif voltaj değerinde kaplamanın en iyi adhezyona (HF1 tipi) sahip olduğu, daha yüksek pozitif voltaj değerlerinde ise adhezyonun kötüleştiği gözlenmiştir. +30 volt pozitif voltaj değerinde üretilen kaplamanın iz paterni HF3 tipi, +45 volt pozitif

voltaj değerinde üretilen kaplamanın iz paterni ise HF5-HF6 tipi yapışma karakteristiği sergilemiştir.

Sonuç olarak, tüm kaplamalara ait Rockwell-C iz paternleri incelendiğinde, -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında, 50 kHz pulse frekansında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde üretilen kaplamanın göreceli olarak en iyi yapışma karakteristiğine sahip olduğu belirlenmiştir.

9.4.2 Çizik Deneyi Sonuçları

Kaplanmış numunelere uygulanan çizik deneyi sonuçları, deneyler sırasında bilgisayardan alınan akustik emisyon sinyalleri, sürtünme kuvveti değişim grafiği ve deney sonrası çizik izlerinin beraberce incelenmesine bağlı olarak değerlendirilmiştir.

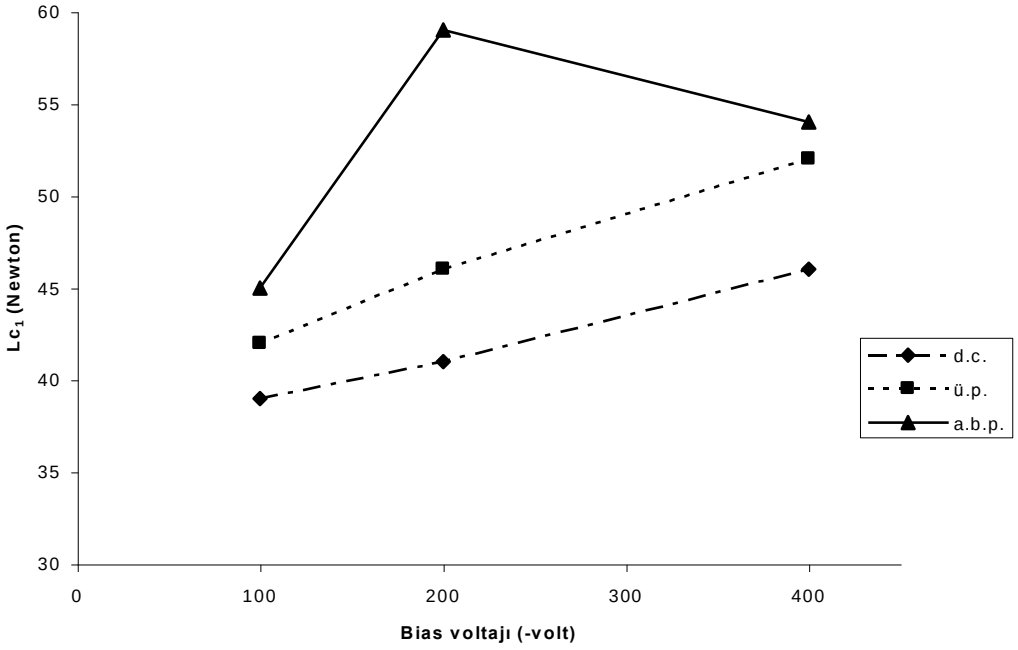
Deneyler sonucunda elde edilen Lc1 ve Lc2 kritik yükleri Tablo 9.5'te verilmiştir. Bölüm 8.3.4.1'de açıklandığı gibi, kritik yüklerin yüksek olması, adhezyonun iyi olduğunun göstergesidir.

Tablo 9.5: ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin Lc1 ve Lc2 kritik yükleri.

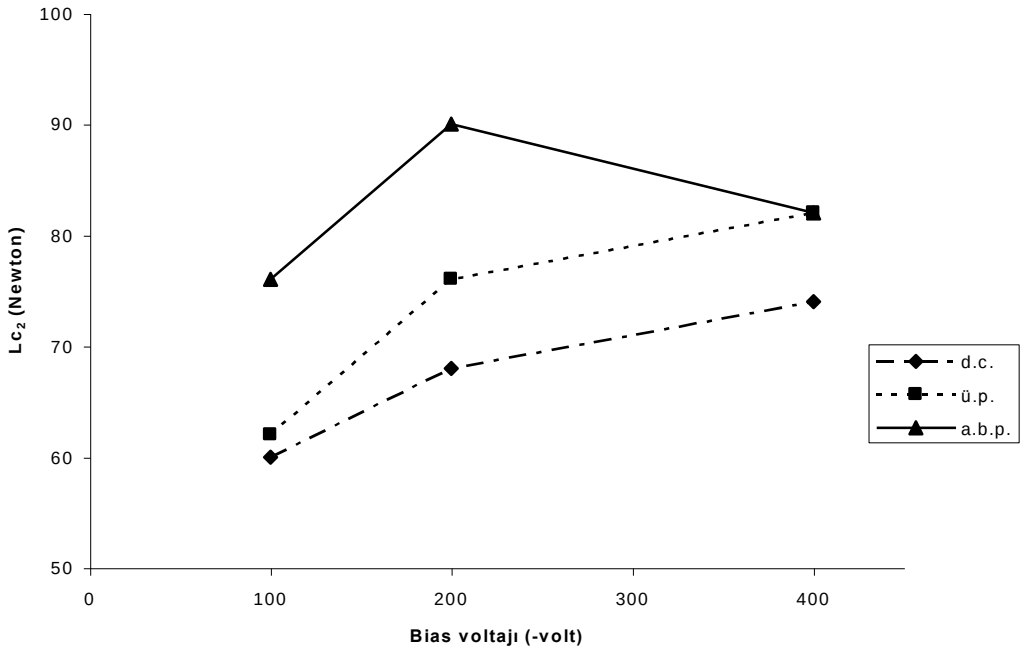
Numune No.	Bias voltajı (-volt)	Pulse frekansı (kHz)	Pozitif voltaj (volt)	Lc1 kritik yükü (N)	Lc2 kritik yükü (N)
N-7	100 d.c.	50	-	39	60
N-4	200 d.c.	50	-	41	68
N-8	400 d.c.	50	-	46	74
N-9	100 üp	50	-	42	62
N-10	200 üp	50	-	46	76
N-11	400 üp	50	-	52	82
N-12	100 abp	50	+15	45	76
N-13	200 abp	50	+15	59	90
N-14	400 abp	50	+15	54	82
N-15	200 abp	10	+15	49	82
N-16	200 abp	20	+15	50	82
N-17	200 abp	30	+15	52	84
N-18	200 abp	40	+15	55	86
N-19	200 abp	50	+30	54	86
N-20	200 abp	50	+45	48	67

Çizik deneyleri sonucunda elde edilen akustik emisyon sinyalleri, sürtünme kuvveti değişim grafikleri ve çizik izlerinin optik mikroskop fotoğrafları EK-C'de verilmiştir. Genel olarak, çizik deneylerinden elde edilen sonuçların, Rockwell-C deneylerinden elde edilen sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu söylenebilir. Çizik deneylerinin değerlendirilmesi sonucu elde edilen, kaplamada ilk çatlamanın

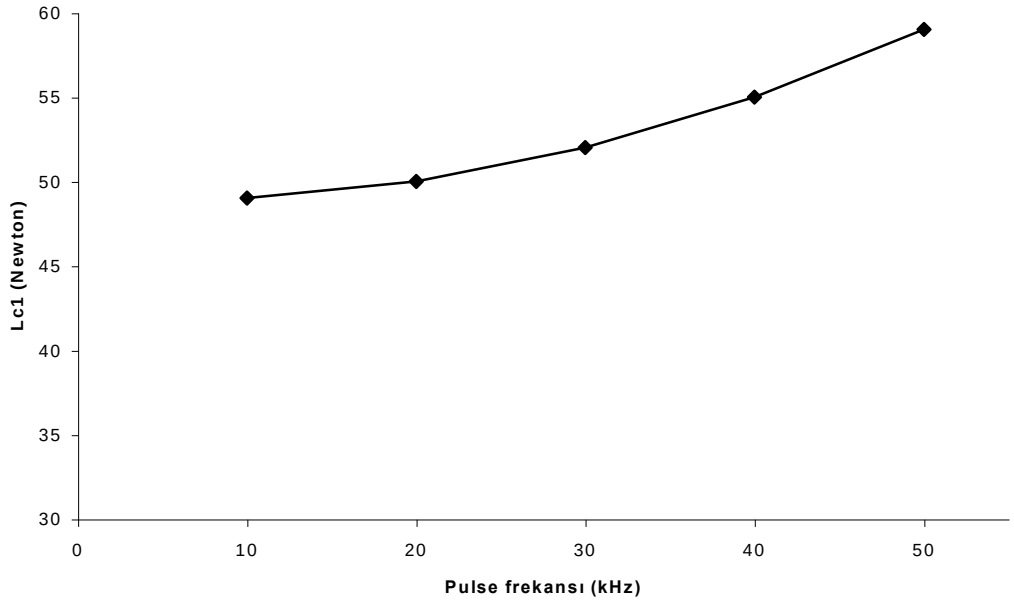
meydana geldiği Lc1 ve kaplamanın tamamen soyulduğu Lc2 yükleri, çeşitli bias modları, bias voltaj değerleri, pulse frekansları ve pozitif voltaj değerlerine bağlı olarak grafikler halinde Şekil 9.17 - Şekil 9.24'te gösterilmiştir.



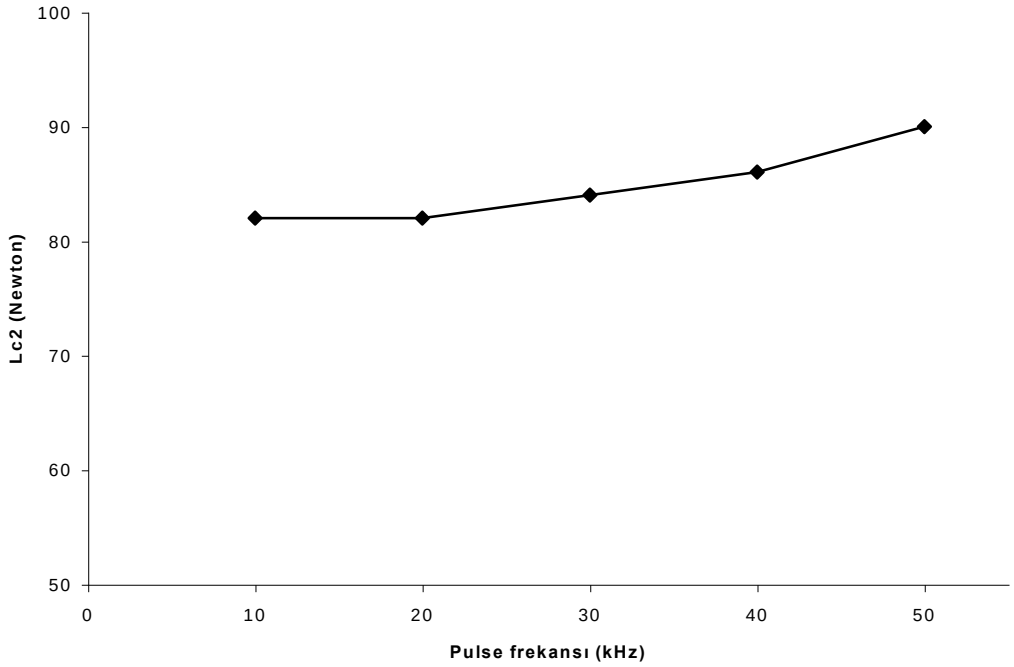
Şekil 9.17: Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı kritik yük (Lc1) değerinin değişimi.



Şekil 9.18: Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı kritik yük (Lc2) değerinin değişimi.



Şekil 9.19: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 V. pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı Lc1 kritik yükünün değişimi.

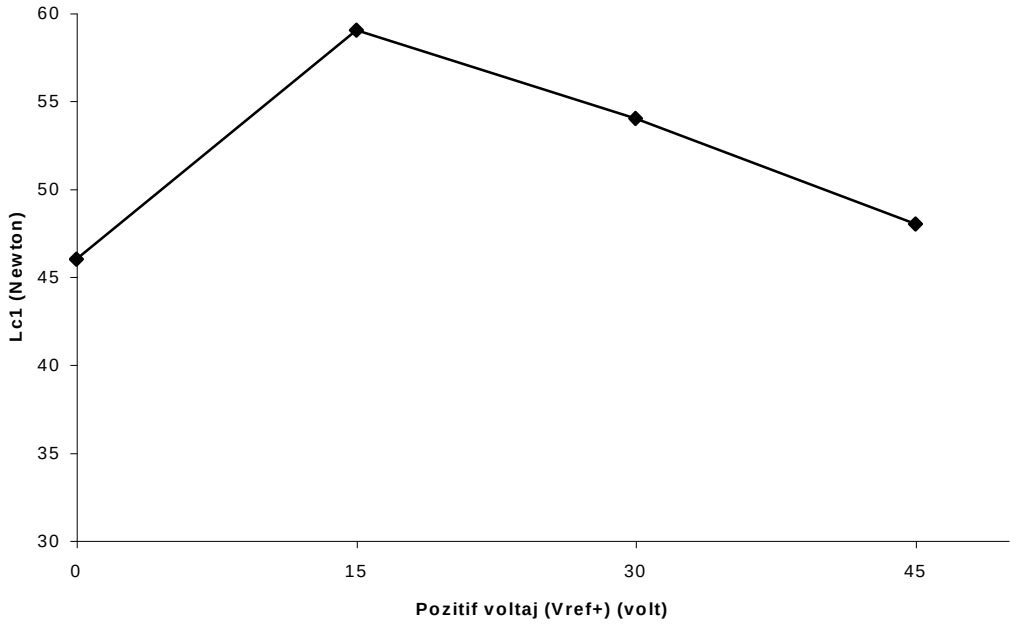


Şekil 9.20: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 V. pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı Lc2 kritik yükünün değişimi.

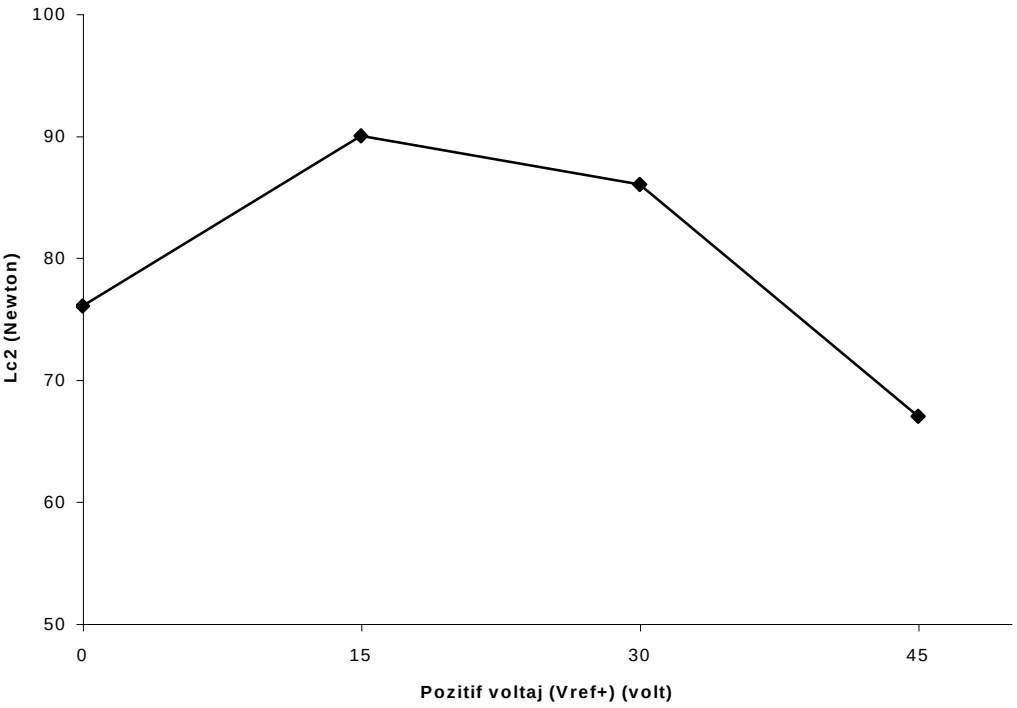
Şekil 9.17 - 9.18'deki grafikler incelendiğinde, çizik deneyi sonuçlarının, Rockwell-C deney sonuçlarıyla paralel olduğu görülmektedir. En yüksek kritik yük değerlerine; yani en iyi adhezyon mukavemetlerine asimetrik bipolar pulse bias modunda ulaşılmıştır. Hem d.c., hem de ünipolar pulse bias modunda yapılan kaplamalarda,

bias voltajı arttıkça kritik yükler de artmaktadır. Bu iki bias voltaj modunda, -400 volt gibi yüksek bir bias voltaj değerinde en iyi adhezyon değerlerine ulaşılmıştır. Bunun sebebinin, ZrN kaplamaların yüksek enerjiye ihtiyaç duymasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu iki bias voltaj modunda, yüksek iyon enerjilerinin oluştuğu -400 volt bias voltajında görece iyi adhezyon elde edilmesine rağmen, bu derece yüksek bias voltajında gerek kaplama yapısında hata oranının artması, gerek olası tane büyümeleri diğer mekanik özellikleri olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca, bu denli yüksek bias voltajlarında, kaplama sırasında sıcaklık kontrolünün zor olması, taban malzeme üzerinde aşırı lokal ısınmaların meydana gelmesine yol açabilir. Bu çalışmada kullanılan 1.3343 yüksek hız çeliği taban malzemelerin sıcaklık dayanımı çok yüksek olduğu için (temper sıcaklığı 550-580 °C), olumsuz ısıl etkiler gözlenmemiştir, ancak daha düşük sıcaklık dayanımına sahip takım çelikleri üzerine kaplama işlemi yapıldığında, aşırı ısınmalar sonucu taban malzemede sertlik kaybı meydana gelebilir ve bunun sonucunda kaplama adhezyonu da olumsuz etkilenebilir. Ayrıca yüksek bias voltajlarında iyon saçılmaları fazla olduğu için, kaplama yapısı içindeki hata ve boşluk miktarı da artmaktadır; bu da adhezyonu olumsuz etkilemektedir. Bu sebeple en yüksek kaplama adhezyonuna, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ulaşılmıştır ve bu değer -400 voltta üretilen kaplamadan çok daha yüksektir.

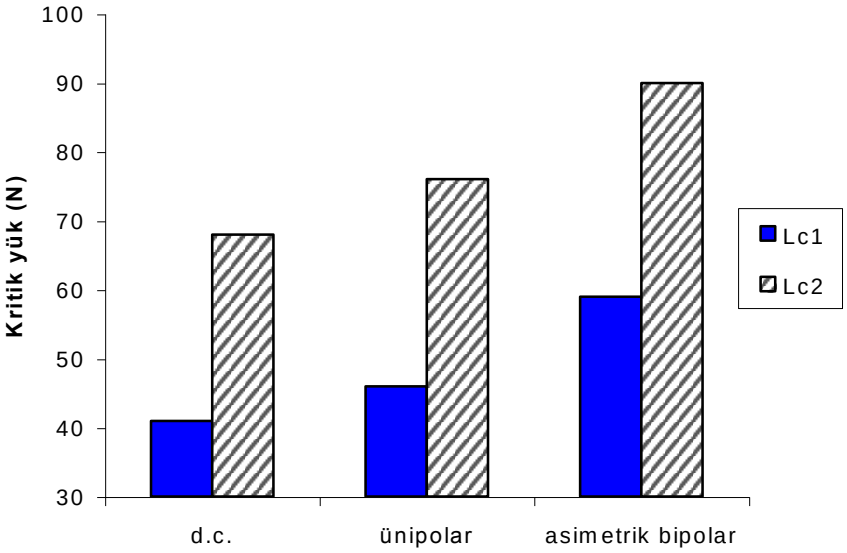
Şekil 9.19 ve Şekil 9.20 incelendiğinde, asimetrik bipolar pulse bias modunda, pulse frekansının artmasıyla hem Lc1, hem de Lc2 kritik yükünün arttığı görülmektedir. Bunun sebebinin, yüksek pulse frekanslarında taban malzeme üzerindeki elektrik şarjının yüzey boyunca daha homojen yayılmasına ve yüksek frekanslarda artan azot iyonizasyonuna bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu etkiler sonucunda, yüksek pulse frekanslarında kaplamanın yoğunluğu ve homojenliği artmaktadır; bu da adhezyonu arttırmaktadır.



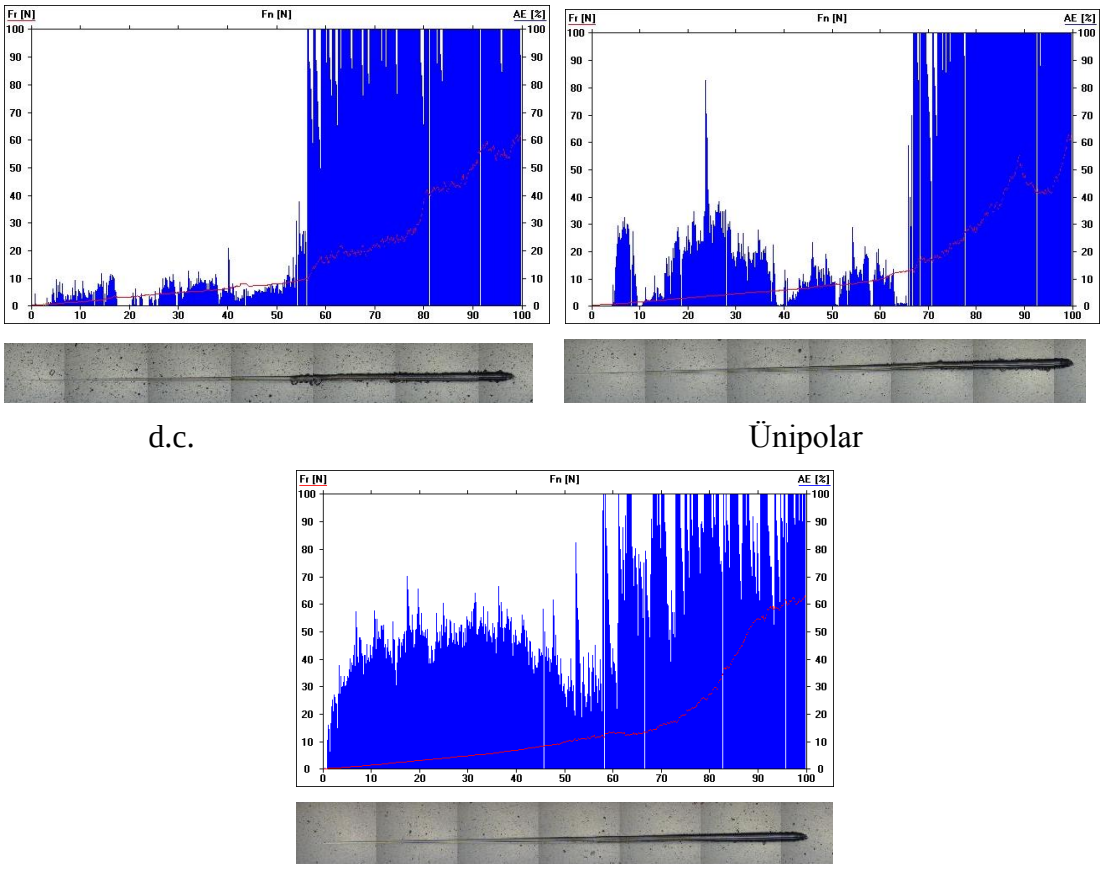
Şekil 9.21: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı Lc1 kritik yükünün değişimi.



Şekil 9.22: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı Lc2 kritik yükünün değişimi.



Şekil 9.23: -200 volt bias voltajında ve farklı bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların Lc1 ve Lc2 kritik yüklerinin değişimi (abp ve üp için frekans: 50 kHz, Vref+: +15 V.).



Şekil 9.24: -200 volt bias voltajında d.c., ünipolar ve asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda üretilen kaplamaların akustik emisyon ve sürtünme kuvveti grafikleri ve çizik izlerinin optik mikroskop görüntüleri (abp ve üp için frekans: 50 kHz, Vref+: +15 V.).

Şekil 9.21 ve Şekil 9.22'de en iyi kaplama adhezyon sonuçlarının alındığı -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı kritik yük değişimleri gösterilmiştir. +15 volt Vref+ değerine kadar adhezyonda artış, daha yüksek Vref+ değerlerinde ise adhezyonda azalma kaydedilmiştir. Bunun sebebinin, yüksek Vref+ değerlerinde, pozitif voltaj periyodunda kaplama iyonlarının taban malzeme tarafından hızla geri itilmesinin baskın hale gelmesi ve bunun sonucunda taban malzeme yüzeyine ulaşan kaplama iyonlarının enerjisini kaybetmesine bağlı olduğu düşünülmektedir.

Şekil 9.23'te -200 volt bias voltajında ve farklı bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların Lc1 ve Lc2 kritik yüklerinin değişimi gösterilmiştir. -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın Lc_1 kritik yükü, -200 volt d.c. bias voltajıyla üretilenden %43, Lc_2 kritik yükü ise %32 daha yüksek bulunmuştur. Ünipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın da Lc_1 ve Lc_2 kritik yükleri, d.c. bias voltajıyla üretilen kaplamadan ortalama %12 daha yüksektir. Pulse frekansının artmasıyla da adhezyon mukavemetinin arttığı tespit edilmiştir. Şekil 9.24'te ise yine -200 volt bias voltajında, sözkonusu üç bias modu için akustik emisyon ve sürtünme kuvveti grafikleri ve çizik izlerinin mikroskop fotoğrafları gösterilmiştir. Grafikler ve fotoğraflar incelendiğinde, d.c. bias modunda kaplamanın gayet gevrek bir davranış sergilediği ve bunun sonucunda kaplamada şiddetli çatlamalar ve pul pul dökülmelerin meydana geldiği gözlemlenmektedir. Pulse bias modlarında ise kaplama tokluğunun oldukça arttığı ve iz çevresinde kaplama dökülmelerinin devam etmediği görülmektedir. Özellikle asimetrik bipolar pulse bias modunda üretilen kaplama oldukça iyi bir adhezyon davranışı sergilemektedir. Tüm kaplama koşullarına ait, çatlak paternlerini gösteren detaylı çizik fotoğrafları EK-C'de verilmiştir.

9.5 Yüzey Elektrik Direnci Ölçüm Sonuçları

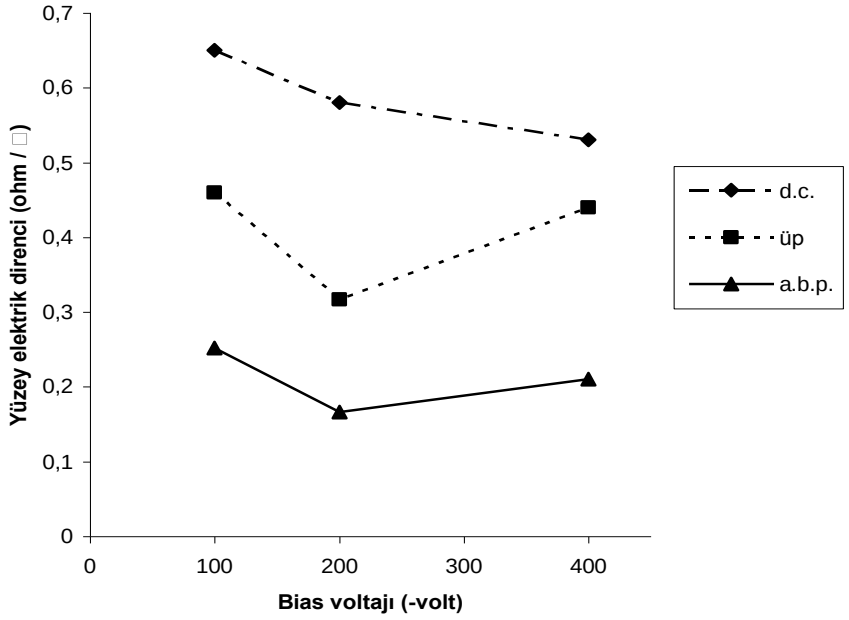
ZrN kaplanmış numunelerin yüzey elektrik direnci ölçüm sonuçları Tablo 9.6'da verilmiştir. Bölüm 8.3.5'te açıklandığı gibi, FBB yöntemiyle üretilen ince film kaplamaların yüzey elektrik direnci, kaplama yapısının yoğunluğuyla ilişkilidir. Yoğun kaplamalarda elektrik direnci düşük, yüksek boşluk konsantrasyonuna sahip, düşük yoğunlukta kaplamalarda ise yüzey elektrik direnci yüksektir. İnce filmler için yüzey direnci ohm/kare (Ω/□) cinsinden ölçülmektedir ve sadece iki boyutlu yüzey

göz önüne alınmaktadır. Elde edilen ohm/kare değeri, kaplama kalınlığıyla çarpılırsa, ohm.cm cinsinden kütlesel direnç hesaplanabilir.

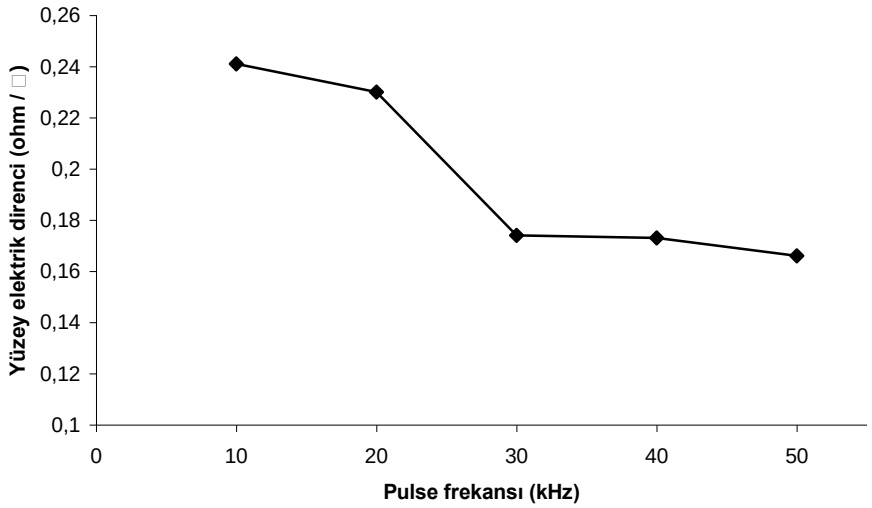
Yüzey elektrik direnci ölçümlerinin değerlendirilmesiyle elde edilen sonuçlar, çeşitli bias modları, bias voltaj değerleri, pulse frekansları ve pozitif voltaj değerlerine bağlı olarak grafikler halinde Şekil 9.25 - Şekil 9.27'de gösterilmiştir.

Tablo 9.6: ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin yüzey elektrik dirençleri.

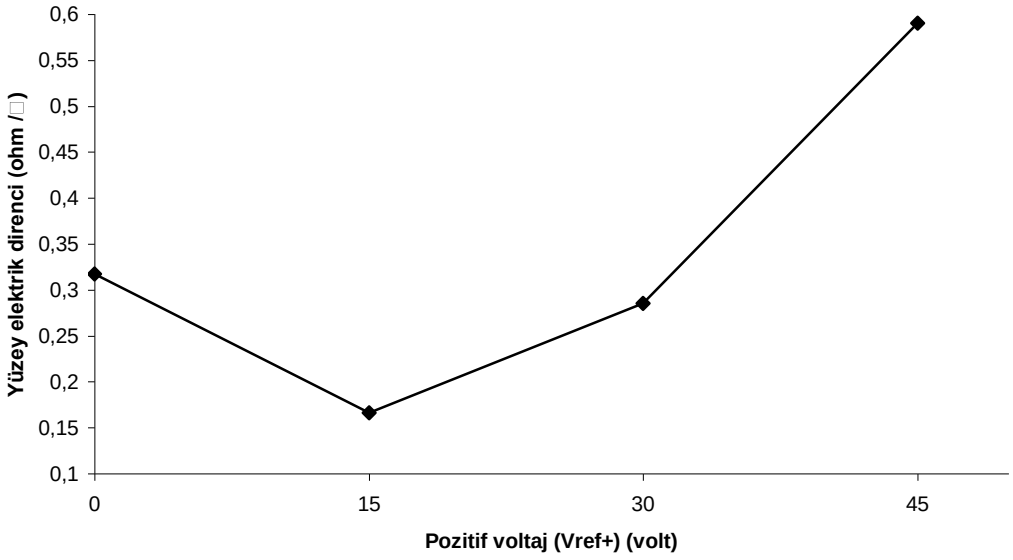
Numune No.	Bias voltajı (-volt)	Pulse frekansı (kHz)	Pozitif voltaj (volt)	Yüzey direnci (Ohm/kare)
N-7	100 d.c.	50	-	0,65
N-4	200 d.c.	50	-	0,58
N-8	400 d.c.	50	-	0,57
N-9	100 üp	50	-	0,46
N-10	200 üp	50	-	0,32
N-11	400 üp	50	-	0,44
N-12	100 abp	50	+15	0,25
N-13	200 abp	50	+15	0,16
N-14	400 abp	50	+15	0,24
N-15	200 abp	10	+15	0,24
N-16	200 abp	20	+15	0,23
N-17	200 abp	30	+15	0,17
N-18	200 abp	40	+15	0,17
N-19	200 abp	50	+30	0,28
N-20	200 abp	50	+45	0,59



Şekil 9.25: Çeşitli bias voltaj modlarında, bias voltajına bağlı olarak yüzey elektrik direncinin değişimi.



Şekil 9.26: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 V. pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı yüzey elektrik direncinin değişimi.



Şekil 9.27: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı yüzey elektrik direncinin değişimi.

Şekil 9.25'teki grafik incelendiğinde, kaplama yüzey direncinin, uygulanan bias voltaj moduna kuvvetle bağımlı olduğu görülmektedir. En yüksek yüzey dirençleri, d.c. bias modunda yapılan kaplamalarda ölçülmüştür. Pulse bias modlarında yapılan kaplamalarda yüzey direncinde şiddetli azalmalar meydana gelmektedir. Özellikle en düşük yüzey dirençlerine, asimetrik bipolar pulse bias modunda üretilen kaplamalarda ulaşılmıştır. Bunun, d.c. bias modunda üretilen kaplamaların

yoğunluğunun düşük ve boşluk konsantrasyonunun fazla olmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Pulse bias modlarında ise, yüksek plazma yoğunluğu sebebiyle, kaplamaların yapısal yoğunluğunun artması ve kaplama yapısındaki boşlukların ve hataların azalması sonucu yüzey direnci azalmaktadır. -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın yüzey elektrik direncinin, -200 volt d.c. bias voltajıyla üretilen kaplamadan ortalama 3 kat daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Her bir bias voltaj modu kendi içinde değerlendirildiğinde, pulse bias modlarında, bias voltaj değeri arttıkça direnç önce azalmakta, yüksek bias voltajlarına çıkıldığında ise yeniden artış eğilimine girmektedir. Bunun sebebi olarak, yüksek iyon enerjisine ihtiyaç duyan ZrN kaplamaların, düşük voltajlarda homojen bir film yapısı oluşturamaması ve taneler arası boşlukların kaynaşması için gerekli enerjinin sağlanamaması sonucunda homojen ve yoğun bir film katmanının oluşmaması; yani film yapısının Zon-1 tipi olduğu düşünülmektedir. -400 volt gibi yüksek bias voltajlarında ise, çok yüksek iyon enerji ve momentumları sebebiyle, taban malzeme yüzeyine yüksek hızla gelen iyonların yüzeydeki atomları sıçratması ve yüzeyin altına gömülmesi gibi etkiler sonucunda, kaplama yapısındaki boşluk ve hataların arttığı ve bundan dolayı yüzey direncinin de arttığı düşünülmektedir. Ancak d.c. bias modunda yüksek bias voltajlarında bu etki gözlenmemiştir. Bunun sebebinin de, ZrN kaplama yapısının yoğun olarak oluşması ve Zon-T ve Zon-2 yapı modellerinin meydana gelmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi ihtiyacının, yüksek voltajlardaki hata oluşum mekanizmasından daha etkin olmasına bağlı olduğu sanılmaktadır. Zaten hiçbir d.c. bias voltajında, pulse bias voltajlarındaki kadar düşük direnç değerleri elde edilememiştir.

-200 volt asimetrik pulse bias voltajında üretilen kaplamaların direncine pulse frekansının etkisi Şekil 9.26'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, 20 kHz'in üzerine çıkıldığında, direncin hızla azaldığı, daha yüksek pulse frekanslarında ise sabit kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre, 20 kHz'in üzerindeki pulse frekanslarında ideal yoğun film yapısının elde edildiği söylenebilir.

Şekil 9.27'de ise, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı yüzey elektrik direncinin değişimi gösterilmiştir. Vref+ değeri +15 voltun üzerine çıktığında, kaplamada direnç artışı gözlenmiştir. Bu etki +30 voltun üzerinde şiddetlenmektedir. Bu durumun, yüksek Vref+ değerlerinin bias voltajı etkisini, dolayısıyla kaplama iyon enerjilerini

azaltmasına bağlı olduğu ve bunun sonucu kaplama yapısındaki boşluk ve hata miktarının artmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. +15 volt gibi düşük Vref+ değerlerinde ise, yüzeye gelen iyonlarda bir frenleme etkisi meydana gelmekte ve sıçramalar azalarak, daha az hata konsantrasyonuna sahip yoğun filmler elde edilebilmektedir. Dolayısıyla, en düşük direnç değerine +15 volt pozitif voltaj değerinde ulaşılmıştır.

Yüksek bias voltajlarında ve yüksek pozitif voltaj değerlerinde gözlenen direnç artışı, ayrıca bu koşullarda Zr_3N_4 gibi yarı kararlı ve yalıtkan bir fazın oluşumuyla da ilişkilendirilebilir. Bu duruma Bölüm 9.7'de ayrıca değinilecektir.

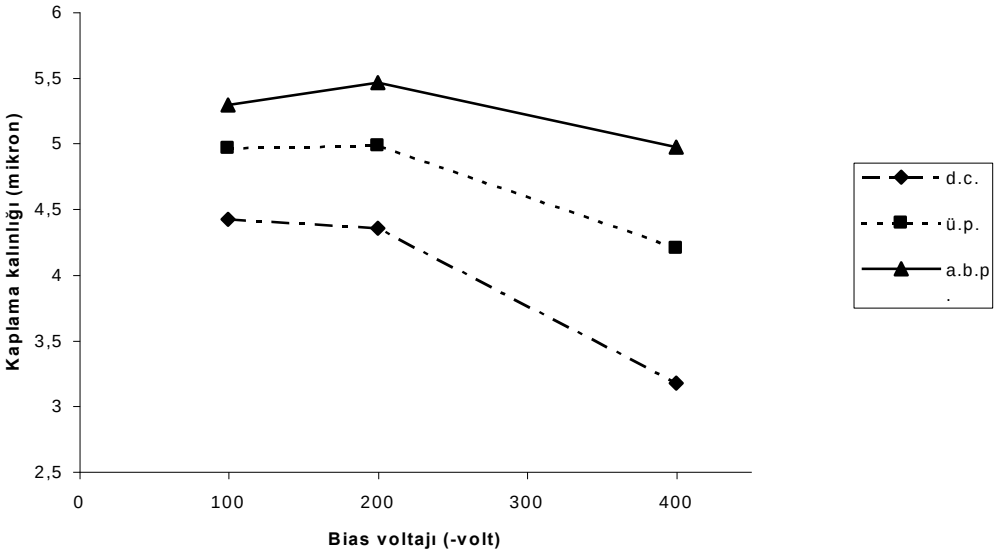
9.6 Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları

Çeşitli bias voltaj modlarında, bias voltaj değerlerinde, pulse frekanslarında ve pozitif voltaj değerlerinde üretilen ZrN kaplamaların kaplama kalınlık ölçüm sonuçları Tablo 9.7'de gösterilmiştir.

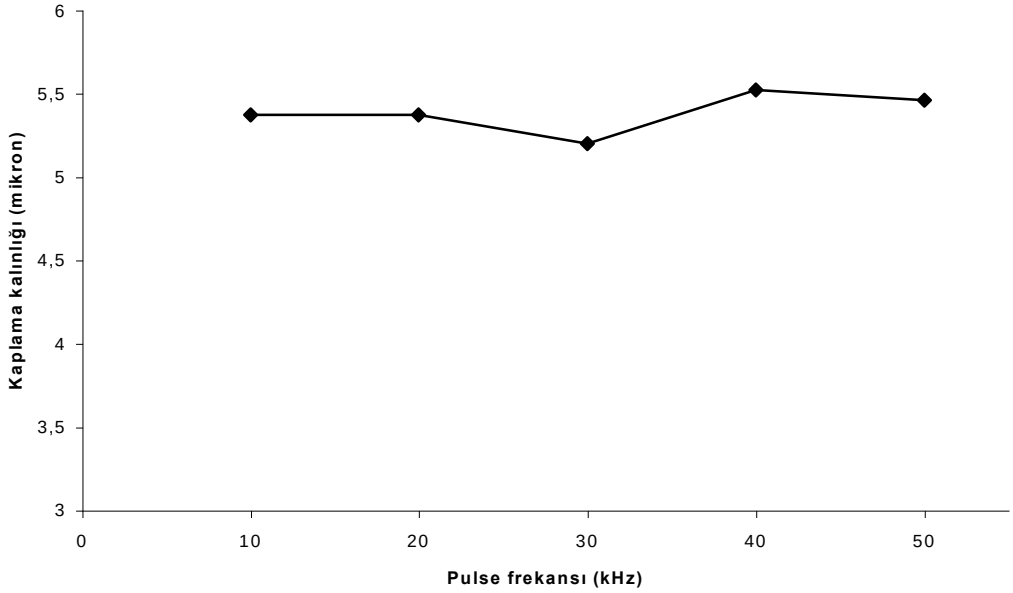
Tablo 9.7: ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin kaplama kalınlıkları.

Numune No.	Bias voltajı (-volt)	Pulse frekansı (kHz)	Pozitif voltaj (volt)	Kaplama kalınlığı (μm)
N-7	100 d.c.	50	-	4,42
N-4	200 d.c.	50	-	4,35
N-8	400 d.c.	50	-	3,17
N-9	100 üp	50	-	4,96
N-10	200 üp	50	-	4,98
N-11	400 üp	50	-	4,20
N-12	100 abp	50	+15	5,29
N-13	200 abp	50	+15	5,46
N-14	400 abp	50	+15	4,97
N-15	200 abp	10	+15	5,37
N-16	200 abp	20	+15	5,37
N-17	200 abp	30	+15	5,20
N-18	200 abp	40	+15	5,52
N-19	200 abp	50	+30	5,35
N-20	200 abp	50	+45	4,36

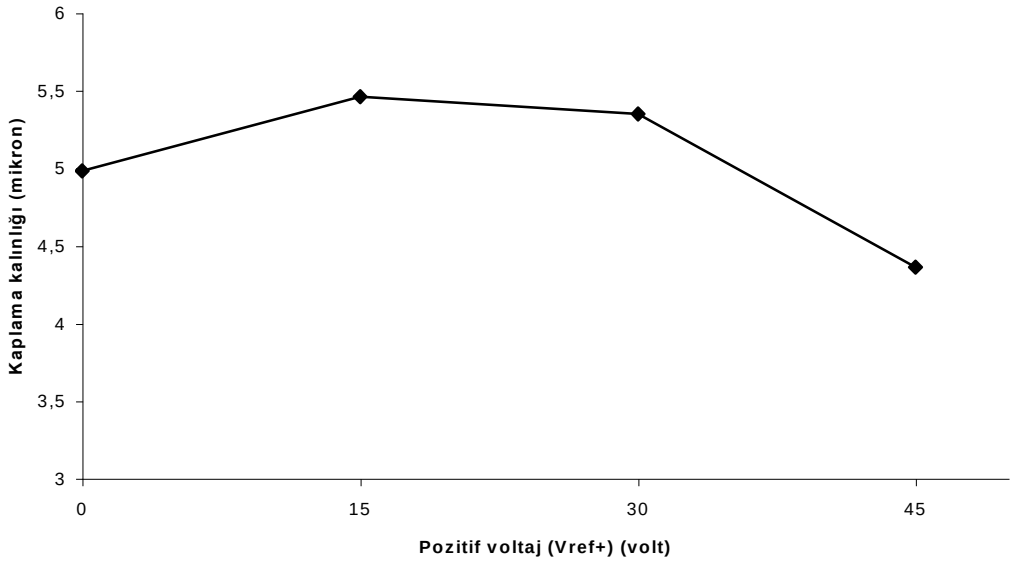
Kaplama kalınlık ölçümlerinin değerlendirilmesiyle elde edilen sonuçlar, çeşitli bias modları, bias voltaj değerleri, pulse frekansları ve pozitif voltaj değerlerine bağlı olarak grafikler halinde Şekil 9.28 - 9.30'da gösterilmiştir.



Şekil 9.28: Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı kaplama kalınlığının değişimi.



Şekil 9.29: -200 volt asimetrik pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı kaplama kalınlığının değişimi.



Şekil 9.30: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı kaplama kalınlığının değişimi.

Şekil 9.28 incelendiğinde, en düşük kaplama kalınlıklarının d.c. bias voltajıyla yapılan kaplamalarda elde edildiği görülmektedir. Pulse bias modlarında ise kaplama kalınlıkları artmaktadır. En yüksek kaplama kalınlığı değerlerine, asimetrik bipolar pulse bias modunda yapılan kaplamalarda ulaşılmıştır. Asimetrik bipolar pulse bias voltajlarıyla üretilen kaplamaların kalınlıklarının, d.c. bias voltajlarıyla üretilenlerden %20-25 daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ünipolar pulse bias voltajlarıyla üretilen kaplamaların da kalınlıkları, d.c. bias voltajlarıyla üretilenlerden %12-15 daha yüksektir. Bu artışın, pulse bias modlarında kaplama işlemi sırasında azot iyonizasyonunun artmasına ve yüksek plazma enerjisi sebebiyle ZrN oluşumunun kolaylaşmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

Her bias modu kendi içinde değerlendirildiğinde, bias voltajının artmasıyla kaplama kalınlığında -200 volta kadar fazla bir değişim olmadığı, daha yüksek bias voltajlarında ise kaplama kalınlığının azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebinin, yüksek bias voltajlarında meydana gelen atom sıçramaları sonucu kaplama tabakasının bir yandan oluşurken, bir yandan yüzeyden atomların sıçratılarak uzaklaştırılmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Sıçratma etkisinin en az olduğu asimetrik bipolar pulse bias modunda, voltaja bağlı bu azalmanın en az seviyede olması da, bu savın doğruluğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

Şekil 9.29'da, -200 volt asimetrik pulse bias voltajında üretilen kaplamaların kalınlığına pulse frekansının etkisi görülmektedir. Bu diyagrama göre, pulse frekansının kaplama kalınlığı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı söylenebilir.

Şekil 9.30'da -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı kaplama kalınlığının değişimi gösterilmiştir. +30 voltun üzerindeki pozitif voltaj değerlerinde, pozitif voltaj periyodunda kaplama iyonlarının geri itilmesinin etkinlik kazanması sonucu, kaplama kalınlığının azaldığı düşünülmektedir.

Kaplama kalınlığı ölçümlerinin Calotest izleri EK-D'de sunulmuştur.

9.7 Kimyasal Bileşim Analizleri

EDS cihazı ile taramalı elektron mikroskobunda yapılan kimyasal bileşim ölçüm sonuçları, Tablo 9.8'de verilmiştir.

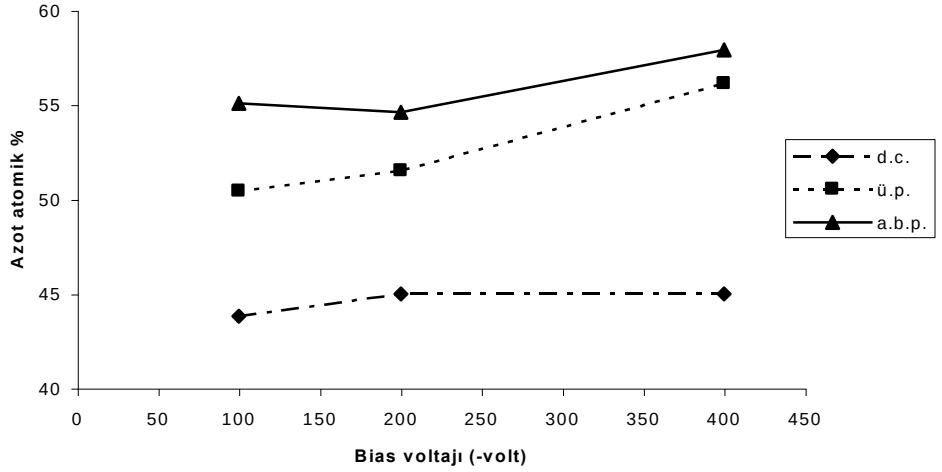
Tablo 9.8: ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin kimyasal bileşimleri.

Numune No.	Bias voltajı (-volt)	Pulse frekansı (kHz)	Pozitif voltaj (volt)	% Zirkonyum (atomik)	% Azot (atomik)
N-7	100 d.c.	50	-	56,20	43,80
N-4	200 d.c.	50	-	55,00	45,00
N-8	400 d.c.	50	-	55,00	45,00
N-9	100 üp	50	-	49,58	50,42
N-10	200 üp	50	-	48,50	51,50
N-11	400 üp	50	-	43,88	56,12
N-12	100 abp	50	+15	44,94	55,06
N-13	200 abp	50	+15	45,40	54,60
N-14	400 abp	50	+15	42,10	57,90
N-15	200 abp	10	+15	49,28	50,72
N-16	200 abp	20	+15	49,71	50,29
N-17	200 abp	30	+15	48,74	51,26
N-18	200 abp	40	+15	45,00	55,00
N-19	200 abp	50	+30	43,88	56,12
N-20	200 abp	50	+45	41,01	58,99

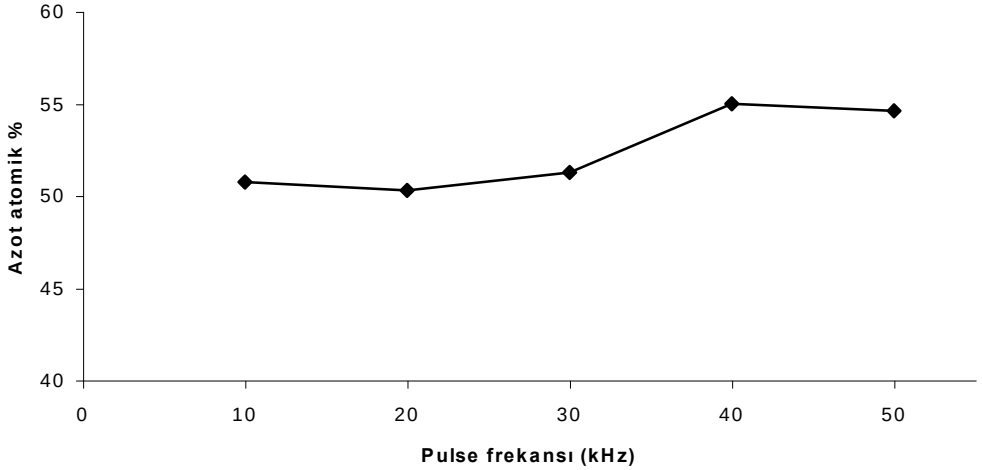
Literatüre göre [64,84], Zr_3N_4 fazına atomik olarak %56'nın üzerinde azot içeren Zirkonyum Nitrür kaplamalarda rastlanmaktadır ($\%N_2$ / %Zr > 1,3). Stokiyometri dışı olan bu yarı kararlı faz yüksek elektriksel yalıtkanlığa sahiptir ve yüksek oranda amorftur. Bu nedenle, yüksek bias voltajlarında ve yüksek pozitif volt değerlerinde bu oranın aşılması, aynı zamanda Bölüm 9.5'te incelendiği gibi kaplama yüzey

direncindeki artışlarla paralel olduğundan, sözkonusu kaplama koşullarında Zr_3N_4 fazının da oluşmaya başladığı düşünülebilir. Bu faz yüksek oranda amorf karaktere sahip olduğundan, karakteristik bir x-ışını difraksiyon pikine sahip değildir. Fazın varlığı ancak yüksek oranda mevcut olduğunda, standart ZrN piklerinin şiddetlerindeki azalmayla karakterize edilebilir. Bu noktaya Bölüm 9.8'de tekrar dönülecektir.

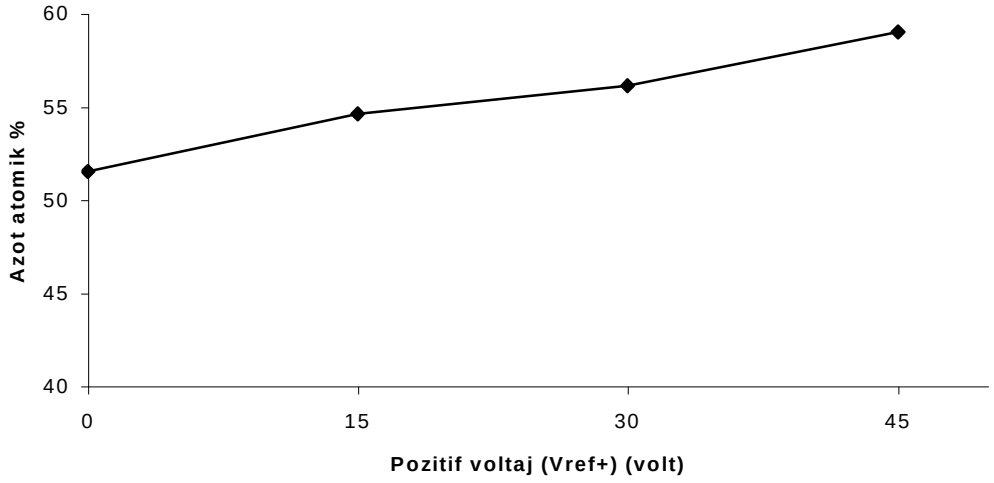
EDS ölçümleriyle elde edilen sonuçlar, çeşitli bias modları, bias voltaj değerleri, pulse frekansları ve pozitif voltaj değerlerine bağlı olarak grafikler halinde Şekil 9.31-9.33'te gösterilmiştir.



Şekil 9.31: Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı olarak kaplama yapısındaki azot yüzdesinin değişimi.



Şekil 9.32: -200 volt asimetrik pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı olarak kaplama yapısındaki azot yüzdesinin değişimi.



Şekil 9.33: -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı olarak kaplama yapısındaki azot yüzdesinin değişimi.

Şekil 9.31 incelendiğinde, en yüksek azot bileşimine sahip olan kaplamaların, asimetrik bipolar pulse bias modunda elde edildiği görülmektedir; ayrıca bias voltaj değerinin artmasıyla, kaplamadaki azot oranı artmaktadır. Bu durum, pulse bias modlarında azot iyonizasyonun arttığını kanıtlamaktadır. Yüksek enerjili bir azot plazmasının oluşumu, kaplama yapısına daha fazla azotun girmesine yol açmaktadır. Bu da, asimetrik bipolar pulse bias modunda, kaplama oluşum reaksiyonlarının daha kolay gerçekleşmesini ve daha yoğun filmlerin oluşumunu açıklamaktadır. Bölüm 6'da incelendiği gibi, uygun stokiyometriye sahip ZrN kaplamalarda atomik azot yüzde oranının %50-55 arasında olması gerekmektedir. Hem ünipolar, hem de asimetrik bipolar pulse bias voltajlarıyla üretilen ZrN kaplamalarda, bu oran aralığı karşılanmaktadır; ancak d.c. bias voltajlarıyla üretilen kaplamalarda azot atomik oranı %45 düzeyinde kalmaktadır. Pulse bias voltajının, film yapısındaki azot miktarını arttırarak, yapısal stokiyometriyi düzenlediği söylenebilir.

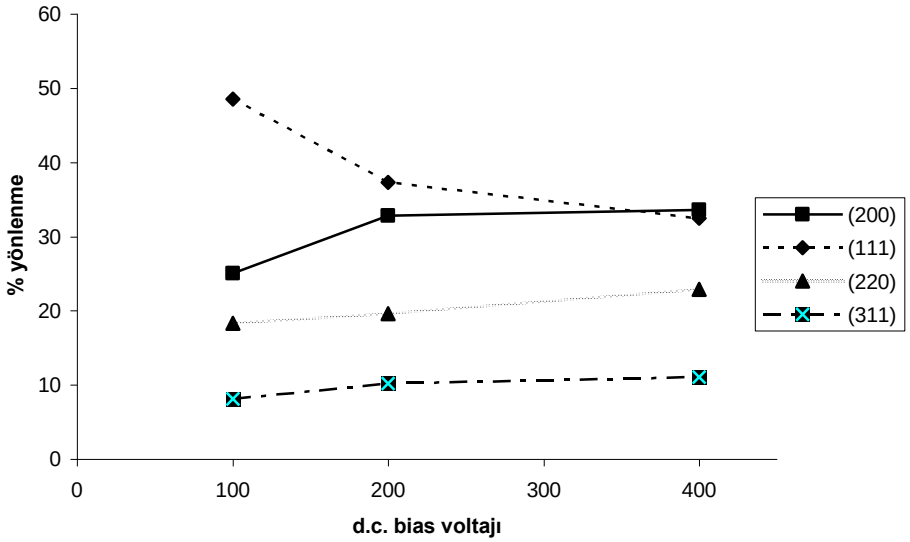
Pulse frekansının artmasının da, azot iyonizasyonunu arttırdığı Şekil 9.32'deki grafikte görülmektedir. Pulse bias voltajının azot iyonizasyonu üzerindeki tesiri özellikle 30 kHz'in üzerindeki frekanslarda etkinlik kazanmaktadır.

Pozitif voltaj değerinin artmasıyla da azot iyonizasyonunun arttığı Şekil 9.33'teki grafikte görülmektedir. Ancak +30 volt ve üzeri pozitif voltajlarda elde edilen azot bileşimleri %56'yı geçtiği ve istenmeyen kararsız Zr_3N_4 fazının oluşumuna yol açabileceği için, yüksek pozitif voltaj değerleri riskli olarak kabul edilebilir.

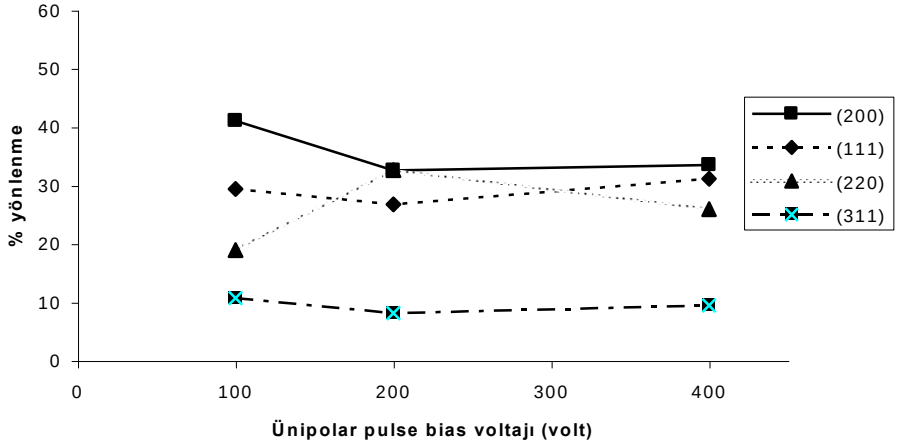
9.8 XRD Analiz Sonuçları

Deney numunelerinin XRD paternleri EK-E'de sunulmuştur.

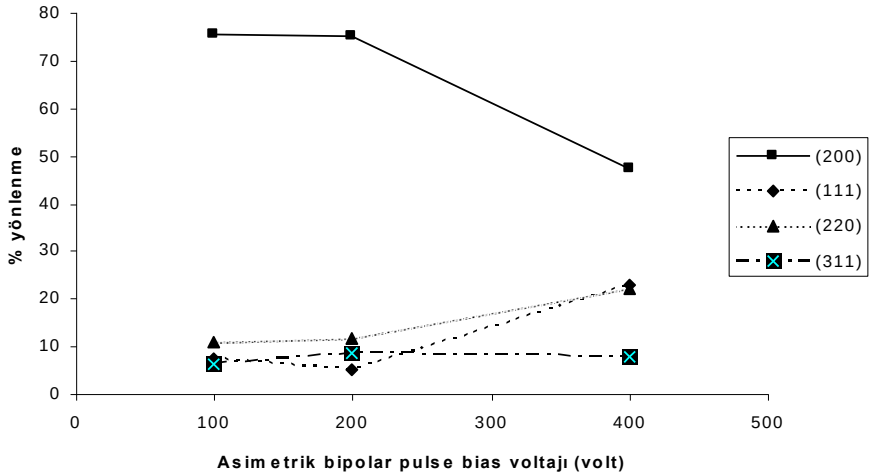
XRD analizleri sonucu elde edilen, büyüme yönlenme düzlemlerinin yüzde değişimleri, çeşitli bias modları, bias voltaj değerleri, pulse frekansları ve pozitif voltaj değerlerine bağlı olarak grafikler halinde Şekil 9.34 - 9.38'de gösterilmiştir.



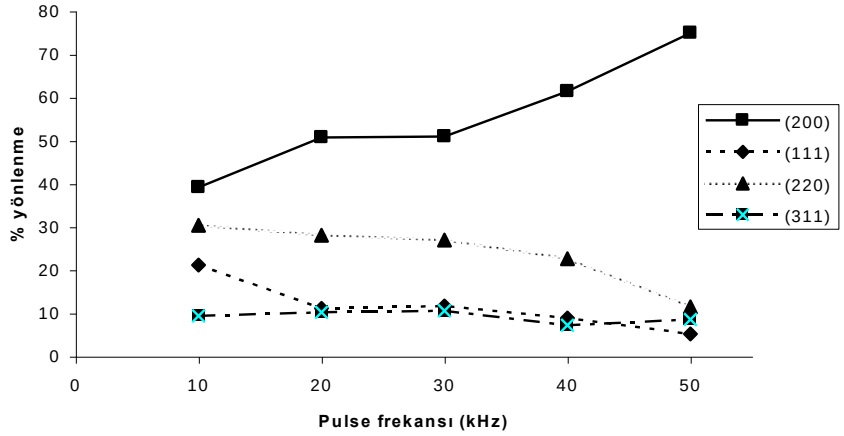
Şekil 9.34: Çeşitli d.c. bias voltajlarında büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi.



Şekil 9.35: Çeşitli ünipolar pulse bias voltajlarında büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi.



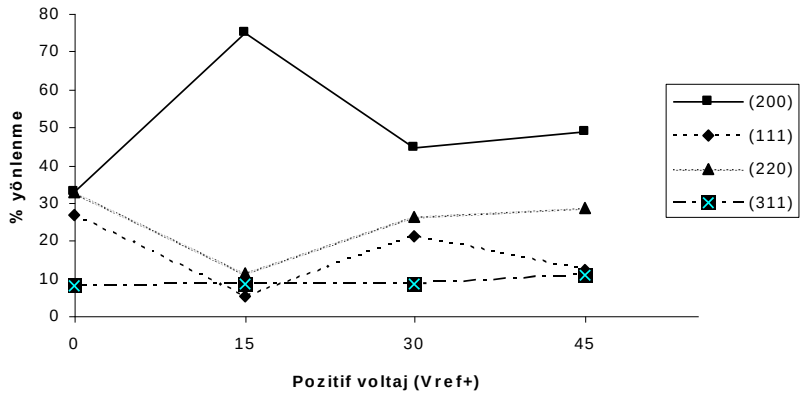
Şekil 9.36: Çeşitli asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi.



Şekil 9.37: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi.

Şekil 9.34'teki grafikte görüldüğü gibi, d.c. bias modunda üretilen kaplamalarda baskın büyüme düzlemi (111)'dir. Özellikle düşük bias voltajlarında (111) düzlemi tamamen baskın iken, bias voltajının artmasıyla (200) düzleminin de etkinliği artmaktadır.

Şekil 9.35'te görüldüğü gibi, ünipolar pulse bias modunda üretilen kaplamalar karışık yönlenme sergilemektedir. Genel olarak, d.c. bias moduyla kıyaslandığında, ünipolar pulse bias modunda üretilen kaplamalarda (111) düzleminin şiddetinin azaldığı ve (200) ve (220) düzlemlerindeki büyümelerin etkinliğinin arttığı görülmektedir.



Şekil 9.38: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaja (Vref+) bağlı büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi.

Asimetrik bipolar pulse bias modunda üretilen kaplamaların yönlenme düzlemlerinin dağılımı Şekil 9.36'da verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi, bu bias modunda, özellikle düşük ve orta seviyede bias voltajlarında (200) düzlemi çok şiddetlidir. Tanelerin yaklaşık %80'inin (200) düzleminde büyümesi, tek kristal büyümeye yaklaşma anlamına gelmektedir ve tercih edilen bir durumdur. Burada, d.c. bias modunda baskın olan (111) düzleminin etkinliğini tamamen kaybetmesi dikkat çekicidir.

Şekil 9.37 incelendiğinde, (200) düzlemindeki büyüme şiddetinin, pulse frekansına kuvvetle bağlı olduğu görülmektedir. Pulse frekansı arttıkça, (200) düzleminde büyüme eğiliminin arttığı ve tek kristal büyümesine yaklaşıldığı anlaşılmaktadır.

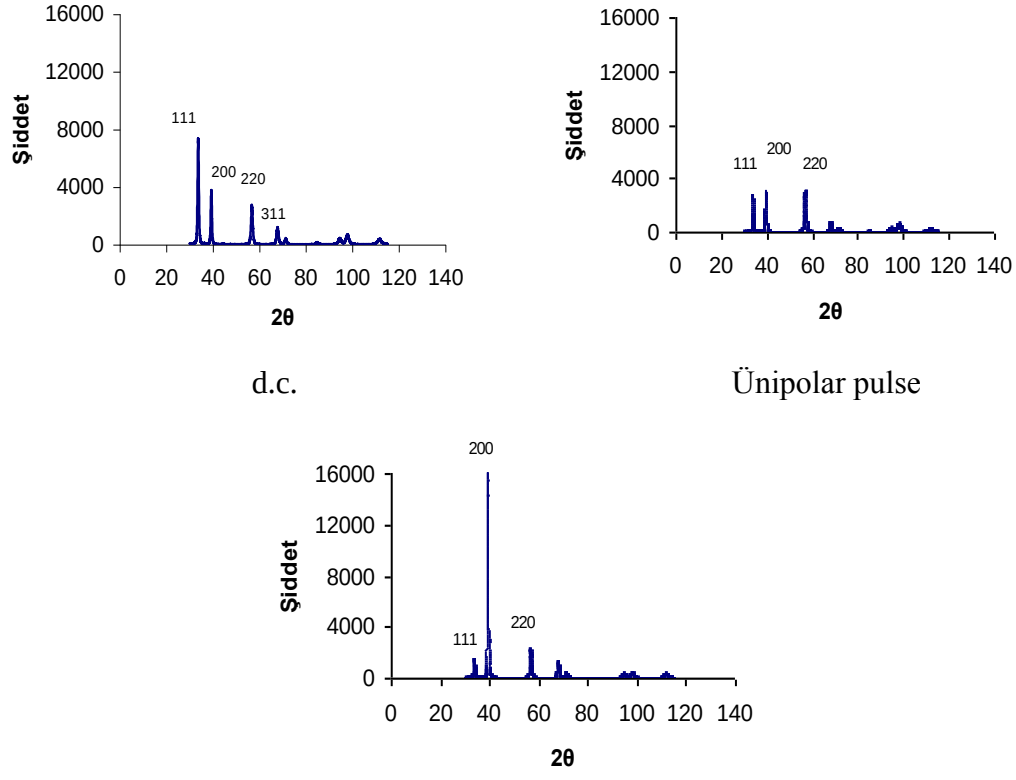
Şekil 9.38'de büyüme yönlenme düzlemlerinin pozitif voltaj değerine bağlı değişimi görülmektedir. En kuvvetli (200) yönlenmesinin +15 volt pozitif voltajda elde edildiği anlaşılmaktadır.

Burada dikkat çekici olan nokta, literatüre göre [31,85,88,92] ZrN gibi NaCl kristal yapısına sahip geçiş element nitrürlerinin kaplanması sırasında, iyon enerjisinin artmasıyla film büyümesinin (200) düzleminde etkinleşmesidir. (200) düzlemi NaCl kristal yapısı için en düşük yüzey enerjisine sahip düzlemdir ve yüksek iyon enerjilerinde oluşum eğilimi artmaktadır. Ayrıca (200) düzlemi NaCl yapısının kayma düzlemleri üzerinde olmadığı için, bu yönde büyüyen tanelerin mukavemeti de yüksektir ve oluşması tercih edilmektedir. Yüksek Vref+ değerlerinde (200) büyümesinin etkinliğinin azalması da, pozitif voltaj periyodunda iyon enerjisinin

azalmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu durumun, pulse bias voltajlarının iyon enerjilerini, iyon momentumlarını, difüzyon, çekirdeklenme ve film büyüme kinetiğini ve kimyasal bağ oluşumlarını olumlu yönde düzenlediğinin bir göstergesi olduğu düşünülmektedir.

Burada bir diğer dikkat çekici husus, EK-E'de sunulan XRD pik şiddetlerinin yüksek bias voltajlarında ve yüksek Vref+ değerlerinde azalmasıdır. Bu durum, Bölüm 9.7'de değinildiği gibi, kaplama yapısındaki azot oranının artması sonucu kararsız ve amorf karaktere sahip Zr_3N_4 fazının oluşma eğiliminin artmasıyla ilişkilendirilebilir.

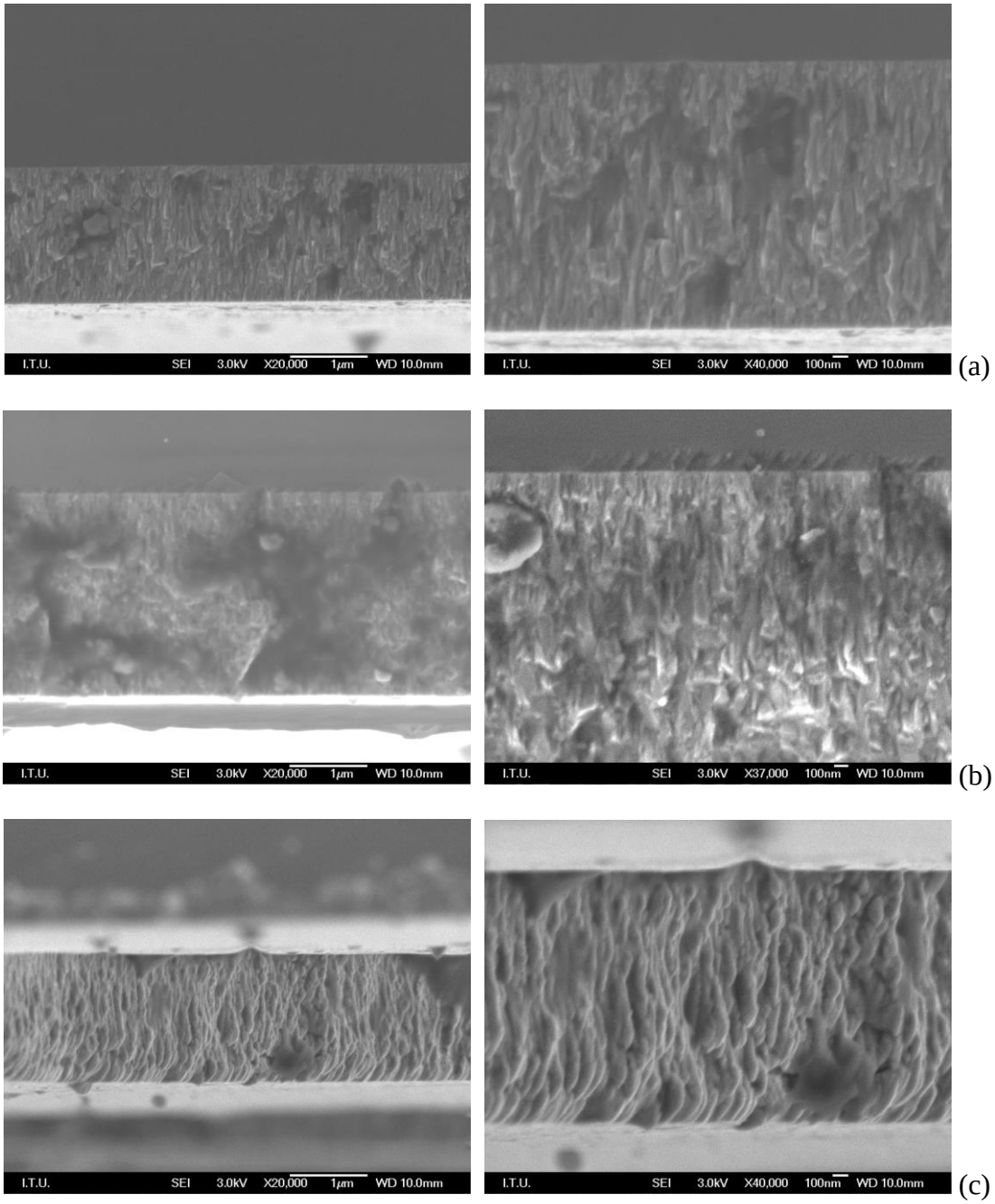
Şekil 9.39'da, -200 volt bias voltajında, sözkonusu üç bias modu için X-ışını difraksiyon pikleri gösterilmiştir.



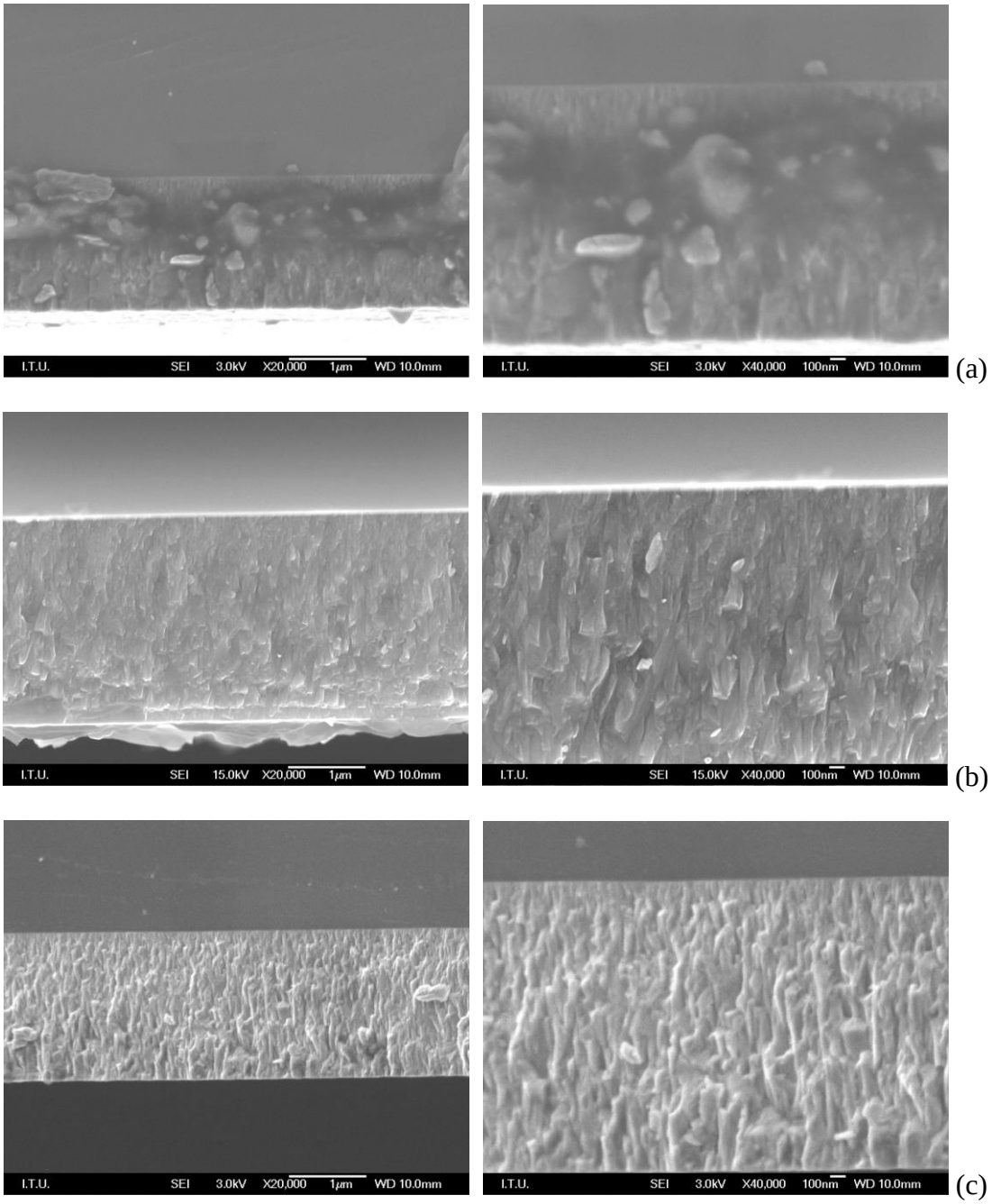
Şekil 9.39: -200 volt bias voltajında d.c., ünipolar ve asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda üretilen x-ışını difraksiyon pikleri (abp ve üp için frekans: 50 kHz, Vref+: +15 V.).

9.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Çeşitli koşullarda ZrN kaplandıktan sonra, kırılarak kesitleri incelenen borosilikon wafer plakaların x20.000 ve x40.000 büyütmelerde SEM kesit görüntüleri Şekil 9.40–9.44'te gösterilmiştir.



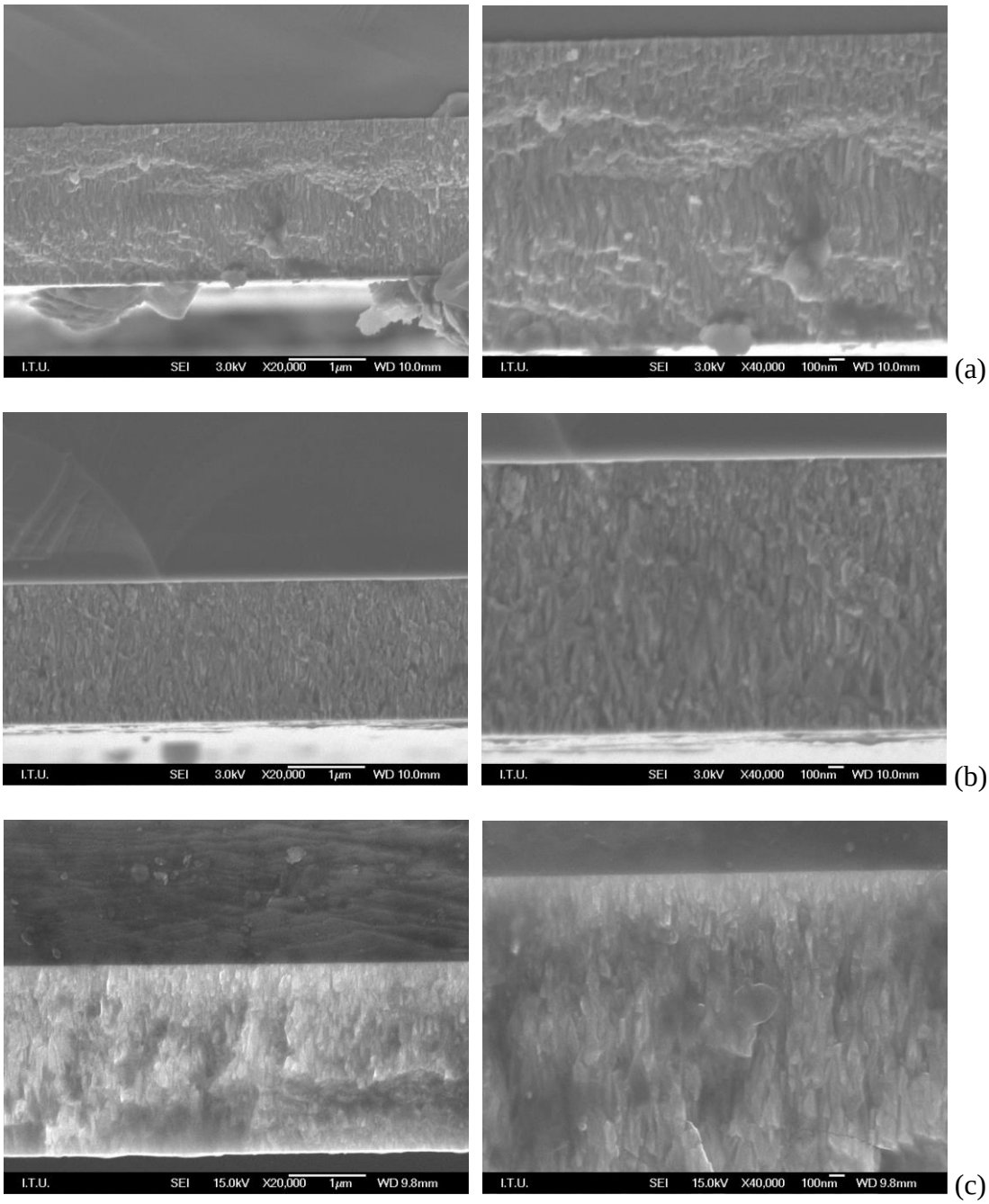
Şekil 9.40: Farklı d.c. bias voltajlarında yapılan kaplamaların x20.000 ve x40.000 büyütmede görünümleri: (a): -100 volt, (b): -200 volt, (c): -400 volt.



Şekil 9.41: Farklı ünipolar pulse bias voltajlarında yapılan kaplamaların x20.000 ve x40.000 büyütmede görünümleri: (a): -100 volt, (b): -200 volt, (c): -400 volt.

Şekil 9.40'taki fotoğraflar incelendiğinde, d.c. bias voltajlarında, kaplama yapısının yüksek oranda boşluk içerdiği görülmektedir. Bu da, Bölüm 9.5'te incelenen yüksek direnç ölçüm sonuçlarını desteklemektedir. Ayrıca fotoğraflarda, d.c. bias modunda bias voltaj değeri arttıkça, yapının zon-1 yapısından, zon-T ve zon-2 yapısına doğru geçiş yaptığı ve bu yapısal düzelmenin sonucunda, bias voltajı arttıkça boşluk miktarının azaldığı görülmektedir.

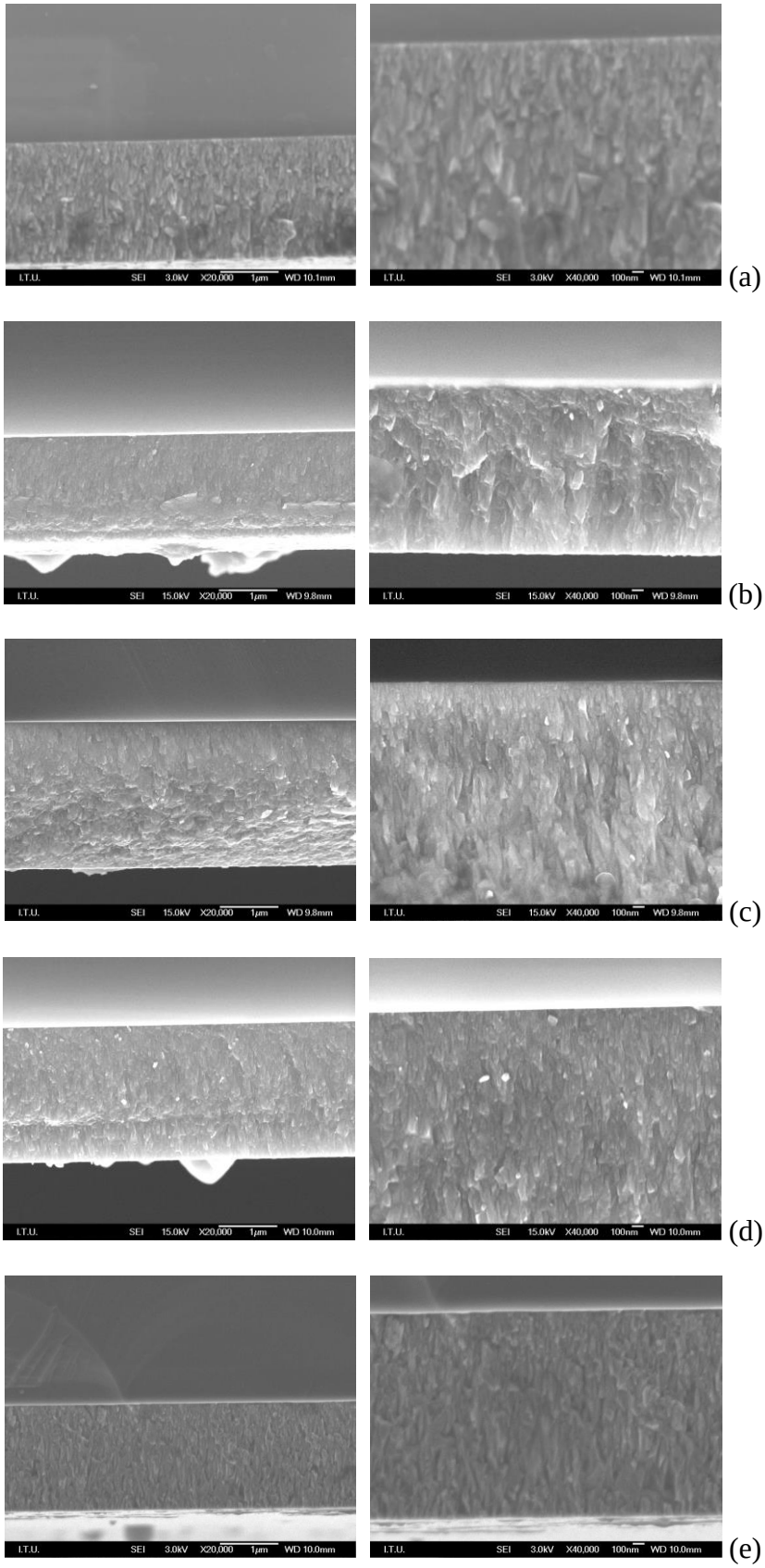
Şekil 9.41'deki fotoğraflar incelendiğinde, ünipolar pulse bias modunda yapılan kaplamaların ince taneli kolonsal zon-T yapısına sahip olduğu net bir biçimde gözlenmektedir. Bu yapısal zon oluşumu özellikle orta ve yüksek bias voltajlarında (-200 ve -400 volt) oldukça belirgindir. Ayrıca d.c. bias modunda üretilen kaplamalara göre, yapıdaki boşluk miktarındaki azalma da göze çarpmaktadır.



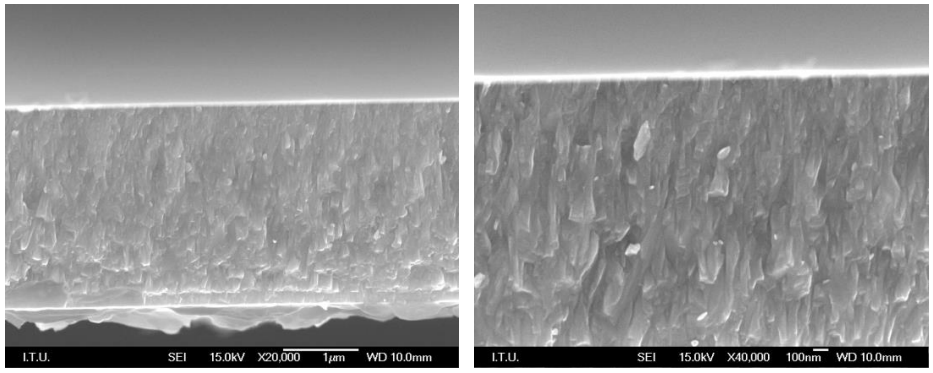
Şekil 9.42: Farklı asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında yapılan kaplamaların x20.000 ve x40.000 büyütmede görünümleri:(a): -100 volt, (b): -200 volt, (c): -400 volt.

Şekil 9.42'deki fotoğraflar incelendiğinde, asimetrik bipolar pulse bias modunda yapılan kaplamaların, diğer bias modlarında yapılanlardan çok daha yoğun olduğu görülmektedir. Yüksek yoğunlukta, ince taneli, kolonsal zon-T ve zon-2 yapıları göze çarpmaktadır. Bu yapıların, arzu edilen ince film yapısı olduğu söylenebilir. Yüksek bias voltaj değerinde (-400 volt), atomik sıçratma mekanizmalarının etkinlik kazanması sonucu, yapıdaki boşluk ve hata miktarında bir artışın meydana geldiği gözlenmektedir. Tüm bias voltaj modları için, bias voltaj değerinin artmasıyla, tane boyutlarının da büyüdüğü göze çarpmaktadır. En iyi özelliklere sahip yapı, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen kaplamada elde edilmiştir. Bu duruma, kaplama işlemi sırasında yüksek iyon enerjisinin ve yüksek iyonlaşma veriminin yol açtığı düşünülmektedir.

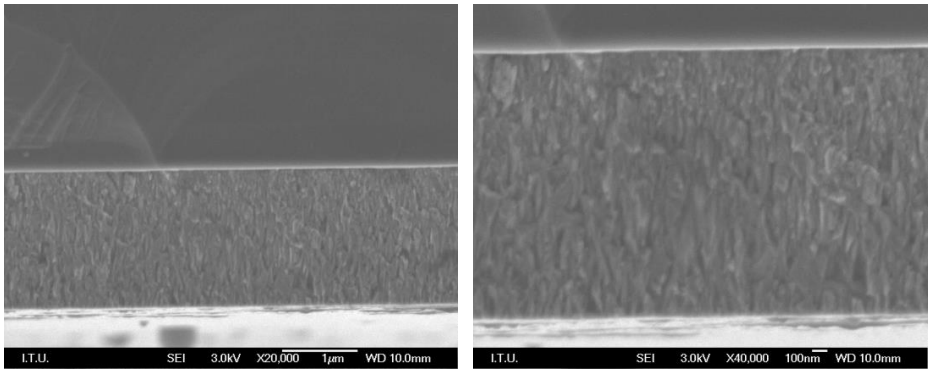
Şekil 9.43'te, -200 volt asimetrik pulse bias voltajında üretilen kaplamaların kesit yapısına pulse frekansının etkisi görülmektedir. Genel olarak, pulse frekansının artmasıyla, kolonsal yapıda belirginleşme ve boşluk miktarında azalma göze çarpmaktadır. Bu durum da iyonlaşma veriminin artmasıyla ilişkilendirilmektedir. Örneğin d.c. bias voltajlarında bile, yüksek oranda atomik sıçratma etkilerine ve hata oluşum mekanizmalarına rağmen, yüksek d.c. bias voltajında (-400 volt), kaplamanın yapısal yoğunluğunda bir artış gözlenmiştir. ZrN gibi yüksek enerjiye ihtiyaç duyulan kaplama işlemlerinde, olumsuz etkilerine rağmen, yüksek iyon enerjisi sağladığı için yüksek bias voltajlarının uygulanmasının faydalı olduğu söylenebilir. Olumsuz etkilerden arındırılmış yüksek iyon enerjilerine ise, orta seviyede pulse bias voltajlarında kaplama işlemi gerçekleştirilerek ulaşılabilmektedir.



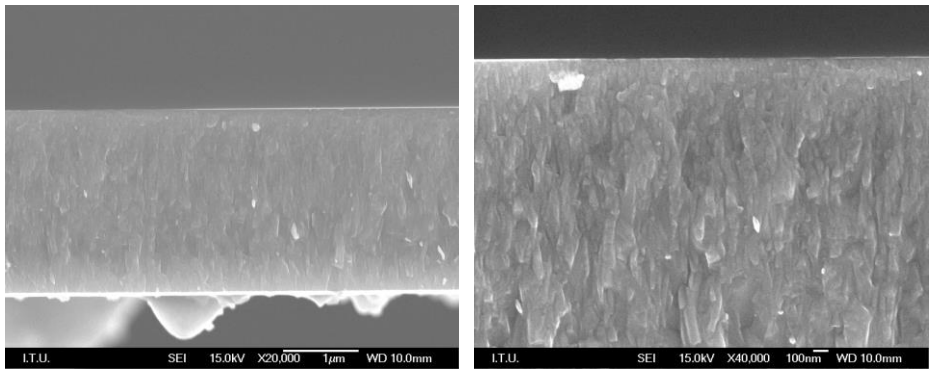
Şekil 9.43: -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve Vref+ = +15 volt pozitif voltaj değişiminde, çeşitli pulse frekanslarında yapılan kaplamaların x20.000 ve x40.000 büyütmede görünümleri: (a): 10 kHz, (b): 20 kHz, (c): 30 kHz, (d): 40 kHz, (e): 50 kHz.



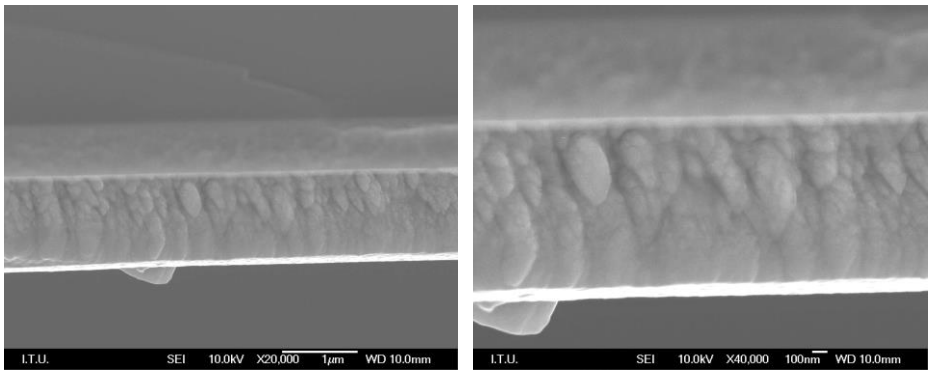
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 9.44: -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj değişim değerlerinde yapılan kaplamaların x20.000 ve x40.000 büyütmede görünümleri: (a): Vref+ = +0 volt (ünipolar mod), (b): Vref+ = +15 volt, (c): Vref+ = +30 volt, (d): Vref+ = +45 volt.

Şekil 9.44 incelendiğinde, düşük seviyede pozitif voltaj değerlerinin boşluk içermeyen kolonsal yapı oluşumunu teşvik ettiği görülmektedir. Uygulanan pozitif voltaj değeri +30 voltun üzerine çıktığında ise, geri sıçrama etkilerinin artmasıyla, kaplama yapısının yoğunluğunda azalma ve boşluk miktarında artış gözlenmiştir. En yoğun yapının +15 volt pozitif voltaj değerinde elde edildiği söylenebilir.

TiN ve CrN kaplamalarda, orta seviyede d.c. bias voltajları yapısal yoğunluğun sağlanması ve adsorpsiyon-difüzyon mekanizmalarının etkinleşmesi için yeterli olurken; zirkonyum gibi titanyumun da, kromun da yaklaşık 2 katı yüksek atom kütlesine sahip ağır bir atom için, çok daha yüksek enerjilere ihtiyaç duyulmaktadır ve bu enerji ancak pulse bias modlarının uygulanmasıyla sağlanabilmektedir.

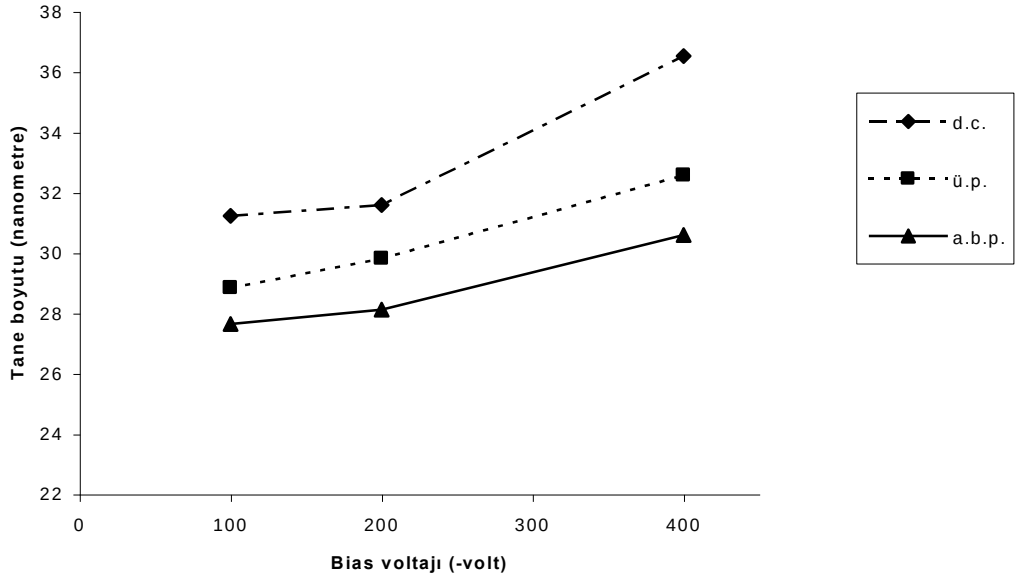
9.10 Tane Boyutu Ölçümleri

DIN 1.3343 yüksek hız çeliği numuneler üzerindeki ZrN kaplamaların tane boyutları, x-ışını difraksiyon verilerinden, her numune için difraksiyon piklerinin oluştuğu 2θ açıları ve bu açılara karşılık gelen FWHM (Full Width Half Maximum) değerleri ölçülerek, (8.1) formülüne göre hesaplanmıştır. FWHM, x-ışınları difraksiyon piklerinin yüksekliğinin orta noktasındaki genişliktir. Tane boyutu (kolonsal tanelerin tane genişlikleri) ölçüm sonuçları Tablo 9.9'da gösterilmiştir. Tane boyutu hesaplamaları yapılırken, her kaplama numunesi için XRD incelemeleri sonucu belirlenen en baskın yönlenme düzlemine karşılık gelen pikler baz alınmıştır.

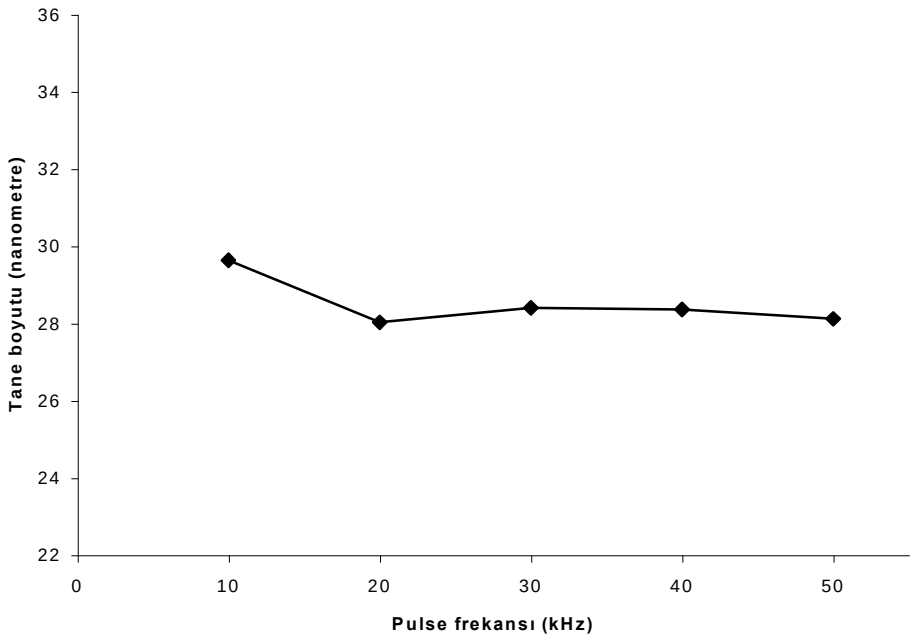
Tablo 9.9: ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin tane boyutları.

Numune No.	Bias voltajı (-volt)	Pulse frekansı (kHz)	Pozitif voltaj (volt)	Tane boyutu (nanometre)
N-7	100 d.c.	50	-	31,23
N-4	200 d.c.	50	-	31,59
N-8	400 d.c.	50	-	36,52
N-9	100 üp	50	-	28,83
N-10	200 üp	50	-	29,80
N-11	400 üp	50	-	32,57
N-12	100 abp	50	+15	27,64
N-13	200 abp	50	+15	28,11
N-14	400 abp	50	+15	30,59
N-15	200 abp	10	+15	29,63
N-16	200 abp	20	+15	28,02
N-17	200 abp	30	+15	28,40
N-18	200 abp	40	+15	28,36
N-19	200 abp	50	+30	29,93
N-20	200 abp	50	+45	31,45

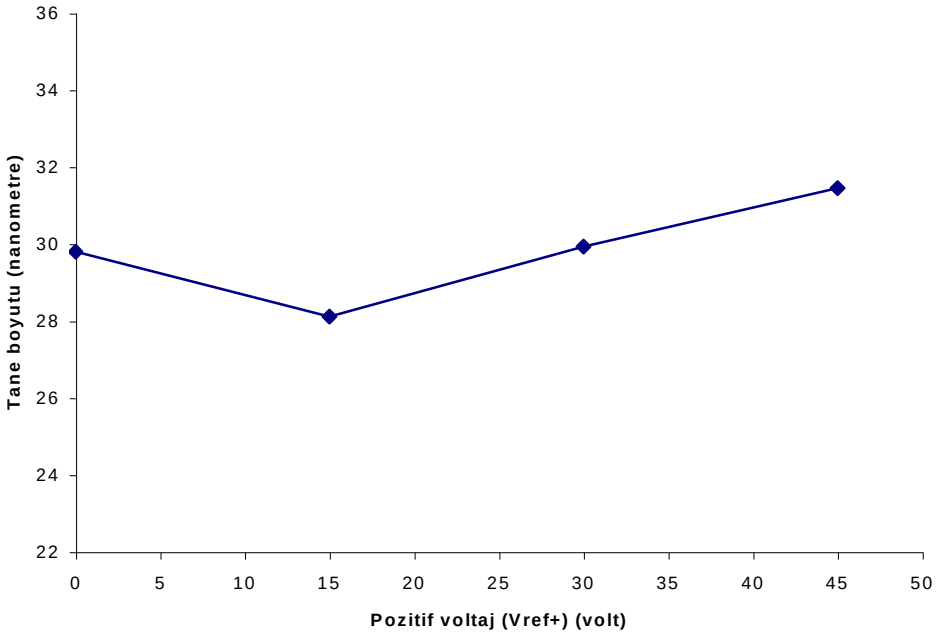
Tüm deneyler için, bias voltaj moduna, bias voltaj değerine, pulse frekansına ve pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı olarak tane boyutlarının değişim grafikleri Şekil 9.45–Şekil 9.47'de verilmiştir.



Şekil 9.45: Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı tane boyutu değişimi.



Şekil 9.46: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı tane boyutunun değişimi.



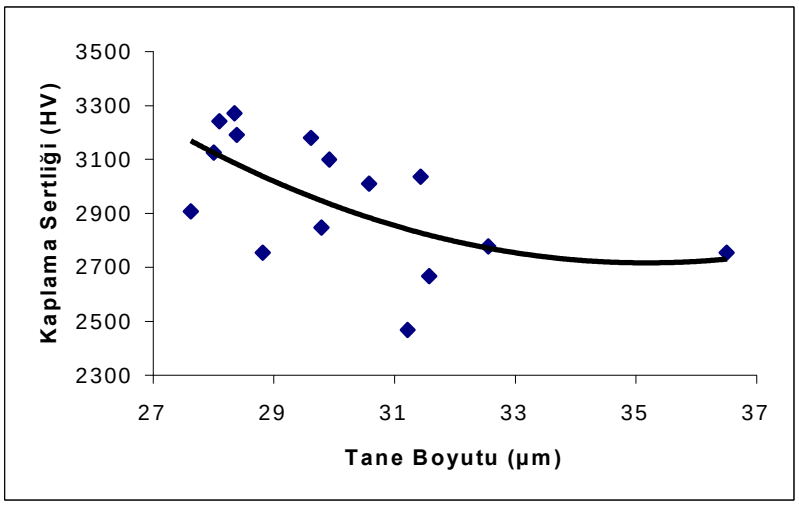
Şekil 9.47: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı tane boyutu değişimi.

Şekil 9.45 - 9.47'deki grafikler incelendiğinde, çok kesin yargılara ulaşmak mümkün gözükmemektedir. Genel olarak, tüm kaplamalarda tane boyutlarının oldukça küçük (27-36 nanometre arası) olduğu görülmektedir. Şekil 9.45'te, pulse bias modlarında üretilen kaplamaların, d.c. bias modunda üretilenlerden daha ince tane boyutuna sahip olduğu görülmekle beraber, aralarındaki fark birkaç nanometreyi geçmemektedir. Burada dikkati çeken bir husus, d.c. bias modunda yüksek bias voltajı (-400 volt) ile üretilen kaplamaların tane boyutları, düşük bias voltajı (-100 volt) ile üretilen kaplamaların tane boyutundan yaklaşık %17 daha büyük iken, ünipolar pulse bias modunda bu oran %13, asimetrik bipolar pulse bias modunda ise %10 bulunmuştur. Yani pulse bias modlarında yüksek bias voltaj değerlerinin tane büyütme etkisi, d.c. bias modundan daha düşük düzeydedir. Bu durum, pulse bias modlarında kaplama işlemi sırasında taban malzemenin daha az ısınmasıyla ve d.c. bias modunda voltaj değerine bağlı enerji artışının çok daha fazla ve daha kontrolsüz olmasıyla açıklanabilir. Yani d.c. bias voltajlarında, kaplama sırasında taban malzemenin kontrolsüz ısınması sonucu tane büyümesi gerçekleşmektedir ve bu da kaplama sertliğini azaltıcı bir etkendir.

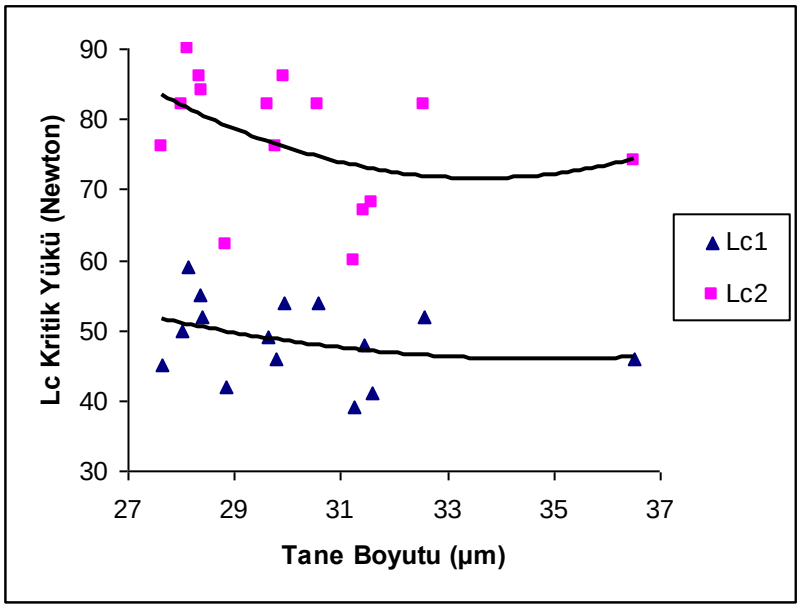
Şekil 9.46 incelendiğinde, pulse frekansının tane boyutunu değiştirici net bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Şekil 9.47 değerlendirildiğinde de, benzer biçimde

Vref+ değerinin tane boyutunu önemli oranda etkilemediği tespit edilmiştir. Ancak yüksek Vref+ değerlerinde tane boyutu artma eğilimine girmiştir. Bu oluşum, SEM fotoğraflarındaki görüntüleri de desteklemektedir. İncelenen pozitif voltaj aralığında en küçük tane boyutu +15 volt Vref+ değerinde yapılan kaplamada elde edilmiştir; fakat bu değer diğer Vref+ değerlerinde yapılan kaplamaların tane boyutlarından çok farklı da değildir. Net bir yargıya varılabilmesi için, Vref+ değerlerinin daha geniş ölçekte incelenmesi gerekmektedir.

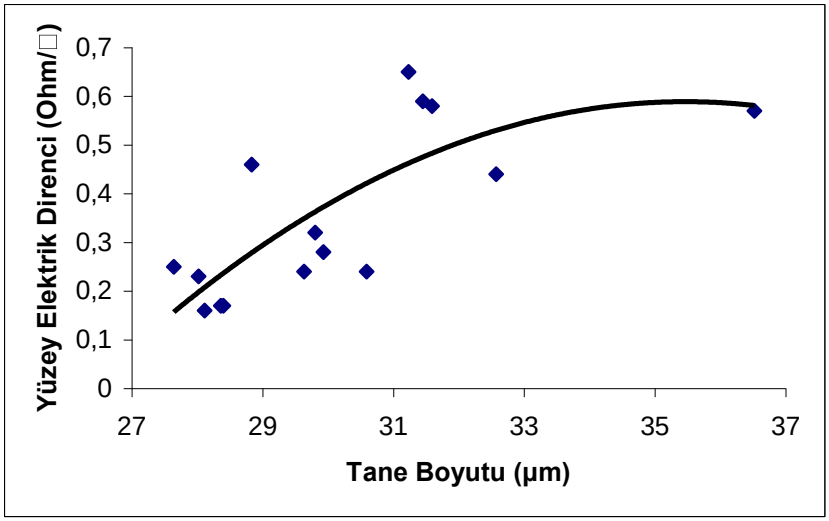
Tane boyutunun kaplamanın mekanik özelliklerine etkisi Şekil 9.48 - 9.50'de grafikler halinde verilmiştir.



Şekil 9.48: Tane boyutunun kaplama sertliğine etkisi.



Şekil 9.49: Tane boyutunun kaplama adhezyonuna (Lc1 ve Lc2) etkisi.



Şekil 9.50: Tane boyutunun yüzey elektrik direncine etkisi.

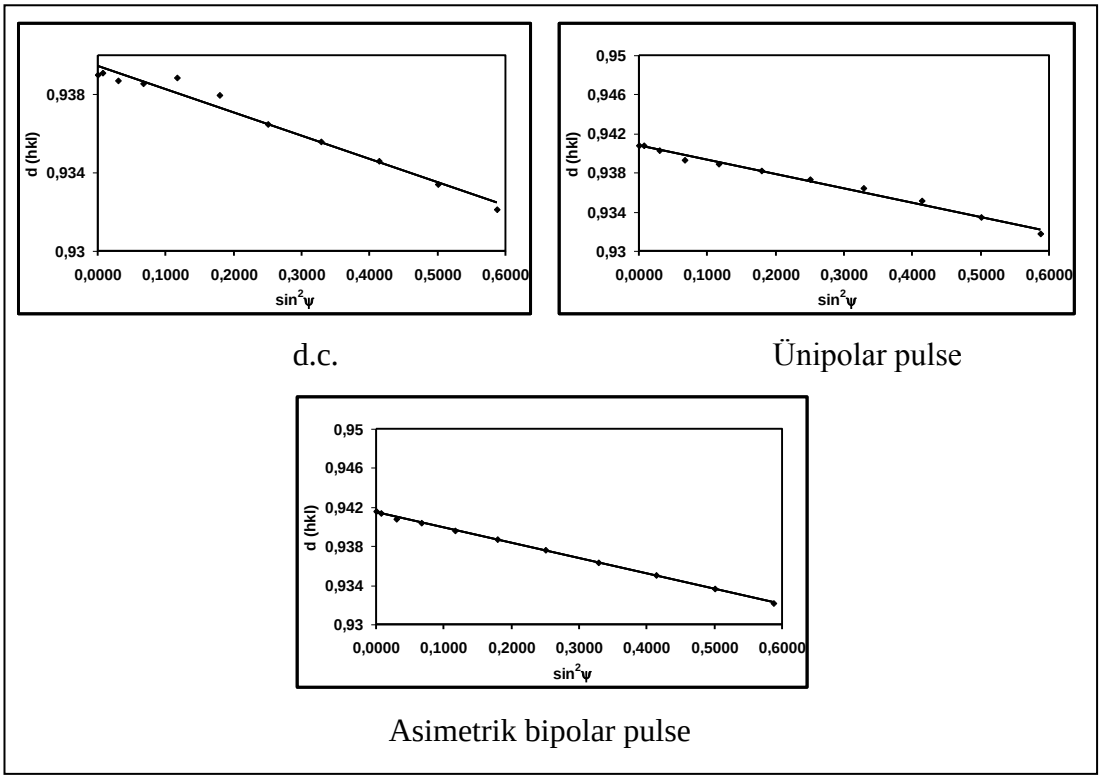
Şekil 9.48 ve 9.49 incelendiğinde, kaplama tane boyutunun artmasıyla kaplama sertliğinde ve Lc1-Lc2 kritik yüklerinde bir azalma eğilimi göze çarpmaktadır. Özellikle tane boyutunun artmasıyla Lc1 ve Lc2 kritik yüklerinde meydana gelen azalma çok belirgin değildir. Bunun sebebinin elde edilen tane boyutu aralığının dar bir aralıkta (27-36 µm) olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu inceleme daha geniş bir tane boyutu aralığında yapılırsa, daha net sonuçlara ulaşılabilecektir. Tane boyutunun artmasıyla kaplama sertliğinin azalması beklenen bir sonuçtur ve (4.1) eşitliğinde verilen Hall-Petch bağıntısıyla uyumludur.

Şekil 9.50 incelendiğinde, tane boyutunun artmasıyla kaplamanın yüzey elektrik direncinin arttığı görülmektedir. Bölüm 8.3.5'te ve Bölüm 9.5'te açıklandığı gibi; yüzey elektrik direncinin artması, yapısal yoğunlaşmanın azalması anlamına gelmektedir. Kaplama tane boyutunun artmasıyla, kaplama yapısındaki boşluk ve hata konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir Bunun sebebi, küçük tanelerin yapısal boşlukları daha kolay doldurmasıdır.

9.11 İç Gerilme Ölçümleri

İç gerilme ölçümleri x-ışını difraksiyon verilerinin değerlendirilmesiyle, $\sin^2\psi$ yöntemi kullanılarak yapılmıştır. İç gerilme analizlerinde, taban malzeme pikleriyle çakışmayan ve 2θ açışı 100°'den büyük olduğu için (111,8°), fazla sayıda ölçüm alınabilen (422) düzleminin difraksiyon piki kullanılmıştır. Bu düzleme ait pikin 2θ açısı kesin olarak belirlendikten sonra, beşer derecelik eğme açılarında 0°-50° arasında numune döndürülerek tarama yapılmıştır. Hesaplamalar -200 volt bias

voltajında, farklı bias modlarında kaplanan üç numune için yapılmıştır. İnceleme sonucunda elde edilen d-sin$^2\psi$ eğrileri Şekil 9.51'de gösterilmiştir.

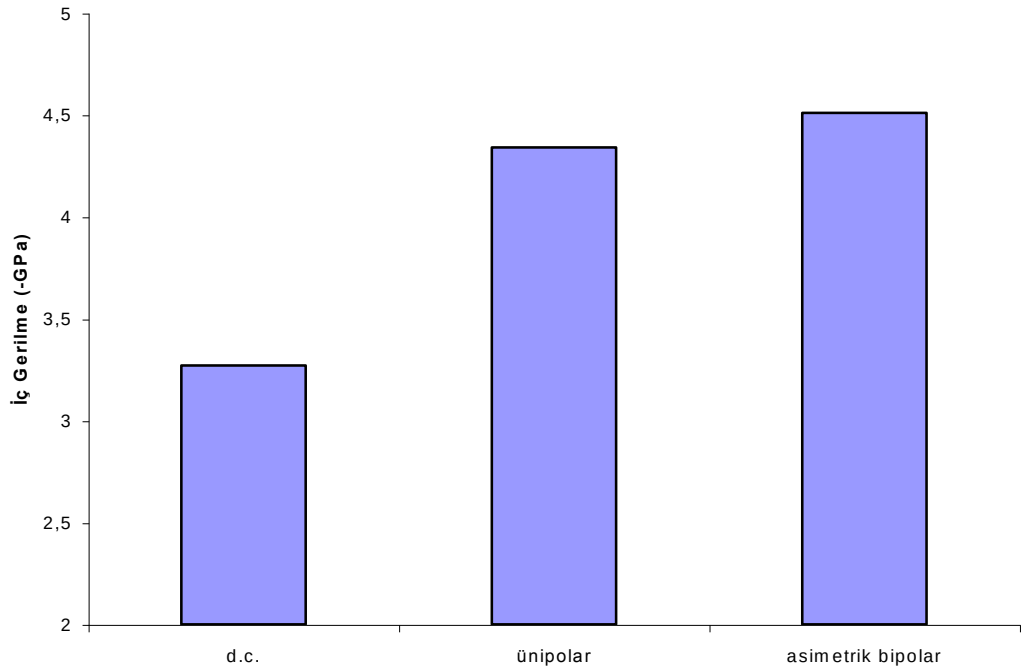


Şekil 9.51: -200 volt bias voltajında, üç farklı bias modunda üretilen kaplamaların d-sin$^2\psi$ eğrileri.

Tüm hesaplamalarda ZrN'in poisson oranı 0,3 alınmıştır. Elde edilen iç gerilme değerleri Tablo 9.10'da verilmiştir. İç gerilmenin bias moduna bağlı değişimi grafik olarak Şekil 9.52'de verilmiştir.

Tablo 9.10: -200 volt bias voltajında üç farklı bias modunda üretilen kaplamaların iç gerilme değerleri.

Numune No.	İç Gerilme (σ_φ) (GPa)
N-4	-3,27 ± 0,61
N-10	-4,34 ± 0,95
N-13	-4,51 ± 0,88



Şekil 9.52: -200 volt bias voltajında, üç farklı bias modunda yapılan kaplamaların iç gerilmeleri.

Tablo 9.10 ve Şekil 9.52 incelendiğinde, her üç kaplamada da iç gerilmenin basma gerilmesi yönünde olduğu görülmektedir. Zaten bias voltajı uygulanarak yapılan kaplamalarda, kaplama işlemi sırasında iyonların taban malzeme yüzeyini darbeleme etkisi sebebiyle, basma iç gerilmelerinin oluştuğu bilinmektedir[17,20,25]. Şekil 9.52'den görüldüğü gibi, pulse bias modlarında yapılan kaplamalarda, d.c. bias modunda yapılan kaplamaya nazaran daha yüksek basma iç gerilmeleri ölçülmüştür. Genel olarak FBB yöntemiyle üretilen ince filmler -10 GPa'ya kadar basma iç gerilmelerini rahatlıkla taşıyabilmektedirler[25]. Belli bir düzeye kadar basma iç gerilmeleri uygulamada faydalıdır; çünkü uygulama sırasında dış etkilerle oluşan hasar verici çekme gerilmelerini dengeleme ve hasar oluşumunu önleme etkisine sahiptirler. Bu konuya Bölüm 4.2'de değinilmiştir. Tek etken olmasa bile, asimetrik bipolar pulse bias modunda üretilen kaplamanın iç gerilme seviyesinin, d.c. bias modunda üretilen numuneden yaklaşık %35 daha yüksek olması, asimetrik bipolar pulse bias modunda kaplama sertlik değerlerinin de daha fazla olmasını açıklayabilir. Bu bulgu, pulse bias modunda üretilen filmlerde, yapısal boşluk ve gözeneklerin azalması ve atomların birbirine yaklaşması sonucu, atomlar arası etkileşimlerin artmasına bağlıdır. Ancak, pulse bias modunda üretilen filmlerin adhezyon mukavemetleri yüksek olduğu için, basma iç gerilmesindeki bu artışın, endüstriyel

kullanım koşullarında dıştan etkiyen çekme kuvvetlerine karşı dayanımı arttıracağı düşünülmektedir.

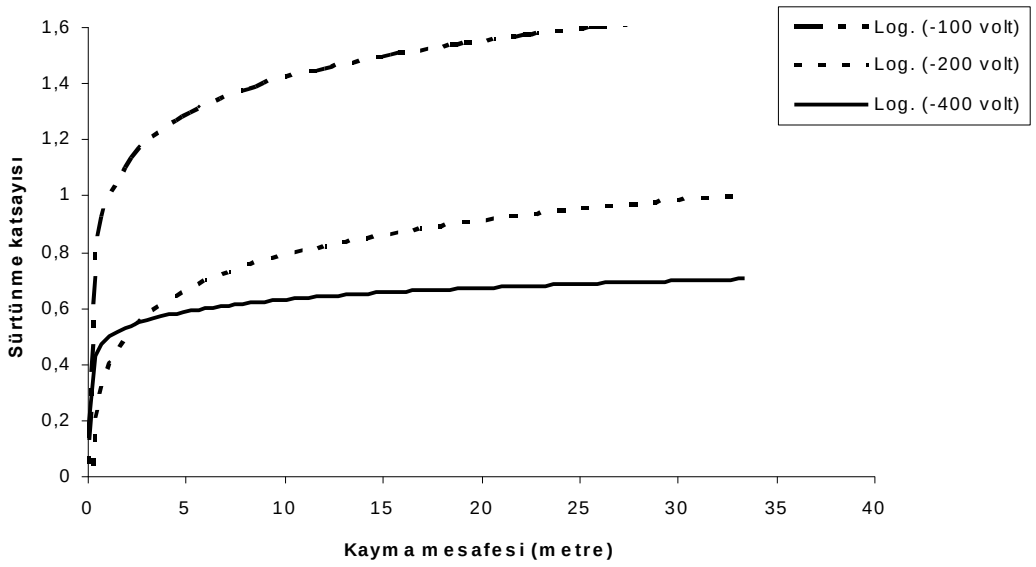
9.12 Sürtünme Katsayısı Ölçümleri

Kaplamalara ait sürtünme katsayısı değerleri, karşılıklı kazımalı aşınma deneyleri sırasında, bir bilgisayar programı vasıtasıyla kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 9.11'de gösterilmiştir.

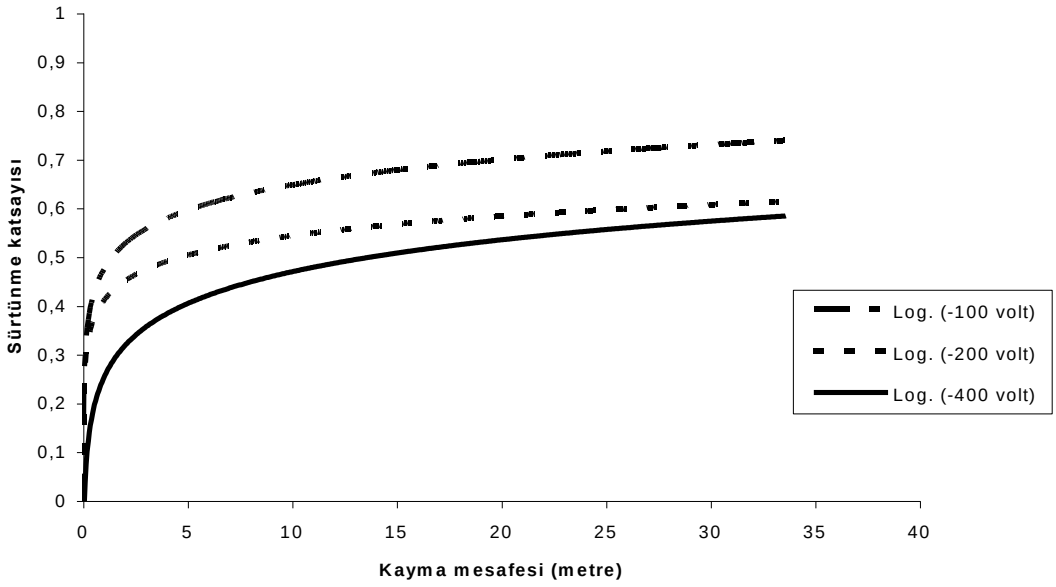
Tablo 9.11: ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin sürtünme katsayıları.

Numune No.	Bias voltajı (-volt)	Pulse frekansı (kHz)	Pozitif voltaj (volt)	Kararlı durum sürtünme katsayısı
N-7	100 d.c.	50	-	1,50
N-4	200 d.c.	50	-	0,85
N-8	400 d.c.	50	-	0,60
N-9	100 üp	50	-	0,73
N-10	200 üp	50	-	0,55
N-11	400 üp	50	-	0,51
N-12	100 abp	50	+15	0,43
N-13	200 abp	50	+15	0,42
N-14	400 abp	50	+15	0,42
N-15	200 abp	10	+15	0,54
N-16	200 abp	20	+15	0,50
N-17	200 abp	30	+15	0,50
N-18	200 abp	40	+15	0,44
N-19	200 abp	50	+30	0,44
N-20	200 abp	50	+45	1,10

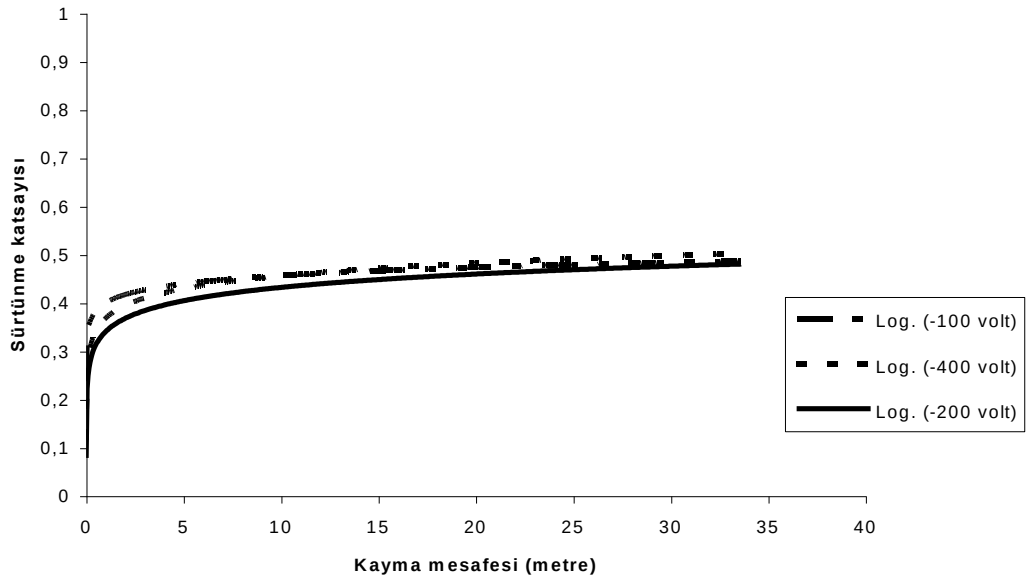
Tüm deneyler için, bias voltaj moduna, bias voltaj değerine, pulse frekansına ve pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı olarak ortalama sürtünme katsayılarının değişim grafikleri Şekil 9.53 – 9.57'de verilmiştir. Kaplamasız taban malzemenin alümina bilyaya karşı sürtünme katsayısı 0,9-1 arasında ölçülmüştür.



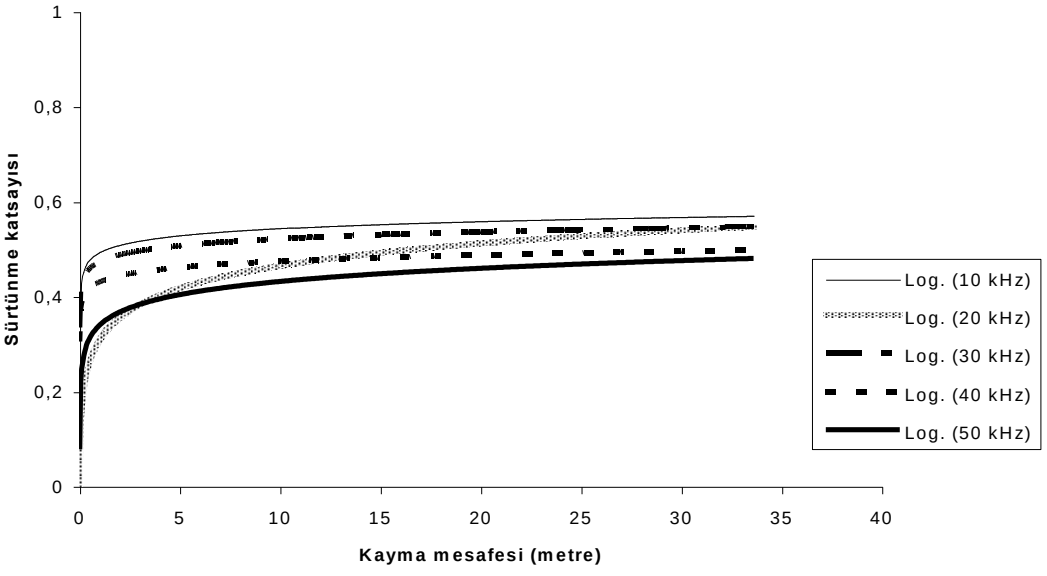
Şekil 9.53: Çeşitli d.c. bias voltajlarında kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi.



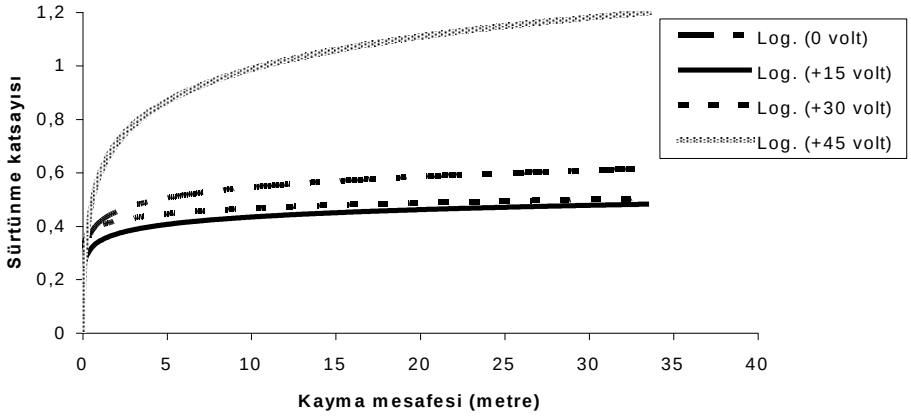
Şekil 9.54: Çeşitli ünipolar pulse bias voltajlarında kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi (frekans 50 kHz).



Şekil 9.55: Çeşitli asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi (frekans: 50 kHz, Vref+: 15 volt).



Şekil 9.56: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj (Vref+) değerinde, çeşitli pulse frekanslarında kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi.

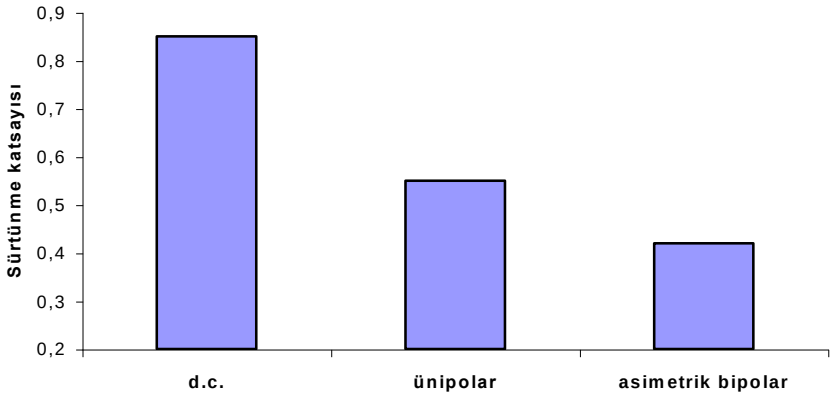


Şekil 9.57: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj (Vref+) değerlerinde kayma mesafesine bağlı sürtünme katsayısı değişimi.

Şekil 9.53-9.57'deki grafikler incelendiğinde, ZrN kaplamaların oldukça değişken sürtünme katsayısı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Özellikle -100 volt d.c. bias voltajında yapılan kaplamanın sürtünme katsayısının 1,5 değerine ulaşması; yani kaplamasız çelik yüzeyinden bile (0,9-1) çok daha yüksek sürtünme katsayısına sahip olması, aşınma deneyi sırasında kaplamanın çatlaması sonucu, aşındırıcı bilya ile kaplama yüzeyi arasına abrazif partiküllerin girerek yüksek sürtünmelere yol açtığını düşündürmektedir. Benzer bir etkiye -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +45 volt Vref+ değerinde yapılan kaplamada da rastlanmıştır. Bu numunenin de sürtünme katsayısı 1,1 değerinin üzerinde ölçülmüştür. Genel olarak bu kaplamaların tokluğunun düşük olduğu kabul edilebilir. Çizik deneylerinde elde edilen sonuçlar da bunu desteklemektedir, çünkü Bölüm 9.4.2'de incelendiği gibi, d.c. bias voltajıyla üretilen kaplamaların ve +45 volt Vref+ değerinde üretilen kaplamanın Lc_1 kritik yükleri, asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen kaplamalardan ortalama 10 Newton, Lc_2 kritik yükleri ise ortalama 20 Newton daha düşüktür.

-200 volt bias voltajında, farklı bias modlarında üretilen kaplamaların sürtünme katsayıları incelendiğinde, d.c. bias modunda üretilen kaplamanın sürtünme katsayısının en yüksek, asimetrik bipolar pulse bias modunda üretilen kaplamanın sürtünme katsayısının ise en düşük olduğu görülmektedir. Kaplama yüzeylerinin pürüzlülük değerleri birbirinden çok farklı olmadığı için, bu farklılığın kaplama tokluğu ve aşınma direnciyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Özellikle asimetrik

bipolar pulse bias modunda üretilen ZrN kaplamaların 0,4-0,45 arası sürtünme katsayısı değerleri, yaklaşık olarak CrN kaplamalarla eşdeğerdir ve elde edilen sonuçlar bu kaplamaların sıvama, derin çekme ve şekillendirme kalıp ve zımbalarında CrN kaplamalara alternatif olarak uygulanabileceğini göstermektedir. Farklı bias modlarında üretilen üç kaplama için sürtünme katsayısı değerleri Şekil 9.58'de verilmiştir.



Şekil 9.58: -200 volt bias voltajında, çeşitli bias modlarında üretilen kaplamaların sürtünme katsayıları.

Şekil 9.56'da, pulse frekansının da sürtünme katsayısı üzerinde etkin bir parametre olduğu görülmektedir. Pulse frekansının artmasıyla, sürtünme katsayısı azalmaktadır. Bu bulgunun da, daha önceki deneylerde elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu; yüksek pulse frekanslarında elde edilen yüksek sertlik, kaplama tokluğu, adhezyon mukavemeti ve kaplama yoğunluğunun, yüksek aşınma dayanımı ve düşük sürtünme katsayılarına yol açtığı anlaşılmaktadır. ZrN kaplamaların önceden beklenen düşük sürtünme katsayısı değerlerine, asimetrik bipolar pulse modunda yapılan kaplamalarda ulaşılmıştır. Bu bağlamda, kaplamanın diğer mekanik özelliklerinin, sürtünme davranışı üzerinde önemli etkiye sahip olduğu söylenebilir.

Tüm numuneler için Kayma Mesafesi – Sürtünme Katsayısı grafikleri EK-F'de sunulmuştur.

9.13 Aşınma Deneyi Sonuçları

Aşınma deneyleri sonunda ölçülen, aşındırıcı bilya üzerindeki aşınma izi çapları ölçülerek ve kaplama üzerinde oluşan aşınma izinin profili alınarak, hem bilya hem de kaplamalı numuneler için (8.5), (8.8) ve (8.9) formülleri yardımıyla aşınma hızları

hesaplanmıştır. Tüm deney numuneleri için, kaplanmış numuneler üzerinde oluşan aşınma izlerinin iki ve üç boyutlu yüzey profilleri EK-G'de, bilyada oluşan aşınma izlerinin optik mikroskop fotoğrafları EK-H'de ve kaplanmış numuneler üzerinde oluşan aşınma izlerinin optik mikroskop fotoğrafları EK-I'da sunulmuştur.

Kaplanmış numunelerin yüzeyindeki aşınma izlerinin mikroskop görüntülerinden ve iz profillerinden hesaplanan aşınma izinin genişliği, aşınma izinin ortalama derinliği ve θ açıları Tablo 9.12'de verilmiştir. Bölüm 8.3.10'da açıklandığı gibi, θ radyan cinsinden aşınma iz parçasının açısıdır.

Tablo 9.12: ZrN kaplı DIN 1.3343 numunelerin aşınma izlerine ait değerler.

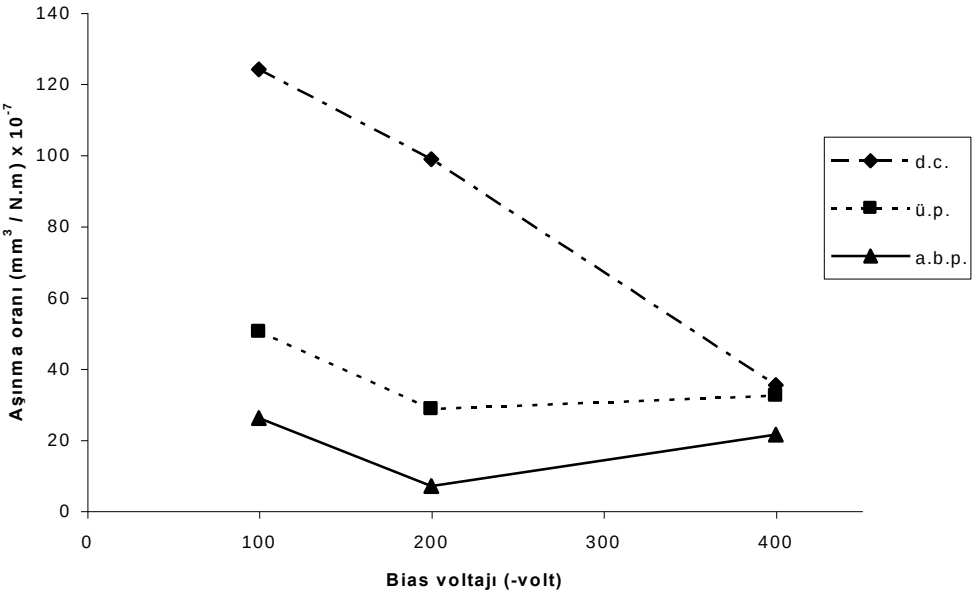
Numune No.	İz genişliği (mm.)	İz derinliği (mm.)
N-7	0,428	3,50
N-4	0,395	3,00
N-8	0,257	1,40
N-9	0,316	2,10
N-10	0,260	1,40
N-11	0,241	1,30
N-12	0,278	1,40
N-13	0,139	0,60
N-14	0,216	1,30
N-15	0,215	1,50
N-16	0,183	1,00
N-17	0,209	1,40
N-18	0,150	1,00
N-19	0,178	1,00
N-20	0,420	3,00

Ölçülen aşınma izi verileri kullanılarak, (8.9) formülü yardımıyla, uygulanan yüke ve kayma mesafesine bağlı aşınma hızları hesaplanmıştır. Aşınma izinin uzunluğu 12 mm., kayma mesafesi 48 metre ve uygulanan normal yük 2 newton olarak sabit tutulmuştur.

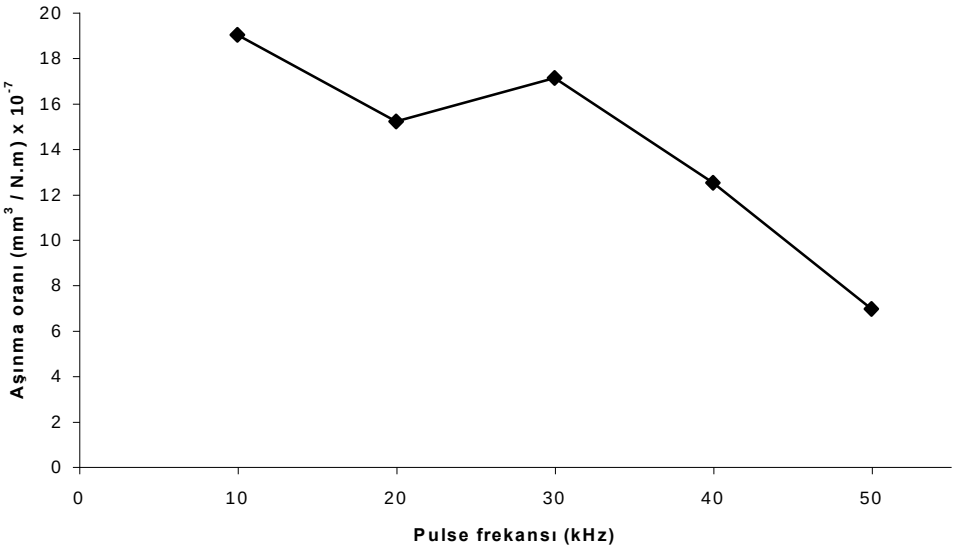
Aşındırıcı bilyanın aşınma hızlarının hesaplanmasında, (8.4), (8.5) ve (8.9) formüllerinden yararlanılmıştır. Tüm kaplamalı numuneler ve aşındırıcı bilyalar için elde edilen aşınma hızları Tablo 9.13'te verilmiştir. Her bir deney için, bias voltaj moduna, bias voltaj değerine, pulse frekansına ve pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı olarak ZrN kaplamaların aşınma hızlarının değişimleri Şekil 9.59 - 9.61'de gösterilmiştir.

Tablo 9.13: ZrN kaplı DIN 1.3343 numuneler ve Al_2O_3 aşındırıcı bilyalar için hesaplanan aşınma hızları.

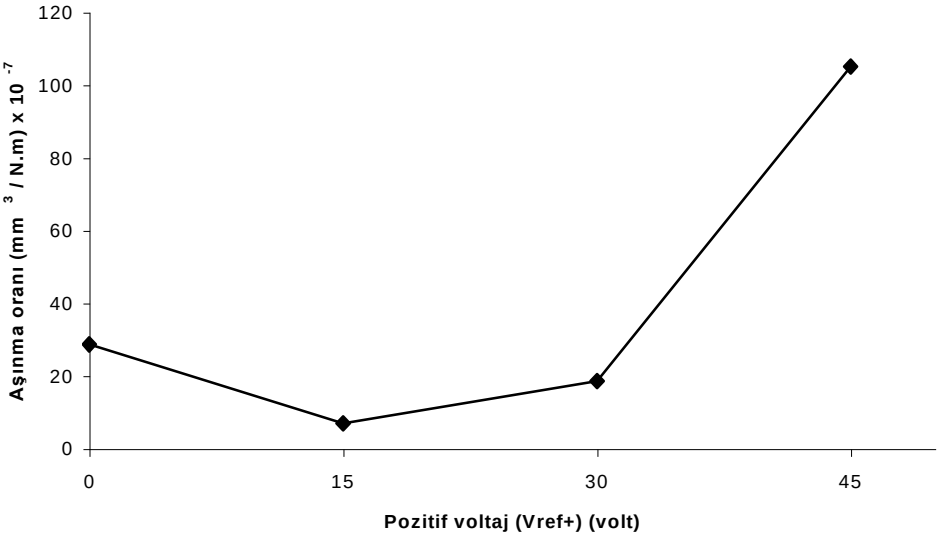
Numune No.	Bias voltajı (-volt)	Pulse frekansı (kHz)	Pozitif voltaj (volt)	Bilya aşınma hızı (mm^3 / N.m) x 10^{-6}	Numune aşınma hızı (mm^3 / N.m) x 10^{-7}
N-7	100 d.c.	50	-	79,5	124
N-4	200 d.c.	50	-	70,6	98,8
N-8	400 d.c.	50	-	28	35,3
N-9	100 üp	50	-	19,7	50,3
N-10	200 üp	50	-	14,3	28,6
N-11	400 üp	50	-	7,8	32,4
N-12	100 abp	50	+15	6,5	26,1
N-13	200 abp	50	+15	1,27	6,94
N-14	400 abp	50	+15	4,97	21,4
N-15	200 abp	10	+15	2,63	19
N-16	200 abp	20	+15	2,35	15,2
N-17	200 abp	30	+15	2,03	17,1
N-18	200 abp	40	+15	1,56	12,5
N-19	200 abp	50	+30	5,9	18,5
N-20	200 abp	50	+45	69,4	105



Şekil 9.59: Çeşitli bias voltaj modlarında, bias voltajına bağlı olarak ZrN kaplı numunelerin aşınma hızlarının değişimi.

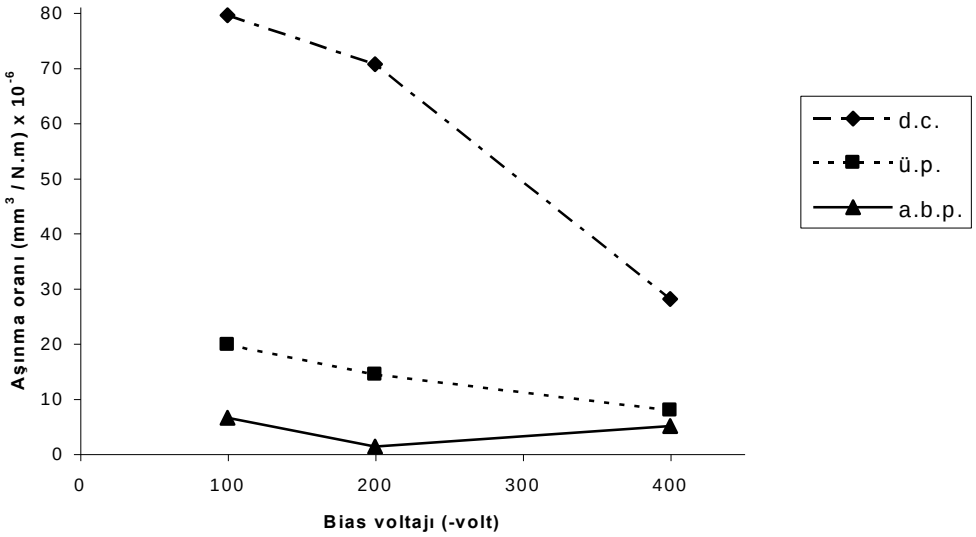


Şekil 9.60: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı aşınma hızlarının değişimi.

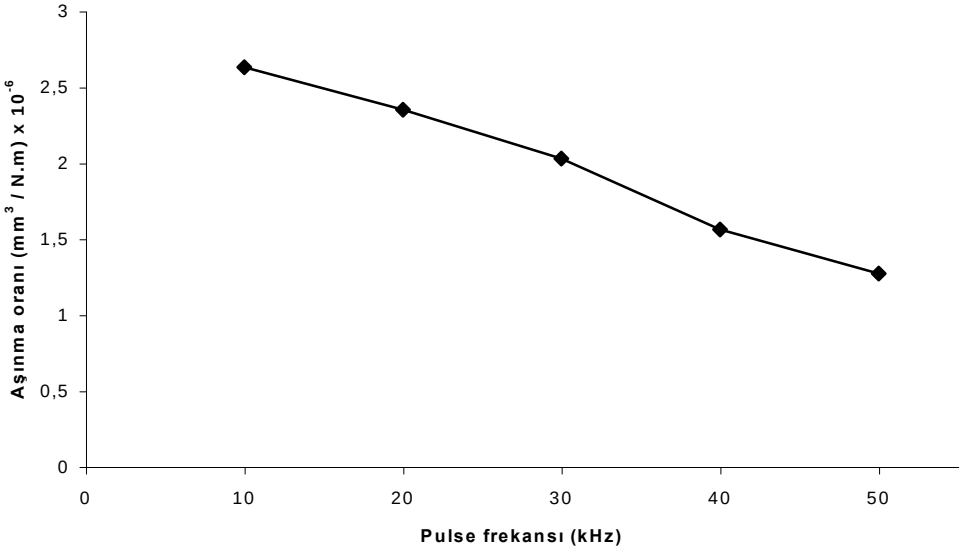


Şekil 9.61: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı aşınma hızlarının değişimi.

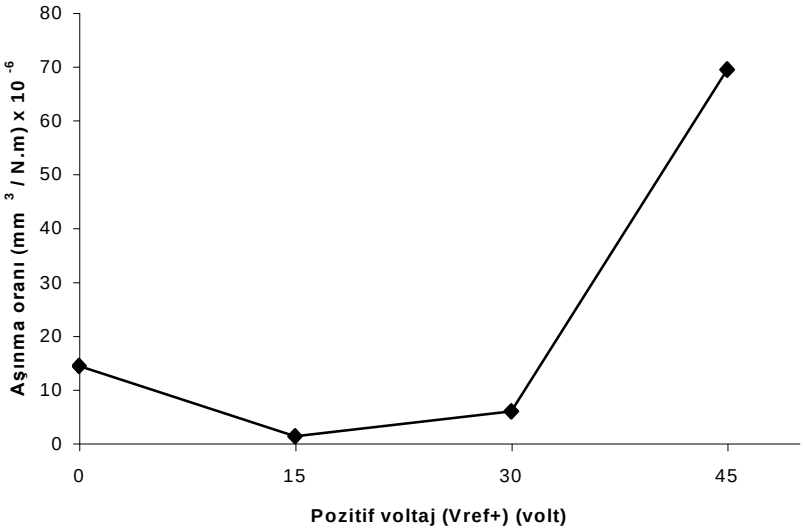
Al_2O_3 bilyalar üzerinde ölçülen aşınma hızlarının bias voltaj moduna, bias voltaj değerine, pulse frekansına ve pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı değişimleri Şekil 9.62 - 9.64'te gösterilmiştir.



Şekil 9.62: Çeşitli bias voltaj modlarında bias voltajına bağlı, Al_2O_3 bilya aşınma hızlarının değişimi.



Şekil 9.63: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde, pulse frekansına bağlı Al_2O_3 bilya aşınma hızlarının değişimi.



Şekil 9.64: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, pozitif voltaj (Vref+) değerine bağlı Al_2O_3 bilya aşınma hızlarının değişimi.

Şekil 9.59-9.64 incelendiğinde, genel olarak tüm koşullarda kaplamalı numunelerin ve aşındırıcı bilyaların aşınma hızlarının doğru orantılı olduğu görülmektedir. Kaplamalı numunede aşınma hızının düşük olduğu koşullarda, bilyalardaki aşınma da düşüktür. Bu durumun, aşınma direnci arttıkça, kaplamalı numune ile aşındırıcı bilya arasındaki temas alanının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 9.59-9.64'teki aşınma hızlarının değişme eğilimi incelendiğinde, hem aşındırıcı bilyada hem de kaplamalı numunede aşınma hızlarındaki değişimler birbirine paraleldir ve grafiklerin aynı karaktere sahip olduğu kabul edilebilir. Ancak genel olarak, bilyalardaki aşınma hızlarının kaplamalı numunelerden 7-10 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir ve bu da kaplamanın yüksek sertliğe ve aşınma direncine sahip olmasından kaynaklanan bir sonuçtur.

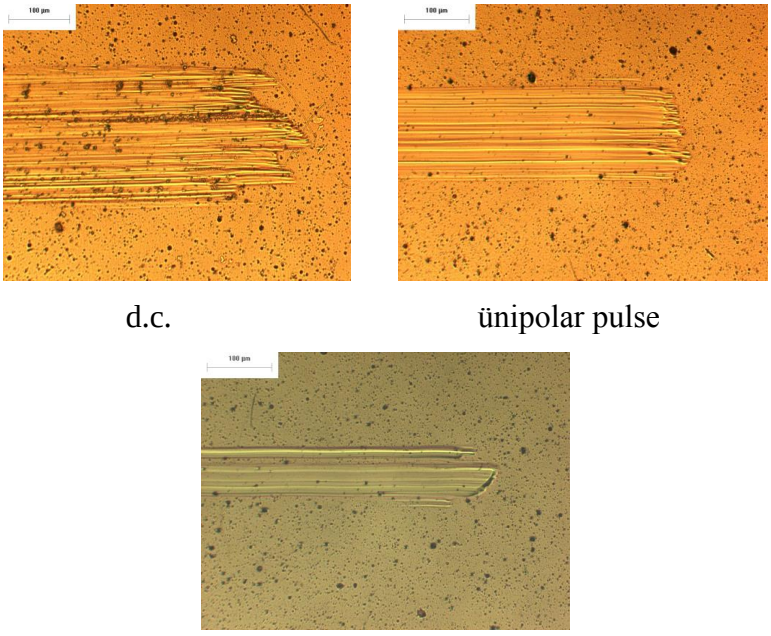
Aşınma hızı diyagramlarında dikkati çeken bir husus, d.c. bias voltaj modunda, bias voltajının artmasıyla aşınma hızında şiddetli azalma meydana gelmesidir. -400 volt gibi yüksek d.c. bias voltajında hem bilyada hem de kaplamalı numunedeki aşınma hızları, pulse bias modunda üretilen kaplamalardaki aşınma hızlarına yaklaşmıştır. Bu durum, yüksek enerji sebebiyle kaplama yapısının düzenlenmesiyle ilişkilendirilebilir ve yukarıdaki bölümlerde incelenen diğer mekanik özelliklerin (sertlik, adhezyon, boşluk oranı vb.) değişimiyle orantılı ve uyumludur. Pulse bias voltaj modlarında, istenen mekanik özellikler için ihtiyaç duyulan yüksek enerji, yüksek bias voltajının olumsuz etkileri olmaksızın elde edilebildiği için, pulse bias

modlarında üretilen kaplamaların aşınma hızları çok daha düşük düzeylerdedir. Özellikle asimetrik bipolar pulse modunda düşük ve orta düzeyde bias voltajlarında üretilen kaplamalarda, d.c. bias modunda üretilen kaplamaların 1/10'u seviyesinde aşınma hızlarına ulaşılmıştır. Yüksek bias voltajlarında ise tüm numuneler birbirine yakın aşınma davranışları sergilemektedirler.

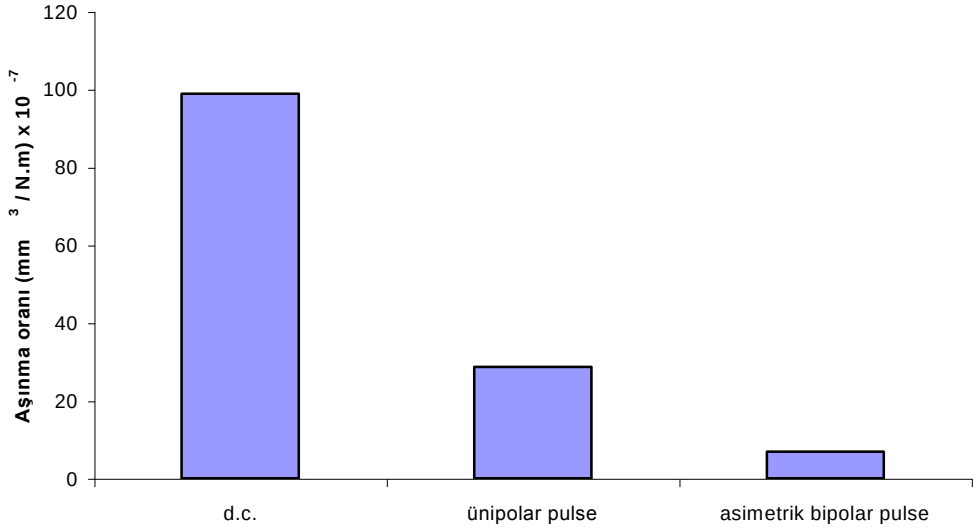
Şekil 9.60 ve Şekil 9.63 incelendiğinde, sonuçlardaki küçük sapmalar ihmal edildiğinde, pulse frekansının artmasıyla aşınma hızının lineer olarak azaldığı görülmektedir. Yüksek pulse frekanslarının aşınma direnci üzerinde önemli etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu bulgu da, önceki bölümlerde incelenen, pulse frekansına bağlı kaplamaların mekanik özelliklerinin değişimiyle uyum içindedir.

Şekil 9.61 ve Şekil 9.64 incelendiğinde, +15 volt ve +30 volt Vref+ değerlerinde üretilen kaplamaların aşınma hızlarının düşük olduğu görülmektedir; keza bu bulgular da önceki bölümlerde incelenen, Vref+ değerine bağlı olarak kaplamaların mekanik özelliklerinin değişimiyle uyumludur.

-200 volt bias voltajında, üç farklı bias modunda üretilen kaplamaların aşınma iz fotoğrafları Şekil 9.65'te verilmiştir. Bu izler kullanılarak hesaplanan aşınma hızlarının üç farklı bias modu için değişimi de Şekil 9.66'da verilmiştir.



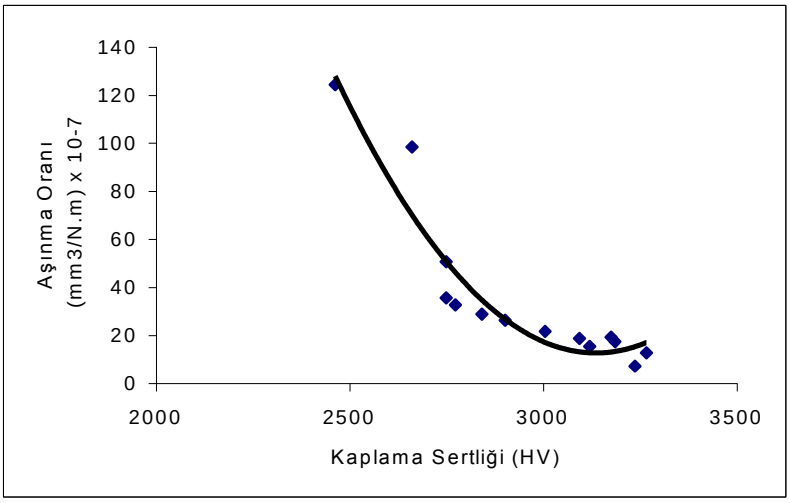
Şekil 9.65: -200 volt bias voltajında, d.c., ünipolar ve asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda üretilen kaplamaların aşınma izlerinin optik mikroskop fotoğrafları. (abp ve üp için frekans 50 kHz, abp için Vref+: +15 volt).



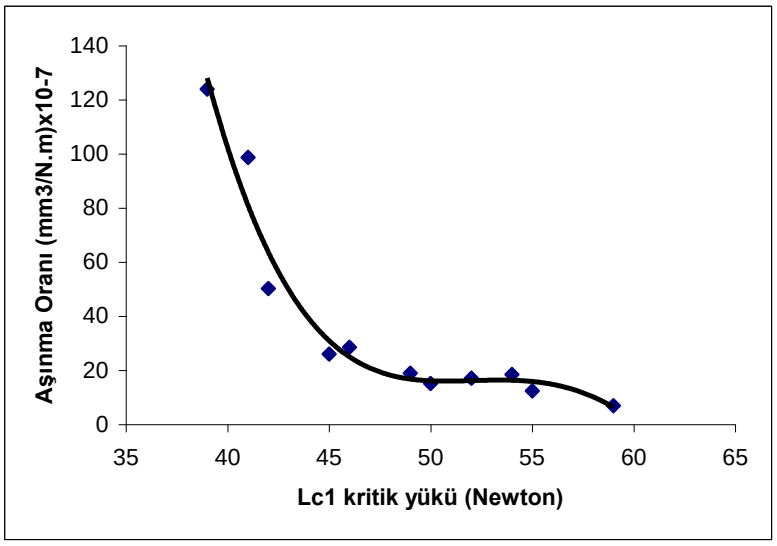
Şekil 9.66: -200 volt bias voltajında çeşitli bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların aşınma hızlarının değişimi.

Şekil 9.65 ve Şekil 9.66'daki fotoğraflardan ve grafikten görüldüğü gibi, en geniş aşınma izi d.c. bias modunda, en dar aşınma izi de asimetrik bipolar pulse bias modunda elde edilmiştir. Buna paralel olarak, d.c. bias modunda elde edilen kaplamanın aşınma hızı da, asimetrik pulse bias modunda yapılan kaplamadan 15 kat, ünipolar pulse modunda yapılan kaplamadan 3 kat daha fazladır. Bu sonucun, pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamaların sertliğinin, adhezyonunun ve tokluğunun çok daha yüksek olmasıyla bağlantılı olduğu düşünülmektedir.

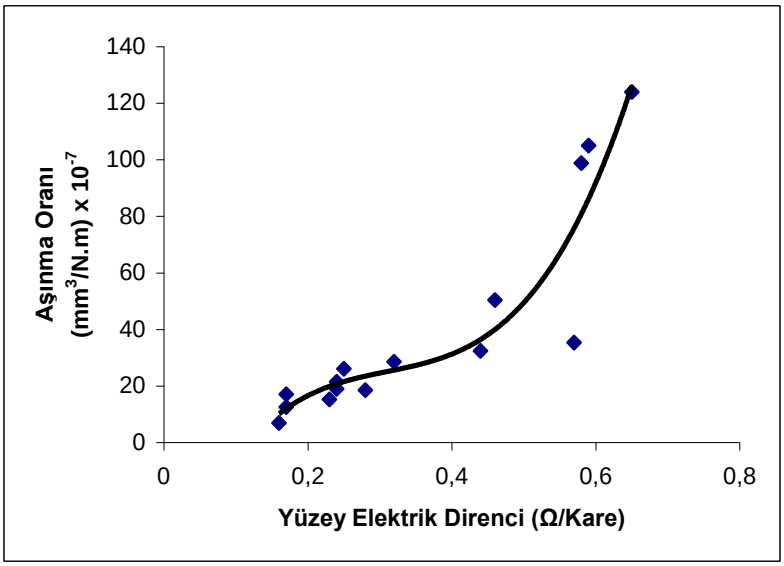
Kaplamalara ait bazı mekanik özelliklerin kaplama aşınma hızına etkisi Şekil 9.67 – 9.70'de grafikler halinde verilmiştir.



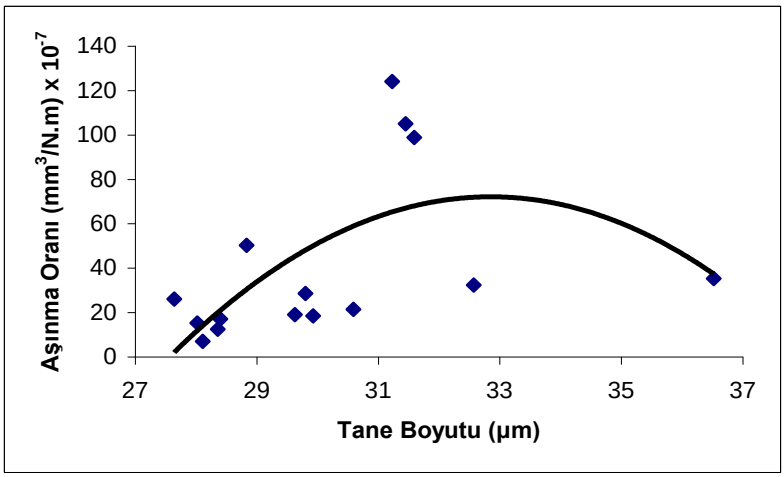
Şekil 9.67: Kaplama sertliğinin kaplama aşınma hızına etkisi.



Şekil 9.68: Kaplama adhezyonunun (Lc1 kritik yükü) kaplama aşınma hızına etkisi.



Şekil 9.69: Kaplama yüzey elektrik direncinin kaplama aşınma hızına etkisi.



Şekil 9.70: Kaplama tane boyutuna bağlı kaplama aşınma hızının değişimi.

Şekil 9.67-9.69 incelendiğinde, kaplamalardaki aşınma hızlarının, kaplamanın mekanik özelliklerine kuvvetle bağımlı olduğu görülmektedir. Kaplamanın sertliğinin, adhezyonunun ve elektrik iletkenliğinin (yoğunluğunun) artmasıyla aşınma hızında süratli bir azalma gözlenmektedir. Daha sert, daha yüksek adhezyon mukavemetine sahip ve daha az yapısal boşluk içeren kaplamaların aşınma aşınma dirençlerinin yüksek olması da beklenen ve tutarlı bir sonuçtur.

Şekil 9.70 incelendiğinde, tane boyutunun artmasıyla aşınma hızında da bir artış eğilimi gözlenmekle beraber, net bir yargıya varmak zordur. Daha kesin sonuçlara ulaşılabilmesi için, değerlendirmenin daha geniş bir tane boyutu aralığında tekrarlanması gereklidir.

9.14 Endüstriyel Performans Deneyleri

Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda, en iyi mekanik özelliklere sahip olduğu tespit edilen, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında, 50 kHz pulse frekansında ve +15 volt pozitif voltaj değerinde üretilen kaplamaların endüstriyel kullanım koşullarındaki performansları bazı sanayi firmalarında kullanılan kesici takımlar ve kalıp parçaları üzerinde test edilmiştir. Endüstriyel uygulama koşullarında, takımların ve kalıp parçalarının aşınması tek bir aşınma mekanizmasına bağlı olmadığı; yani karışık aşınma mekanizmaları etkin olduğu için, yüksek sertliğe, yüksek tokluğa, yüksek adhezyon mukavemetine, düşük yüzey pürüzlülüğüne ve düşük sürtünme katsayısına sahip ZrN filmler, hem adhesif, hem de abrazif aşınmaya karşı yüksek dayanım sergilemişlerdir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

9.14.1 Tusaş TEI Motor San ve Tic. A.Ş.

Uçak motorlarında kullanılan titanyum esaslı alaşımdan mamul parçaların talaşlı imalatında ZrN kaplamalar denenmiştir. Firmada bu amaçla kullanılan ve ABD-Greenleaf firması tarafından üretilen karbür plaketler ve karbür parmak frezeler aşınma ömrü tamamlanana kadar kullanılmamakta, belli sayıda parça işlendikten sonra aşınma olmasa dahi ıskartaya çıkartılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, aynı sayıda parça işleyen ZrN, TiN (titanyum nitrür) ve TiAlN (titanyum alüminyum nitrür) kaplamalı plaketler ve parmak frezelerin yüzeylerindeki aşınma şeritleri incelenmiştir. Çalışmalar sonunda, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ZrN kaplanan takımların yüzeylerindeki aşınma miktarının, TiN ve TiAlN kaplamalı

takımlardan %50 daha az olduğu, çıkan ürünün yüzey kalitesinin de diğer kaplamalardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak -200 d.c. bias voltajında ZrN kaplanan numunelerin en kötü performansı verdiği, hem aşınma miktarının fazla hem de çıkan ürünün yüzey kalitesinin düşük olduğu belirlenmiştir.

9.14.2 Kent Gıda San. ve Tic. A.Ş.

Firma, şeker hamuru kesmekte kullanılan makaslarda şiddetli şeker yapışması ve aşınma sorunu yaşamaktadır. Yapılan çalışmada DIN 1.2379 malzemeden mamul makasların yüzeyine ZrN kaplandığında, CrN (krom nitrür) kaplamaya kıyasla 3 kat daha yüksek aşınma ömrüne ulaşılmıştır. Kaplamasız makaslar 3 gün, CrN kaplı makaslar 15 gün kullanılabilirken, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla yapılan ZrN kaplamalar aşınma olmaksızın 45-55 gün arası kullanılmışlardır.

9.14.3 İka Kalıp Ltd. Şti.

Firmada kullanılan DIN 1.2379 çelikten mamul, paslanmaz çelik boru kalibre zımbalarının yüzeylerinde, kullanım sırasında kısa sürede adhesif ve abrazif karma karakterde şiddetli aşınmalar meydana gelmektedir. Kaplamasız ancak 2000 defa şekillendirme yapabilen zımbalar, CrN kaplandığında 5000-6000 parça işleyebilmiştir. Bu miktara ulaşıldığında CrN kaplamalı zımbalarda şiddetli abrazif aşınmalar başlamaktadır. Yapılan çalışmada bu zımbalar -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla kaplanmış ve dayanım ömürleri 22.000 parçaya yükselmiştir. Bu ömür artışının, ZrN kaplamanın, yüksek adhesif ve abrazif aşınma dayanımına (yüksek sertlik ve düşük sürtünme katsayısı) aynı anda sahip olmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

9.14.4 Üçyıldız Silah San. ve Tic. A.Ş.

Firmanın zamak işlemede kullandığı raybalar, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla ZrN kaplanmıştır. Sonuçta TiN kaplamaya kıyasla 2-3 kat arası ömür artışları sağlanmıştır.

9.14.5 Oyak-Renault Otomobil Fab. A.Ş.

Firmada vites dişlisi üretiminde kullanılan ASP-23 malzemeden mamul dişli çakılarında benzer çalışmalar yapılmıştır. ZrN kaplı çakılar iki bileme periyodu

arasında, TiN kaplamalı çakılardan ortalama 1,5-2 kat fazla sayıda parça işlemişlerdir.

9.14.6 Revizyon Makina San. ve Tic. Ltd. Şti.

Firmada kullanılan polipropilen plastik malzeme kesme kalıplarında benzer çalışma yapılmıştır. Asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda ZrN kaplanan kalıplar, CrN kaplamalı kalıplardan en az 2 kat daha fazla sayıda parça işlemişlerdir. Ancak d.c. bias modunda yapılan ZrN kaplamalar, CrN kaplamalı kalıplardan %30 daha az sayıda parça işlemiştir.

9.14.7 Böhler Sert Maden A.Ş.

Alüminyum işleyen sert metal plaketlerde, firmanın genel olarak karşılaştığı hızlı aşınma sorunlarının çözümü için, plaket yüzeyleri asimetrik bipolar pulse bias modunda ZrN kaplanmıştır. Çalışmalar halen devam etmektedir.

9.14.8 Döktaş Dökümcülük San. ve Tic. A.Ş.

Firmada yüksek basınç alüminyum enjeksiyonunda kullanılan DIN 1.2344 çelikten mamül itici pimlere, CrN kaplamaya alternatif olarak asimetrik bipolar pulse bias modunda ZrN kaplamalar yapılmıştır. Denemeler devam etmektedir.

9.14.9 Samet Kalıp A.Ş.

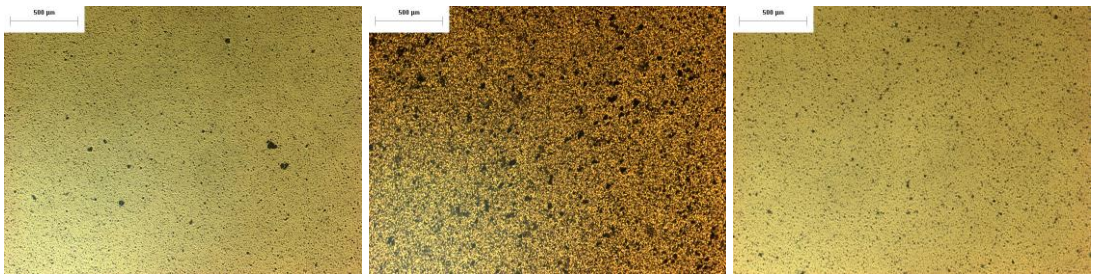
Firmada kullanılan menteşe kesme ve sıvama kalıplarına benzer bir çalışma yapılmıştır. Denemeler devam etmektedir.

9.15 TiN, CrN ve ZrN Kaplamaların Bazı Temel Mekanik Özelliklerinin Ve Aşınma Davranışlarının Karşılaştırılması

9.15.1 Yüzey Yapısı

TiN, CrN ve ZrN kaplama yüzeylerine ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 9.71'de verilmiştir. TiN ve CrN kaplamalar, DIN 1.3343 yüksek hız çeliği numune üzerine, azot gazı kısmi basıncı haricinde ZrN ile aynı kaplama parametreleriyle biriktirilmişlerdir. Kaplama sıcaklığı 250-350 ºC aralığında tutulmuştur. Bias voltajı -200 volt d.c., ark akımı 55 Amper, kaplama süresi 45 dakika ve azot akışı 80-90 sccm'dir. Azot gazı kısmi TiN için 4 mtorr, CrN için 6 mtorr standart değerlerde tutulmuştur. Yüksek ergime sıcaklığı ve düşük buhar basıncı sebebiyle, Şekil 9.71'de

görüldüğü gibi ZrN kaplama yapısındaki dropletlerin sayı ve boyutları, diğer kaplamalardan daha düşük düzeydedir.



CrN TiN ZrN

Şekil 9.71: TiN, CrN ve ZrN kaplamaların optik mikroskop yüzey görünümleri.

Bilindiği gibi, düşük yüzey pürüzlülüğü, yüzeyin sürtünme özelliklerini iyileştirmektedir. Özellikle TiN kaplama yapısında görülen büyük boyutlu dropletler, yüzey pürüzlülüğünü arttırarak, yüzeyin sürtünme özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. ZrN kaplama yüzeyinde ise dropletler çok az ve küçük boyuttadır. Bu sebeple, sürtünme özelliklerinin önem kazandığı, adhesif aşınmaya maruz kalan uygulamalarda ZrN kaplamalar avantaja sahiptir. Reciprocating aşınma deneylerinde, ZrN ve CrN kaplamaların sürtünme katsayısının Al_2O_3 bilyaya karşı 0,4-0,45 arasında değiştiği, TiN kaplamaların ise sürtünme katsayısının 0,6-0,65 olduğu belirlenmiştir.

9.15.2 Kaplama Sertliği

Fischer HP100 mikrosertlik cihazı ile 25 mN maksimum yükle, 0,5 saniye süreli 120 adımda yapılan sertlik ölçümleri sonucu, TiN, CrN ve ZrN kaplamalar için elde edilen sertlik değerleri Tablo 9.13'te verilmiştir.

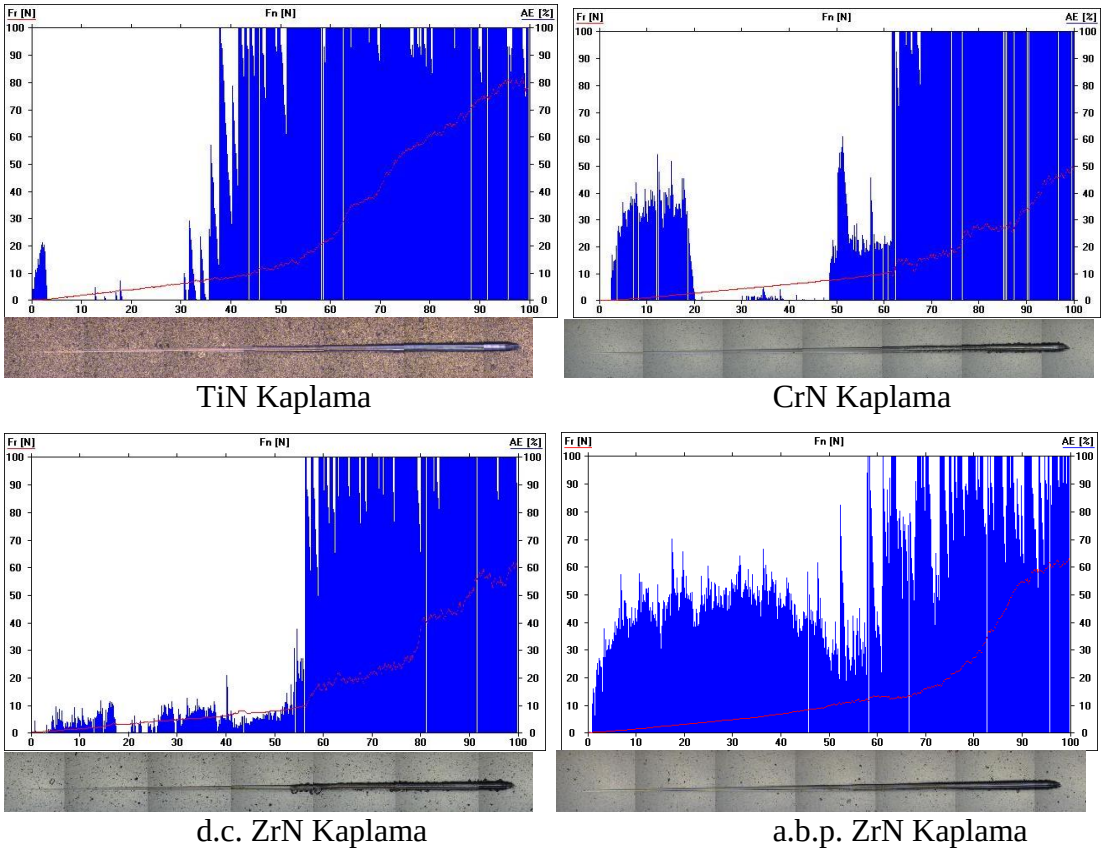
Tablo 9.14: TiN, CrN ve ZrN kaplamalara ait sertlik değerleri

Kaplama	TiN	CrN	ZrN
Sertlik (HV)	3150	2400	3250

Tablo 9.14'ten görüldüğü gibi, ZrN ve TiN kaplamaların sertliği CrN'den daha yüksektir. Burada -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla yapılan kaplama göz önüne alınmıştır. d.c. bias voltajıyla yapılan ZrN kaplamaların sertliği 2600-2700 HV civarındadır. Kaplama sertliğinin yüksek olması, plastik deformasyon ve aşınma direncine karşılık geldiğinden, en yüksek aşınma dayanımının pulse-ZrN kaplamada elde edilmesi beklenen bir sonuçtur.

9.15.3 Adhezyon

-200 volt d.c. bias voltajıyla üretilen TiN, CrN ve ZrN kaplamalar ile -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamaya ait çizik deneyi grafikleri ve çizik izleri Şekil 9.72'de verilmiştir.



Şekil 9.72: TiN, CrN, d.c. ZrN ve a.b.p. ZrN kaplamaların akustik emisyon ve sürtünme kuvveti grafikleri ve çizik izlerinin optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 9.72'den görüldüğü gibi, en iyi adhezyon özelliği CrN ve asimetrik bipolar pulse bias modunda üretilen ZrN kaplamalarda elde edilmiştir. TiN kaplamanın adhezyonu da kabul edilebilir düzeydedir; ancak d.c. bias modunda üretilen ZrN kaplamanın çizik fotoğrafında erken çatlamalar ve iz çevresinde dağılmalar göze çarpmaktadır. Bu görünüm, kaplamanın kötü adhezyon özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.

Her bir kaplama için Lc_1 ve Lc_2 kritik yükleri hesaplandığında, a.b.p. ZrN ve CrN için Lc_1 kritik yüklerinin 50 Newtonun üzerinde, Lc2 kritik yüklerinin de 80 Newtonun üzerinde olduğu belirlenmiştir. TiN kaplamada Lc1 kritik yükü 40 Newtonun, Lc_2 kritik yükü de 70 Newtonun üzerindedir. d.c. ZrN için ise Lc1 kritik yükü 40 Newton, Lc_2 kritik yükü de 60 Newton civarında bulunmuştur. Bu sonuçlara

dayanarak, en iyi adhezyon mukavemetinin CrN ve a.b.p. ZrN kaplamalarda, en kötü adhezyon mukavemetinin ise d.c. ZrN kaplamada oluştuğu belirlenmiştir.

Asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamalarda, adhezyon sorunu çözülerek, erken çatlamalar ve dökülmeler olmaksızın CrN ve TiN kaplamalar yerine kullanılabileceği anlaşılmıştır.

9.15.4 Sürtünme Katsayısı

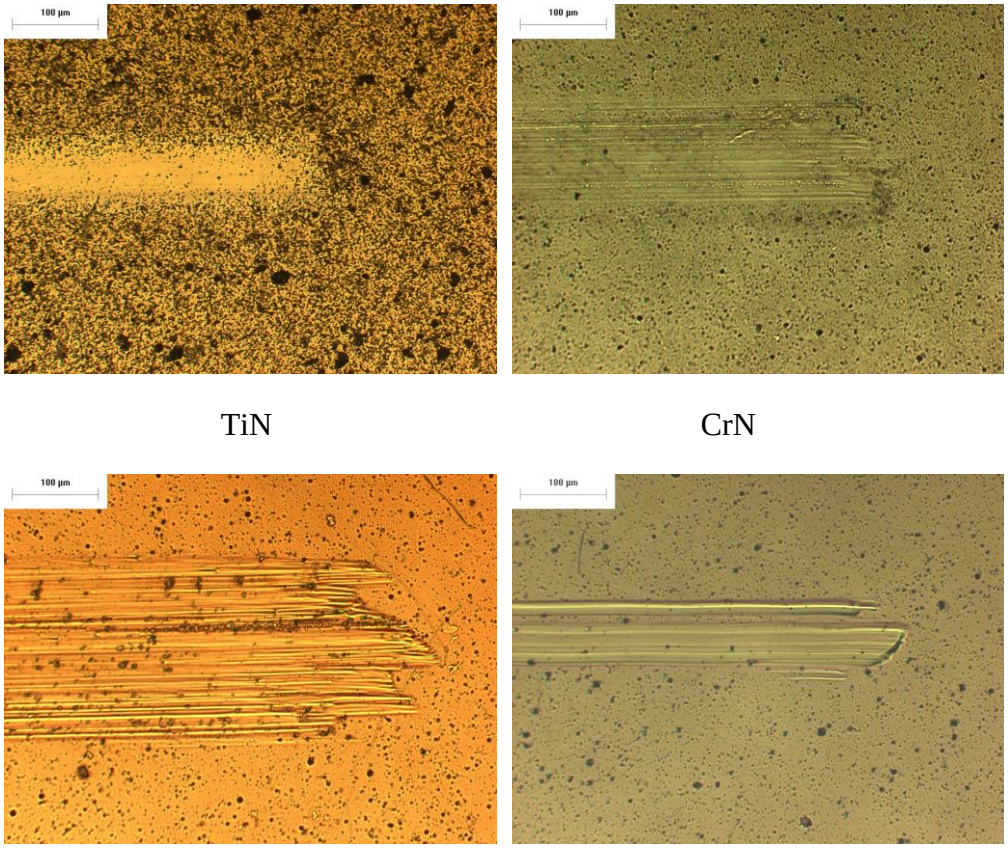
Aynı koşullarda yapılan karşılıklı kazımalı aşınma (reciprocating) deneyleri sonucunda, TiN kaplamanın Al_2O_3 bilyaya karşı sürtünme katsayısı ortalama 0,70; CrN kaplamanın ortalama 0,35-0,40; a.b.p. ZrN kaplamanın ortalama 0,40-0,45; d.c. ZrN kaplamanın ise 0,85-0,90 olduğu belirlenmiştir. d.c. bias voltajında üretilen ZrN kaplamanın sürtünme katsayısının yüksek olmasına, kaplamanın gevrek olması ve deney sırasında çatlamasının sebep olduğu düşünülmektedir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, CrN ve a.b.p. ZrN kaplamaların sürtünme özelliklerinin diğerlerinden çok daha iyi olduğu belirlenmiştir.

9.15.5 Aşınma Direnci

TiN, CrN, a.b.p. ZrN ve d.c. ZrN kaplamalara aynı koşullarda uygulanan karşılıklı kazımalı aşınma deneyleri sonucunda elde edilen aşınma izlerinin optik mikroskop fotoğrafları Şekil 9.73'te verilmiştir.

Şekil 9.73'teki fotoğraflar incelendiğinde, TiN ve a.b.p. ZrN kaplamaların en yüksek aşınma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu deney koşullarında, d.c. ZrN ve CrN kaplamaların aşınma direnç özelliklerinin kötü olduğu belirlenmiştir. CrN kaplamanın aşınma direncinin kötü olmasının kaplama sertliğinin düşük olmasından, d.c. ZrN kaplamanın ise hem sertliğinin hem de adhezyonunun kötü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



TiN CrN

d.c. ZrN a.b.p. ZrN

Şekil 9.73: TiN, CrN, d.c. ZrN ve a.b.p. ZrN kaplamaların aşınma izlerinin optik mikroskop görüntüleri.

Deneyler sonucunda elde edilen aşınma hızları Tablo 9.15'te verilmiştir.

Tablo 9.15: TiN, CrN ve ZrN kaplamalara ait aşınma hızları.

Kaplama	TiN	CrN	a.b.p. ZrN
Aşınma hızı ($mm^3/N.m$)x10^{-7}	10,05	25,02	6,94

Aşınma hızları incelendiğinde, asimetrik bipolar pulse bias modunda üretilen ZrN kaplamanın, TiN ve CrN kaplamadan daha düşük aşınma hızına; yani daha yüksek aşınma direncine sahip olduğu görülmektedir. Asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın, TiN kaplamadan %45, CrN kaplamadan ise %360 daha yüksek aşınma direnci sergilediği belirlenmiştir. Bu farka, ZrN kaplamanın yüksek sertliğinin, yüksek adhezyon mukavemetinin ve düşük sürtünme katsayısının sebep olduğu düşünülmektedir. d.c. bias modunda üretilen ZrN kaplama ise düşük sertliği, düşük adhezyon mukavemeti ve yüksek kırılganlığı sebebiyle oldukça düşük aşınma direnci sergilemiştir.

Bu sonuçlar bağlamında, asimetrik bipolar pulse bias modunda üretilen ZrN kaplamaların, hem TiN kaplamaların yüksek sertliği sebebiyle yüksek aşınma direnci sergilediği abrazif aşınma ortamlarında, hem de CrN kaplamaların düşük sürtünme katsayısı sebebiyle yüksek aşınma direnci sergilediği adhesif aşınma ortamlarında yüksek aşınma direncine sahip olacağı söylenebilir. Böylelikle, hem kesme ve talaş kaldırma gibi abrazif aşındırıcı etkilerin baskın olduğu uygulamalarda, hem de sıvama, derin çekme, yumuşak metal işleme ve şekillendirme gibi adhesif aşındırıcı etkilerin baskın olduğu uygulamalarda, tek çeşit kaplama ile takımların ve kalıp parçalarının aşınma ömrünü arttırmak mümkün olabilecektir.

10. GENEL SONUÇLAR

FBB yöntemiyle yapılan ZrN kaplamaların mekanik özelliklerine pulse bias voltajı, pulse frekansı ve pulse pozitif voltaj değerinin etkilerinin incelendiği ve literatürdeki ilk çalışma olan bu tez kapsamında, yapılan karakterizasyon ve performans deneylerinden elde edilen bulgular ve literatüre yapılan orjinal katkılar aşağıda sıralanmıştır.

1. Ark FBB tekniğiyle, farklı azot kısmi basınçları kullanılarak üretilen ZrN kaplamaların karakterizasyon deneyleri yapılarak, gaz basıncı optimize edilmiştir. En iyi film mekanik özelliklerine, 8 mtorr azot kısmi basıncında üretilen kaplamalarda ulaşılmıştır. Bu sonuç, literatürde olmayan orjinal bir bulgudur. Sonraki aşamalarda yapılan deneylerin tümünde 8 mtorr azot kısmi basıncı sabit tutulmuştur.

2. Sabit azot kısmi basıncında, farklı bias voltaj değerleri ve d.c., ünipolar (tek kutuplu) pulse ve asimetrik bipolar (çift kutuplu) pulse bias modları uygulanarak ZrN kaplamalar üretilmiştir. Bias voltajının d.c. veya pulse olarak uygulanmasının, kaplama yapısındaki dropletlerin boyut ve sayısal dağılımında önemli farklılıklara yol açmadığı belirlenmiştir. Bundan dolayı, bias voltaj moduyla yüzey pürüzlülüğü arasında bir ilişki tespit edilememiştir.

3. ZrN kaplamaların sertliğinin bias voltaj değerine ve uygulanan bias voltaj moduna bağımlı olduğu belirlenmiştir. En yüksek sertlik değerlerine -400 volt d.c. ve -200 volt pulse bias voltajlarında ulaşılmıştır. Ayrıca, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamaların sertliğinin, -200 volt d.c. bias voltajıyla üretilen kaplamadan %22 oranında daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın elastik toparlanma (plastik deformasyon direnci) değerinin de, -200 volt d.c. bias voltajıyla üretilenden %76 daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca pulse frekansının artmasıyla da sertlik değerinin yükseldiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan, pulse bias voltajının film sertliğini ve plastik

deformasyon direncini önemli oranda arttırdığı anlaşılmıştır. Bu sonuç, literatürde olmayan orjinal bir bulgudur.

4. Rockwell C deneyi ve çizik deneyleri sonucunda, pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamaların, d.c. bias voltajıyla üretilenlerden daha yüksek adhezyon mukavemetine sahip oldukları belirlenmiştir. -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın Lc_1 kritik yükü, -200 volt d.c. bias voltajıyla üretilenden %43, Lc_2 kritik yükü ise %32 daha yüksek bulunmuştur. Ünipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın da Lc_1 ve Lc_2 kritik yükleri, d.c. bias voltajıyla üretilen kaplamadan ortalama %12 daha yüksektir. Pulse frekansının artmasıyla da adhezyon mukavemetinin arttığı tespit edilmiştir.

5. Kaplamaların yüzey elektrik dirençlerinin ölçülmesi sonucunda, -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamaların yüzey elektrik direncinin, -200 volt d.c. bias voltajıyla üretilen kaplamadan ortalama 3 kat daha düşük olduğu belirlenmiştir. İnce filmlerin yüzey direnci değeri, yapısal yoğunluğun ve yapısal hata oranının bir göstergesi olduğu için, asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN filmlerin, çok daha az hata ve boşluk oranına sahip, yoğunluğu yüksek filmler olduğu söylenebilir. Bu bulgu, sertlik ve adhezyon artışını da desteklemektedir.

6. Kaplama kalınlıklarının ölçülmesi sonucunda, asimetrik bipolar pulse bias voltajlarıyla üretilen kaplamaların kalınlıklarının, d.c. bias voltajlarıyla üretilenlerden %20-25 daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ünipolar pulse bias voltajlarıyla üretilen kaplamaların da kalınlıkları, d.c. bias voltajlarıyla üretilenlerden %12-15 daha yüksektir. Bu artışın, pulse bias modlarında kaplama işlemi sırasında azot iyonizasyonunun artmasına ve yüksek plazma enerjisi sebebiyle ZrN oluşumunun kolaylaşmasına bağlı olduğu anlaşılmıştır.

7. Taramalı Elektron Mikroskobunda EDS tekniğiyle yapılan elementel bileşim analizlerinde, pulse bias voltajlarında üretilen kaplamaların yapısındaki azot oranının, d.c. bias voltajlarında üretilenlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bölüm-6'da incelendiği gibi, uygun stokiyometriye sahip ZrN kaplamalarda atomik azot yüzde oranının %50-55 arasında olması gerekmektedir. Hem ünipolar, hem de asimetrik bipolar pulse bias voltajlarıyla üretilen ZrN kaplamalarda, bu oran aralığı karşılanmaktadır; ancak d.c. bias voltajlarıyla üretilen kaplamalarda azot atomik oranı %45 düzeyinde kalmaktadır. Pulse bias

voltajı, film yapısındaki azot miktarını arttırarak, yapısal stokiyometriyi düzenlemektedir. Asimetrik bipolar pulse bias modunda, yüksek pozitif voltaj (Vref+) değerlerinde ise, film yapısındaki azot oranı %55'in üzerine çıkarak, kararsız Zr_3N_4 fazının oluşumunu teşvik etmektedir. Bu nedenle, +15 volt Vref+ değerinin en uygun bileşime ulaşılmasını sağladığı belirlenmiştir.

8. Yapılan XRD analizlerinde, pulse bias voltajı uygulanmasının, NaCl-tipi kristal yapılarında en düşük yüzey enerjisine ve en yüksek atom yoğunluğuna sahip olan ve termodinamik açıdan en kararlı büyüme düzlemi olan (200) düzlemine tercihli yönlenmeyi teşvik ettiği tespit edilmiştir. Özellikle -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında, +15 volt Vref+ değerinde ve 50 kHz pulse frekansında, (200) düzleminde tek kristal büyüme benzeri bir tercihli yönlenme gözlenmiştir.

9. Taramalı Elektron Mikroskobunda yapılan kaplama kesit yüzeyi mikroyapı incelemelerinde, d.c. bias voltajlarıyla üretilen ZrN kaplamaların kesit görüntülerinde yüksek oranda boşluk içeren, zon-1 benzeri yapı gözlemlenmiştir. Pulse bias voltajlarıyla üretilen kaplama yapıları ise çok daha yüksek yoğunlukta, zon-T ve zon-2 benzeri kesit yapılarına sahiptir. Özellikle orta düzeyde asimetrik bipolar pulse bias voltajlarıyla üretilen ZrN filmlerin en yüksek yoğunluğa ve en düşük boşluk konsantrasyonuna sahip kolonsal yapıda olduğu gözlenmiştir.

10. Genel olarak tüm bias voltaj değerlerinde ve bias modlarında üretilen ZrN kaplamaların tane boyutlarının son derece küçük (27-36 nanometre) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, bias voltaj değerinin artmasıyla tane boyutunun arttığı belirlenmiştir. Bias voltaj değerine bağlı tane boyutu artışı, pulse bias modlarında daha düşük seviyededir. Bias voltajının d.c. veya pulse olarak uygulanmasının tane boyutu üzerindeki etkisi konusunda net bulgulara ulaşılamamıştır. Mevcut sonuçlar bağlamında, pulse bias voltajı uygulanmasının tane boyutu üzerinde önemli bir etkisi görülmemiştir.

11. İç gerilme ölçümleri sonucunda, pulse bias voltajıyla üretilen kaplamaların, d.c. bias voltajıyla üretilenden daha yüksek iç gerilmelere sahip olduğu belirlenmiştir. -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplama, -200 volt d.c. bias voltajıyla üretilen kaplamadan %35 daha yüksek basma iç gerilmesine sahiptir. Bu sonuç, asimetrik bipolar pulse bias modunda üretilen kaplamaların sertliklerinin daha yüksek olmasını da desteklemektedir. Ayrıca, pulse bias modunda üretilen filmlerin adhezyon mukavemetleri yüksek olduğu için, basma

iç gerilmesindeki bu artışın endüstriyel kullanım koşullarında dıştan etkiyen hasar verici çekme kuvvetlerine karşı dayanımı da arttırması beklenmektedir.

12. Sürtünme katsayısı ölçümleri sonucunda, pulse bias voltajlarıyla üretilen ZrN kaplamaların alümina bilyaya karşı sürtünme katsayılarının 0,40-0,50 arasında olduğu belirlenmiştir. Asimetrik bipolar pulse modunda, 0,45'in altında değerler elde edilmiştir ve bu değerler CrN kaplamanın sürtünme katsayısına eşdeğerdir. d.c. bias modunda üretilen filmler çok gevrek ve zayıf yapıda olduğu için, deneylerin başlangıç aşamalarında filmler çatlamaktadır; dolayısıyla d.c. bias voltajlarıyla üretilen ZrN filmlerden sağlıklı sürtünme katsayısı değerleri ölçülememiştir.

13. Yapılan aşınma deneylerinden, d.c. bias voltajlarında, voltaj değerinin artmasıyla, kaplama aşınma direncinin hızla arttığı belirlenmiştir. Pulse bias voltajlarında ise çok daha yüksek aşınma dirençleri elde edilmiştir. Özellikle -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla, +15 volt Vref+ değeriyle ve 50 kHz pulse frekansıyla üretilen ZrN kaplamanın aşınma direncinin, -200 volt d.c. bias voltajıyla üretilenden 15 kat, aynı voltaj değerinde ünipolar pulse bias voltajıyla üretilenden ise 3 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca aşınma direncinin, pulse frekansıyla da doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir.

14. Üretilen ZrN kaplamalar içinde en iyi mekanik özellikler -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajıyla, +15 volt Vref+ değeriyle ve 50 kHz pulse frekansıyla üretilen ZrN kaplamalarda elde edilmiştir. Bu optimum koşullarda üretilen ZrN kaplamalı takımların endüstriyel performans deneylerinde, hem adhesif, hem de abrazif aşınma mekanizmalarının baskın olduğu uygulamalarda yüksek aşınma direnci sergilediği belirlenmiştir. Böylece çeşitli endüstriyel uygulamalarda, pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamaların aşınmaya dayanıklı kaplama olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır.

15. Yapılan karşılıklı kazımalı aşınma deneyleri sonucunda, asimetrik pulse bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamaların, TiN kaplamadan %45, CrN kaplamadan ise %360 daha yüksek oranda aşınma direnci sergilediği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Huang, J.H., Hsu, C.Y., Chen, S.S. and Yu, G.P.,** 2002. Effect of Substrate Bias on the Structure and Properties of Ion-plated ZrN on Si and Stainless Steel Substrates, *Materials Chemistry and Physics*, **77,** 14-21.

[2] **Chou, W.J., Yu, G.P. and Huang, J.H.,** 2002. Bias Effect of Ion-plated Zirconium Nitride Film on Si(100), *Thin Solid Films*, **405,** 162-169.

[3] **Glocker, D.A. and Shah, S.I**., 1997. Handbook of Thin Film Process Technology, pp. X1.5:1-X1.5:4, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.

[4] **Kusano, E., Kitagawa, M., Kuroda, Y., Nanto, H. and Kinbara, A.,** 1998. Adhesion and Hardness of Compositionally Gradient TiO_2/Ti/TiN, ZrO_2/Zr/ZrN and TiO_2/Ti/Zr/ZrN Coatings, *Thin Solid Films*, **334,** 151-155.

[5] **Türküz, M.C.,** 1997. Ark PVD Yöntemiyle TiN Kaplanmış Kesici Takımların Karakterizasyonu ve Performanslarının Değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[6] **Holmberg, K. and Matthews, A.,** 1997. Coating Tribology, pp.351-370, 258-308, Elsevier.

[7] **Öncel, S.,** 1999. Katodik Ark PVD Yönteminde Azot Akışının Kaplama Özelliklerine Etkisi, *Lisans Tezi*, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[8] **Bunshah, R.F.,** 1980. High Rate PVD Processes**,** pp. 21-26, Agard Lecture Series No: 106, Materials Coating Techniques, Harford House, London.

[9] **Bunshah, R.F.,** 1980. Applications of PVD Processes, pp. 1-3, Agard Lecture Series No: 106, Materials Coating Techniques, Harford House, London.

[10] **Alpdoruk, D.,** 1996. Kesici Takımlar Üzerine Yapılan TiN Sert Seramik Film Kaplamanın Kesici Takım Ömrüne Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[11] **Eryılmaz, O.L.,** 1996. ZrB-ZrBN Çok Katlı Kaplamaların Korozyon Davranışı, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[12] **Vyskocil, J. and Musil, J.,** 1990. Arc Evaporation of Hard Coatings: Process and Film Properties, *Surface and Coating Technology*, **43/44,** 299-311.

[13] **Tinkap Vakum Plazma Teknolojileri San. ve Tic. Ltd. Şti.,** 2004. Firma Kataloğu.

[14] www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-arc-evaporation.htm

[15] **Tokmanoğlu, K.,** 1992. PVD-ARK Teknik ile yapılan kaplamaların özellikleri ve üretim üzerindeki katkıları, *Makina ve Metal Teknolojisi*, 36-39.

[16] **Tokmanoğlu, K.,** 1997. Manyetik Alan Odaklamalı Katodik Ark PVD sisteminin ülkemizde imalatı ve optimizasyonu, Tin-Kap Sert Kaplamalar Ltd. Şti. TTGV-232 No'lu proje ekleri, Ankara.

[17] **Mattox, D.M.,** 1998. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing-Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control, pp. 398-495, 588-624, Noyes Publications, New Jersey.

[18] **Smith, D.L.,** 1995. Thin Film Deposition – Principles & Practice, pp. 119-215, McGraw-Hill Inc., New York.

[19] **Mahan, J.E.,** 2000. Physical Vapor Deposition of Thin Films, pp. 4-17, 45-83, John Wiley & Sons Inc., USA.

[20] **Ohring, M.,** 2002. Materials Science of Thin Films–Deposition & Structure, pp. 357-414, 495-556, 723-750, Academic Press, San Diego.

[21] **Atar, E.,** 2004. Zirkonyum Hafniyum Nitrür Kaplamaların Mekanik ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[22] **Jehn, H.A.,** 1992. Nucleation and Growth of Thin Films, Advanced Techniques for Surface Engineering, pp. 5-29, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

[23] **Gündüz, O.,** 2004. Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle ZrN Kaplamaların Farklı Bias Voltajlarında Üretimi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[24] www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-nucleation-and-coating-growth-htm

[25] **Bunshah, R.F.,** 2001. Handbook of Hard Coatings-Deposition Technologies, Properties and Applications, pp. 108-229, Noyes Publications, New Jersey.

[26] www.nanomaster.com

[27] www.fcis.vdu.lt

[28] **Zhang, S., Xie, H., Zeng, X. and Hing, P.,** 1999. Residual Stress Characterization of Diamond-Like Carbon Coatings by an X-ray Diffraction Method, *Surface and Coatings Technology*, **122,** 219-224.

[29] **Pilloud, D., Dehlinger, A. S., Pierson, J.F., Roman, A. and Pichon, L.,** 2003. Reactively Sputtered Zirconium Nitride Coatings: Structural, Mechanical, Optical and Electrical Characteristics, *Surface and Coatings Technology*, **174-175,** 338-344.

[30] **Mitsuo, A., Mori, T., Setsuhara, Y., Miyake, S. and Aizawa, T.,** 2003. Mechanical Properties of Zirconium Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B 206,** 366-370.

[31] **Kelesoglu, E., Mitterer, C., Kazmanli, M. K. and Ürgen, M.,** 1999. Microstructure and Properties of Nitride and Diboride Hard Coatings Deposited Under Intense Mild Energy Ion Bombardment, *Surface and Coatings Technology*, **116-119**, 133-140.

[32] **Scholl, R.A.,** 2001. Power Supplies for Pulsed Plasma Technologies, www.aei.com/ae/literature/html_docs/wht06a.asp.

[33] **Hsieh, J. H., Li, C., Wu, W. and Hochman, R.F.,** 2003. Effects of Energetic Particle Bombardment on Residual Stress Microstrain and Grain Size of Plasma Assisted PVD Cr Thin Films, *Thin Solid Films*, **424,** 103-106.

[34] **Akçiz, S.,** 2005. Kişisel görüşme.

[35] **Olbrich, W. and Kampschulte, G.,** 1993. Additional Ion Bombardment in PVD Processes Generated by a Superimposed Pulse Bias Voltage, *Surface and Coatings Technology*, **61,** 262-267.

[36] **Wang, D. Y., Chang, C. L., Hsu, C. H. and Lin, H. N.,** 2000. Synthesis of (Ti, Zr) N Hard Coatings by Unbalanced Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **130,** 64-68.

[37] **Frach, P., Goedicke, K., Gottfried, C. and Bartzsch, H., A,** 2000. Versalite Coating Tool for Reactive In-line Sputtering in Different Pulse Modes, *Surface and Coatings Technology*, **142-144,** 628-634.

[38] **Bräuer, G.,** 1997. Pulse Plasma Technology, Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl und Plasmatechnik, Dresden, Germany.

[39] **Anders, A.,** 2004. Fundamentals of Pulsed Plasmas for Materials Processing, *Surface and Coatings Technology*, **183,** 301-311.

[40] **Ikehata, T., Shimatsu, K., Sato, N. Y. and Mase, H.,** 2003. Positive Pulse Bias Method in Plasma Based Ion Implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B 206,** 782-786.

[41] **Chun, S. Y. and Chayahara, A.,** 2000. Enhanced Interfacial Roughness in Metallic Multilayers Prepared by Pulsed Cathodic Arc Deposition, *Surface and Coatings Technology*, **127,** 282-284.

[42] **Tian, X., Fu, R. K. Y., Chen, J., Chu, P. K. and Brown, I.G.,** 2002. Charging of Dielectric Substrate Materials During Plasma Immersion Ion Implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B 187,** 485-491.

[43] **Wagatsuma, K. and Matsuta, H.,** 2001. Application of a Bias-Current Modulation Technique to Radio-Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectrometry: Improvement of the Detection Limit of Minor Elements in Steel Samples, *Analytical Sciences*, **17,** i65-i68.

[44] **Zhong, D., Mishra, B., Moore, J. J. and Madan, A.,** 2004. Effect of Pulsed Plasma Processing on Controlling Nanostructure and Properties of Thin Film Coatings, *Surface Engineering*, **20-3,** 196-204.

[45] **Welzel, T., Dunger, T.,Welzel, S., Kupfer, H. and Richter, F.,** 2005. Studies of the Temporal Behaviour of a Pulsed Magnetron Deposition Discharge, *Surface and Coatings Technology*, Article in Press.

[46] **Li, P., Howe and J. M.,** 2003. Short-Range Ordering and {1, 1/2, 0}Diffuse Intensity Maxima in ZrN_X, *Acta Materialia*, **51,** 1261-1270.

[47] **Mitsuo, A., Uchida, S. and Aizawa, T.,** 2004. Effect of Pulse Bias Voltage and Nitrogen Pressure on Nitrogen Distribution in Steel Substrate by Plasma Immersion Ion Implantation of Nitrogen, *Surface and Coatings Technology*, **186,** 196-199.

[48] **Yashar, P., Rechner, J., Wong, M. S., Sproul, W. D. and Barnett, S. A.,** 1997. High-Rate Reactive Sputtering of Yttria-Stabilized Zirconia Using Pulsed d.c. Power, *Surface and Coatings Technology*, **94-95,** 333-338.

[49] **Zhengyang, L., Wubiao, Z., Yong, Z., Guiying, L. and Eryan, C.,** 2000. Effects of Superimposed Pulse Bias on TiN Coating in Cathodic Arc Deposition, *Surface and Coatings Technology*, **131,** 158-161.

[50] **Sugimoto, S., Kiuchi, M., Takechi, S., Tanaka, K. and Goto, S.,** 2001. Inverter Plasma Discharge System, *Surface and Coatings Technology*, **136,** 65-68.

[51] **Kelly, P. J., Hall, R., O'Brien, J., Bradley, J. W., Roche, G. and Arnell, R. D.,** 2001. Substrate Effects During Mid-Frequency Pulsed DC Biasing, *Surface and Coatings Technology*, **142-144,** 635-641.

[52] **Chung, Y. W.,** 2001. Science and Technology of Wear-Protective Coatings for Computer Disk Drive, Cutting Tool and Other Tribological Applications, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, **20, 1-2,** 26-30.

[53] The PVD Arc Process and Function of the Machine, www.kolzer.it/feature.pdf, www.kolzer.it/feature_2.pdf.

[54] **Mändl, S., Thorwarth, G., Manova, D. and Rauschenbach, B.,** 2001. Influence of Ion Energy on Titanium Oxide Formation by Vacuum Arc Deposition and Implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B 178,** 148-153.

[55] **Glöß, D., Frach, P., Zywitzki, O., Modes, T., Klinkenberg, S. and Gottfried, C.,** 2005. Photocatalytic Titanium Dioxide Thin Films Prepared by Reactive Pulse Magnetron Sputtering at Low Temperature, *Surface and Coatings Technology*, Article in Press.

[56] **Zhang, Y. B., Lau, S. P., Sheeja, D. and Tay, B. K.,** 2005. Study of Mechanical Properties and Stress of Tetrahedral Amorphous Carbon Films Prepared by Pulse Biasing, *Surface and Coatings Technology*, **195,** 338-343.

[57] **Miyagawa, S., Nakao, S., Ikeyama, M. and Miyagawa, Y.,** 2002. Deposition of Diamond-Like Carbon Films Using Plasma Based Ion Implantation with Bipolar Pulses, *Surface and Coatings Technology*, **156,** 322-327.

[58] **Yang, X. D., Saito, T., Nakamura, Y., Kondo, Y. and Ohtake, N.,** 2004. Mechanical Properties of DLC Films Prepared Inside of Micro-Holes by Pulse Plasma CVD, *Diamond and Related Materials*, **13,** 1984-1988.

[59] www.pearl1.lanl.gov/periodic/elements

[60] www.environmentalchemistry.com/yogi/periodic

[61] www.chemsoc.org/viselements/pages/zirconium.html

[62] www.azom.com/details.asp

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

[64] **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.

[65] www.platit.com

[66] www.ionbond.com

[67] www.metaplas.com

[68] www.tinkap.com

[69] www.tanury.com/tpvdzrn.htm

[70] **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.

[71] **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.

[72] **López, G. and Staia, M. H.,** 2004. High Temperature Tribological Characterization of Zirconium Nitride Coatings, *Surface and Coatings Technology*, Article in Press.

[73] **Zhitomirsky, V. N., Grimberg, I., Joseph, M. C., Boxman, R. L., Matthews, A. and Weiss, B. Z.,** 1999. Vacuum Arc Deposition of Conductive Wear Resistant Coatings on Polymer Substrates, *Surface and Coatings Technology*, **120-121,** 373-377.

[74] **Zhitomirsky, V. N., Grimberg, I., Joseph, R. L., Weiss, B. Z., Matthews, A. and Goldsmith, S.,** 1998. Vacuum Arc Deposition of Metal/Ceramic Coatings on Polymer Substrates, *Surface and Coatings Technology*, **108-109**, 160-165.

[75] **Rodriguez, R. J., Garcia, J. A., Medrano, A., Rico, M., Sánchez, R., Martinez, R., Labrugère, C., Lahaye, M. and Guette, A.,** 2002. Tribological Behaviour of Hard Coatings Deposited by Arc Evaporation PVD, *Vacuum*, **67**, 559-566.

[76] **Huang, J. H., Yang, H. C., Guo, X. J. and Yu, G. P.,** 2005. Effect of Film Thickness on the Structure and Properties of Nanocrystalline ZrN Thin Films Produced by Ion Plating, *Surface and Coatings Technology*, **195,** 204-213.

[77] **Chen, C. S., Liu, C. P., Tsao, C. Y. A. and Yang, H. G.,** 2004. Study of Mechanical Properties of PVD ZrN Films Deposited Under Positive and Negative Substrate Bias Conditions, *Scripta Materialia*, **51,** 715-719.

[78] Sputtered Nitride and Boride Coatings of Titanium and Zirconium: Influence of Ion Bombardment on Structure, Mechanical Properties and Corrosion Protection, www.unileoben.ac.at.

[79] **Ma, S., Xu, K. and He, J.,** 2001. Parametric Effects of Residual Stress in Pulsed d.c. Plasma Enhanced CVD TiN Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **142-144,** 1023-1027.

[80] **Inoue, M., Yamashita, M., Suganuma, K. and Nunogaki, M.,** 2001. Direct Surface Modification of Zirconium by Reactive Plasma Processing at Elevated Temperatures, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **38-(11),** 980-989.

[81] **Chou, W. J., Sun, C. H., Yu, G. P. and Huang, J. H.,** 2003. Optimization of the Deposition Process of ZrN and TiN Thin Films on Si (100) Using Design of Experiment Method, *Materials Chemistry and Physics*, **82,** 228-236.

[82] **Gruss, K. A., Zheleva, T., Davis, R. F. and Watkins, T. R.,** 1998. Characterization of Zirconium Nitride Coatings Deposited by Cathodic Arc Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **107,** 115-124.

[83] **Patsalas, P. and Logothetidis, S.,** 2001. Optical, Electronic and Transport Properties of Nanocrystalline Titanium Nitride Thin Films, *Journal of Applied Physics*, **90-(9),** 4725-4734.

[84] **Pichon, L., Girardeau, T., Straboni, A., Lignou, F., Guèrin, P. and Perrière, J.,** 1999. Zirconium Nitrides Deposited by Dual Ion Beam Sputtering Physical Properties and Growth Modelling, *Applied Surface Science*, **150,** 115-124.

[85] **McGregor, D. R.,** 2002. Growth Optimization and Characterization of Reactively Sputtered Zirconium Nitride Thin Films for III-V Buffer Layer Applications, pp. 54-56, Degree of Master Science Thesis, North Carolina State University, Department of Materials Science and Engineering, Raleigh.

[86] **Manaila, 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.

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

[88] **Liu, C. P. and Yang, H. G.,** 2003. Systematic Study of the Evolution of Texture and Electrical Properties of ZrN_X Thin Films by Reactive DC Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, **444,** 111-119.

[89] **Penttinen, I., Molarius, J. M. and Korhonen, A. S.,** 1988. Structure and Composition of ZrN and (Ti, Al)N Coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, **6,** 2158-2161.

[90] **Martin, N., Sanjinés, R., Takadoum, J. and Lévy, F.,** 2001. Enhanced Sputtering of Titanium Oxide, Nitride and Oxynitride Thin Films by the Reactive Gas Pulsing Technique, *Surface and Coatings Technology*, **142-144,** 615-620.

[91] **Gautier, C. and Machet, J.,** 1997. Study of the Growth Mechanisms of Chromium Nitride Films Deposited by Vacuum Arc Evaporation, *Thin Solid Films*, **295,** 43-52.

[92] **Zhitomirsky, V. N., Grimberg, I., Boxman, R. L., Travitzky, N. A., Goldsmith, S. and Weiss, B. Z.,** 1997. Vacuum Arc Deposition and Microstructure of ZrN Based Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **94-95,** 207-212.

[93] **Li, P., Howe, J. M. and Reynolds, W. T.,** 2004. Atomic Structure of a {111} Incoherent Interface in Zr-N Alloy, *Acta Materialia*, **52,** 239-248.

[94] **Bhuvaneswari, H. B., Priya, I. N., Chandramani, R., Reddy, V. R. and Rao, G. M.,** 2003. Studies on Zirconium Nitride Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering, *Cryst. Res. Technol*., **38-(12),** 1047-1051.

[95] **Ramana, J. V., Kumar, S., David, C., Ray, A. K. and Raju, V. S.,** 2000. Characterisation of Zirconium Nitride Coatings Prepared by DC Magnetron Sputtering, *Materials Letters*, **43,** 73-76.

[96] **Pichon, L., Straboni, A., Girardeau, T. and Drouet, M.,** 2000. Nitrogen and Oxygen Transport and Reactions During Plasma Nitridation of Zirconium Thin Films, *Journal of Applied Physics*, **87-2,** 925-932.

[97] www.ndt.net

[98] www.heisenberg.phy.uab.edu

[99] **Wang, D. Y., Chang, C. L., Hsu, C. H. and Lin, H. N.,** 2000. Synthesis of (Ti, Zr)N Hard Coatings by Unbalanced Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **130 (1),** 64-68.

[100] **Hatman, A.,** 2003. Takım Çelikleri El Kitabı, s. 30-32, Assab Korkmaz Çelik Tic.ve San. A.Ş. Firma Kataloğu, İstanbul.

[101] **Eryürek, İ. B.,** 1993. Hasar Analizi, s. 154-162, Birsen Yayınevi, İstanbul.

[102] **Çimenoğlu, H. ve Kayalı, E. S.,** 1991. Malzemelerin Yapısı ve Mekanik Davranışları, s. 236-246, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.

[103] **Onaran, K.,** 2003. Malzeme Bilimi, s. 287-288, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul.

[104] **Kazmanlı, M. K.,** 1999. Mo-N Kaplamaların Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[105] **Çolak, S.,** 2002. DC Reaktif Magnetron Sıçratma ile ITO Üretimi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[106] **Burington, R. S.,** 1965. Handbook of Mathematical Tables and Formulas, pp. 16-19, Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York.

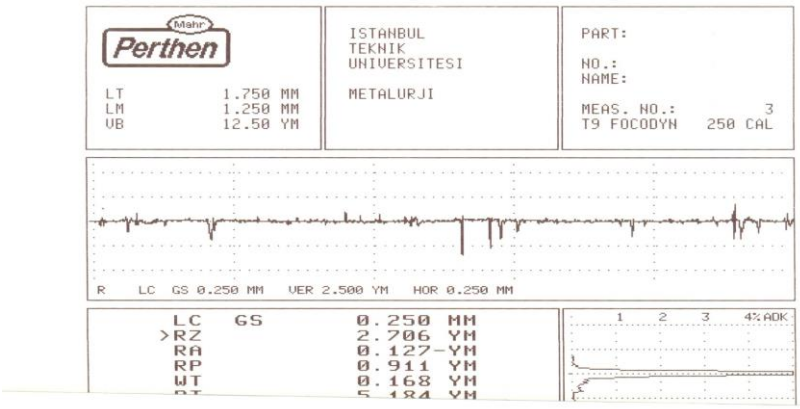
[107] **Ruff, A. W.,** 1992. ASM Handbook: Friction, Lubrication and Wear Technology, pp. 362-369, Vol. 18, ASM International, USA.

[108] **Musil, J., Karvánková, P. and Kasl, J.,** 2001. Hard and Superhard Zr-Ni-N Nanocomposite Films, *Surface and Coatings Technology*, **139,** 101-109.

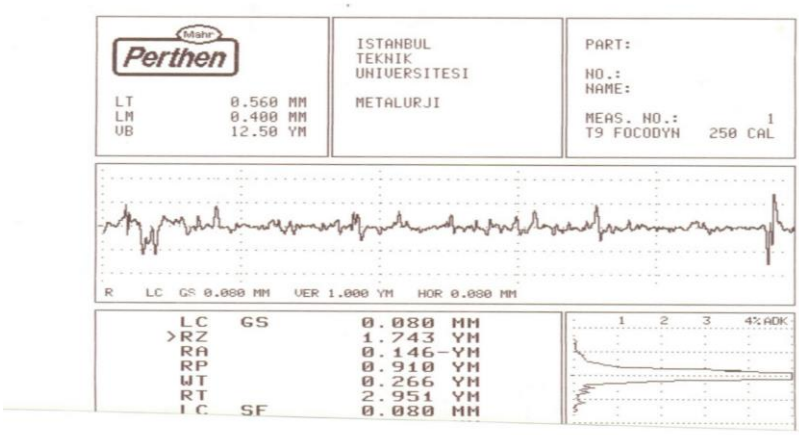
[109] **Hainsworth, S. V., McGurk, M. R. and Page, T. F.,** 1998. The Effect of Coating Cracking on the Indentation Response of Thin Hard Coated Systems, *Surface and Coatings Technology*, **102,** 97-107.

EKLER

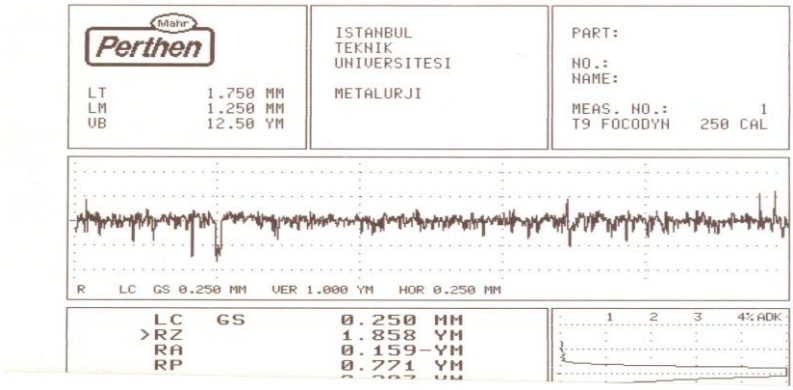
EK-A



-100 V.



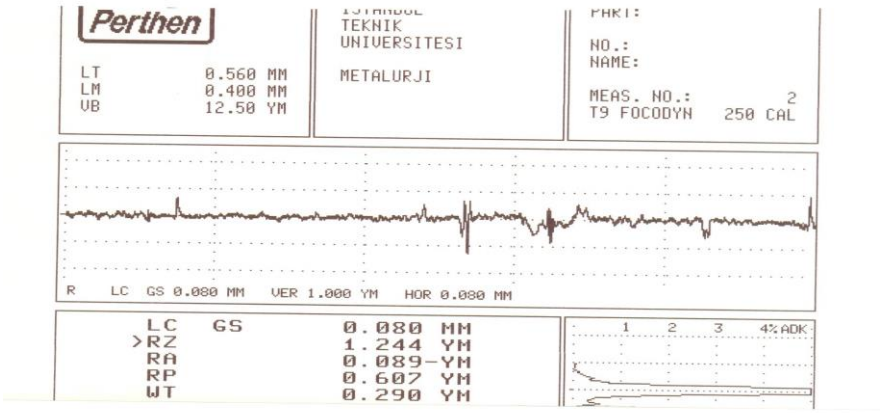
-200 V.



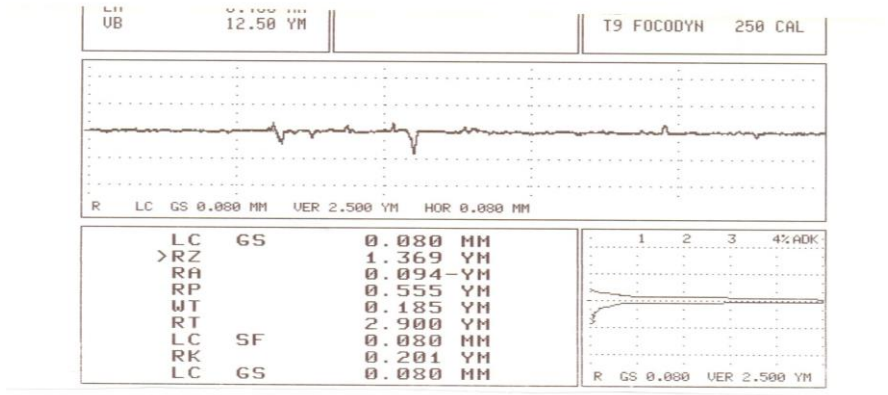
-400 V.

Şekil A.1: d.c. bias voltajlarında üretilen kaplamaların yüzey profilleri.

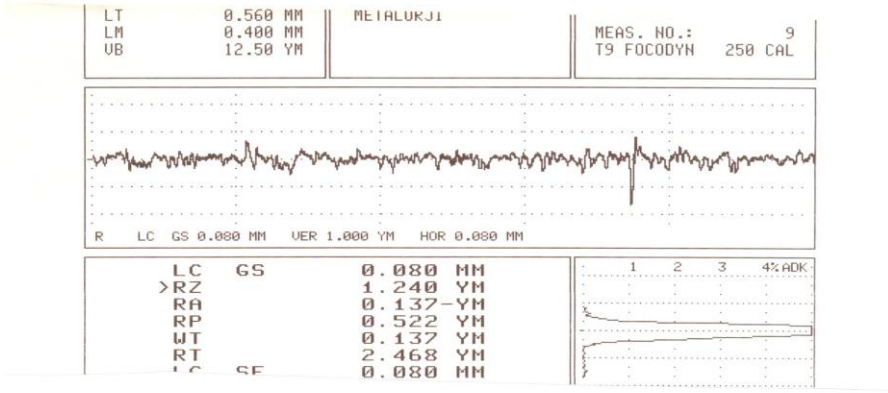
EK-A (devam)



-100 V.



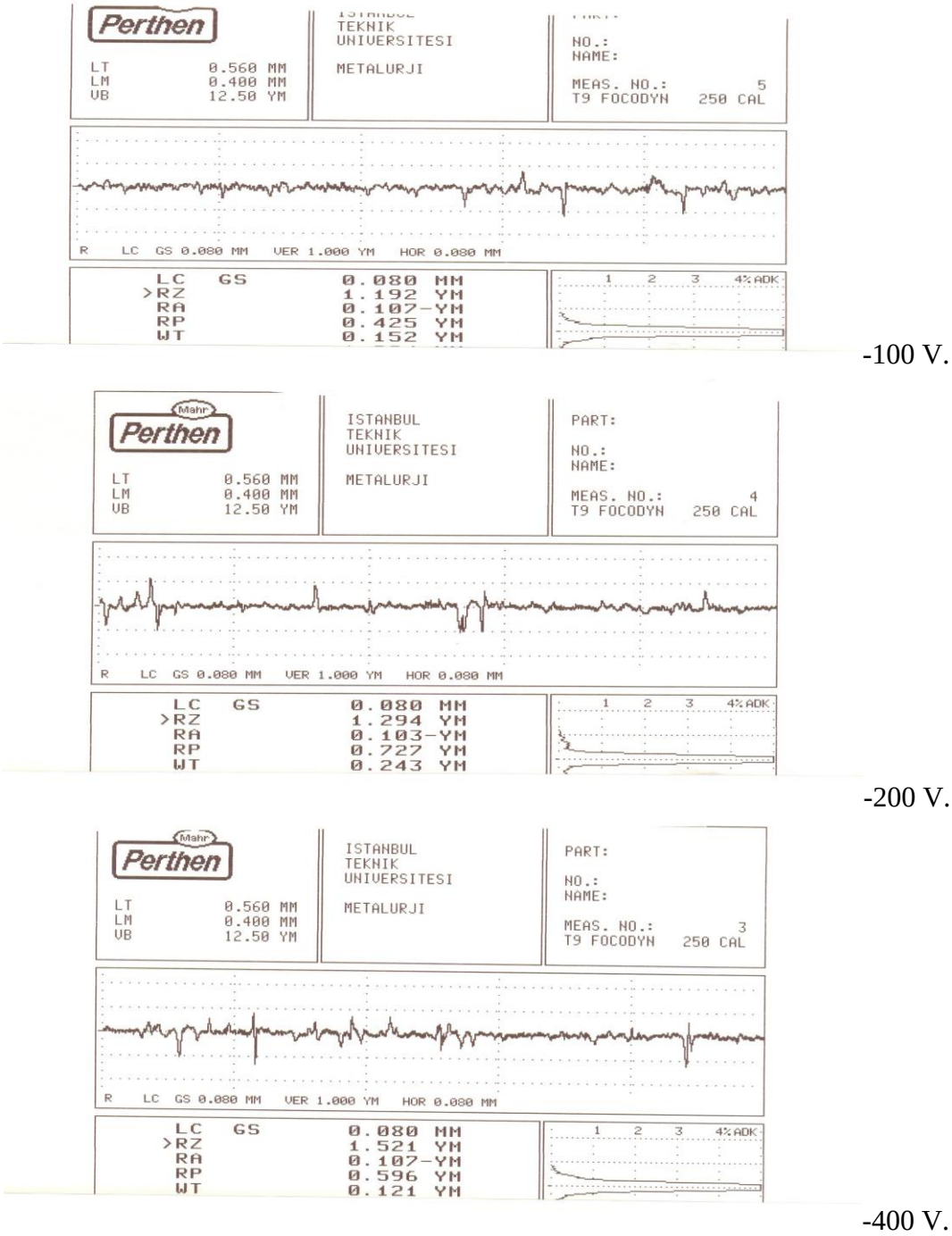
-200 V.



-400 V.

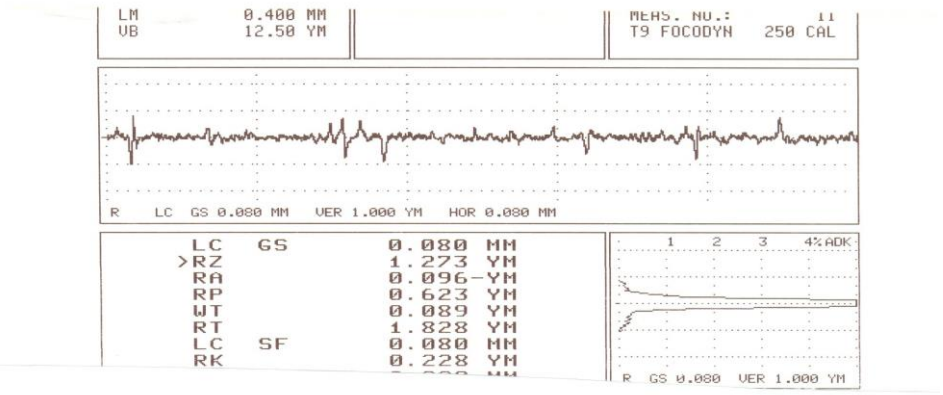
Şekil A.2: Ünipolar pulse bias voltajlarında üretilen kaplamaların yüzey profilleri.

EK-A (devam)

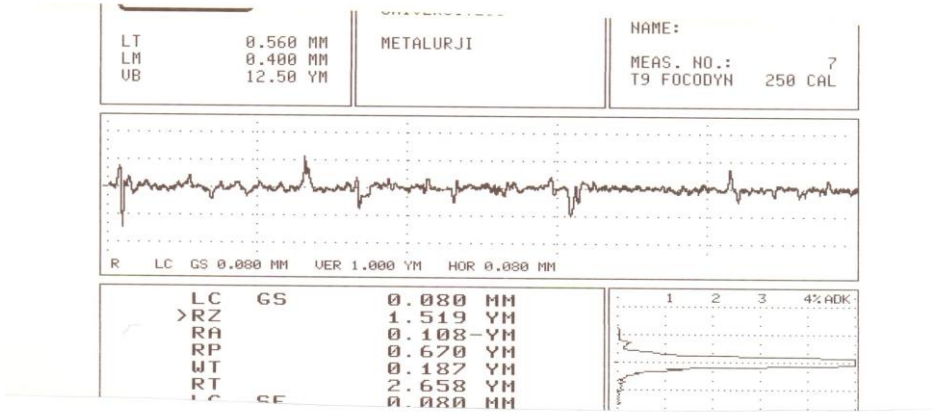


Şekil A.3: Asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında üretilen kaplamaların yüzey profilleri.

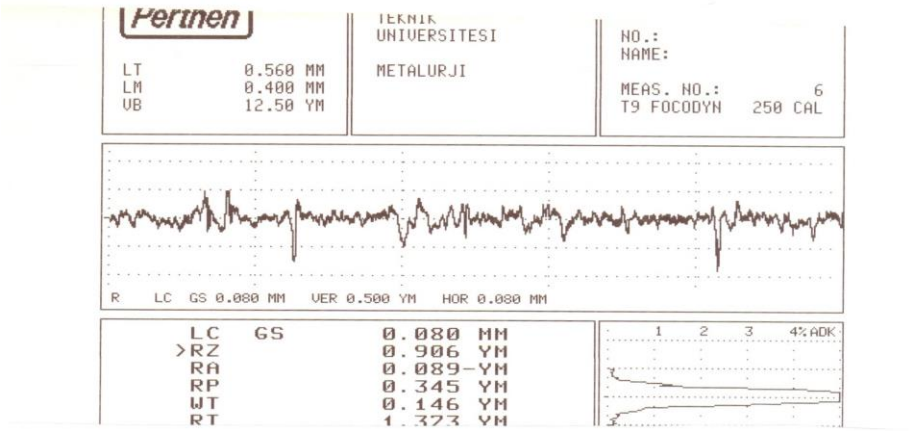
EK-A (devam)



10 kHz



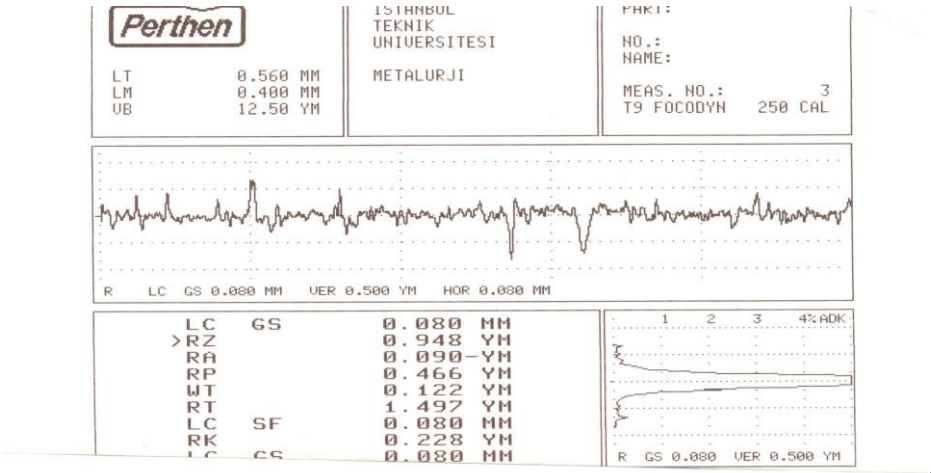
20 kHz



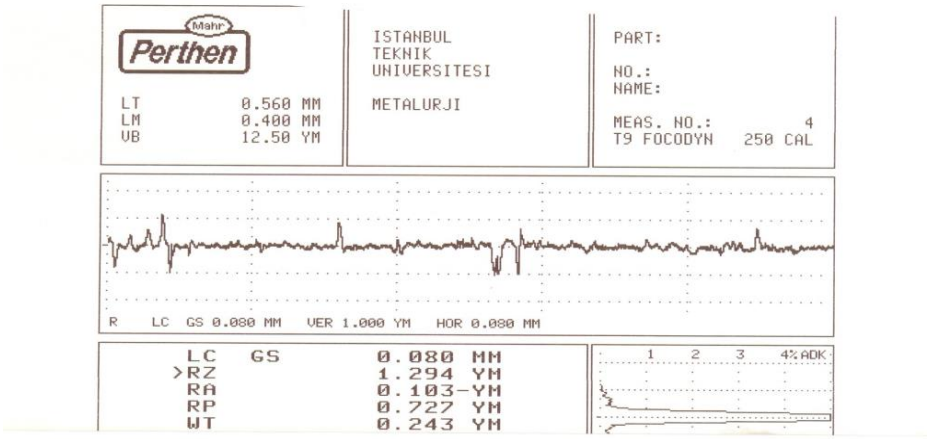
30 kHz

Devamı sonraki sayfada

EK-A (devam)



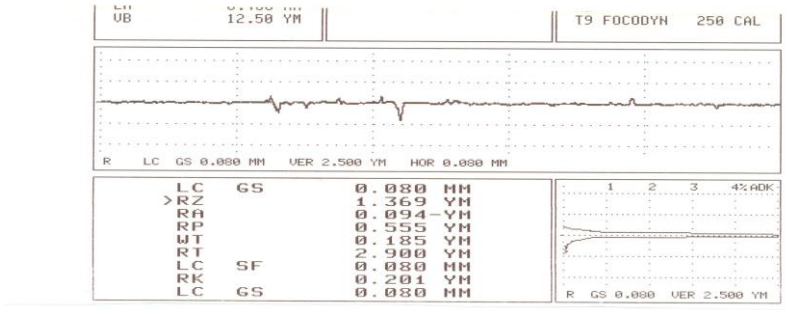
40 kHz



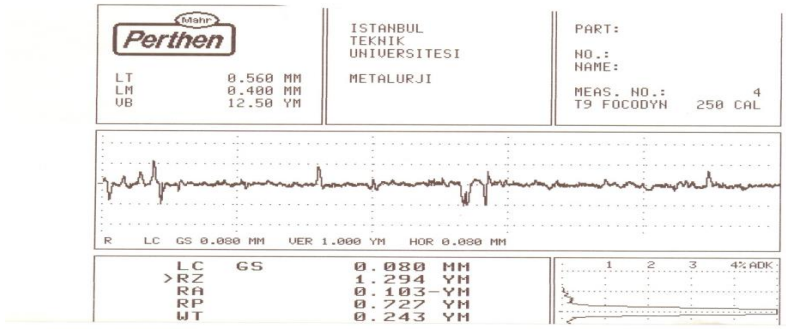
50 kHz

Şekil A.4: -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj (Vref+) değerinde, çeşitli pulse frekanslarında üretilen kaplamaların yüzey profilleri.

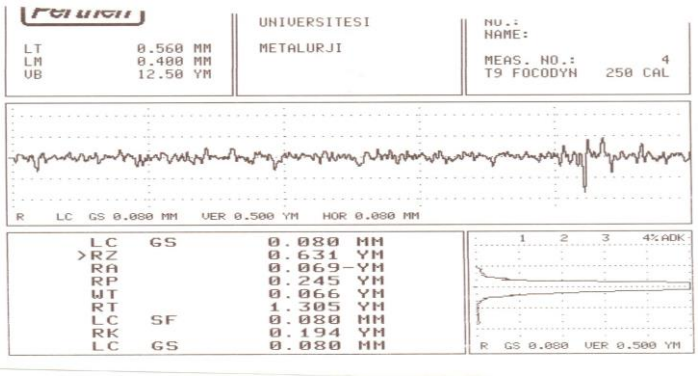
EK-A (devam)



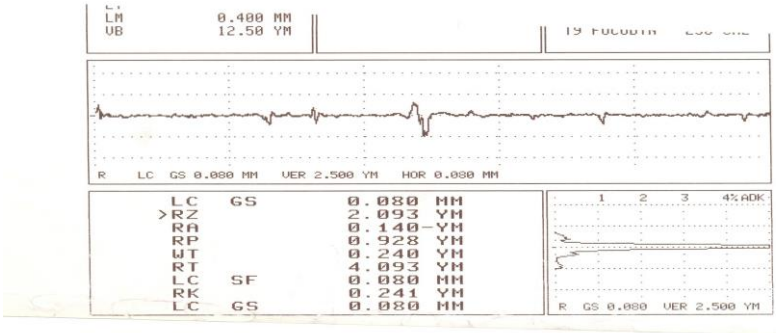
+0 V. (ünip.)



+15 V.



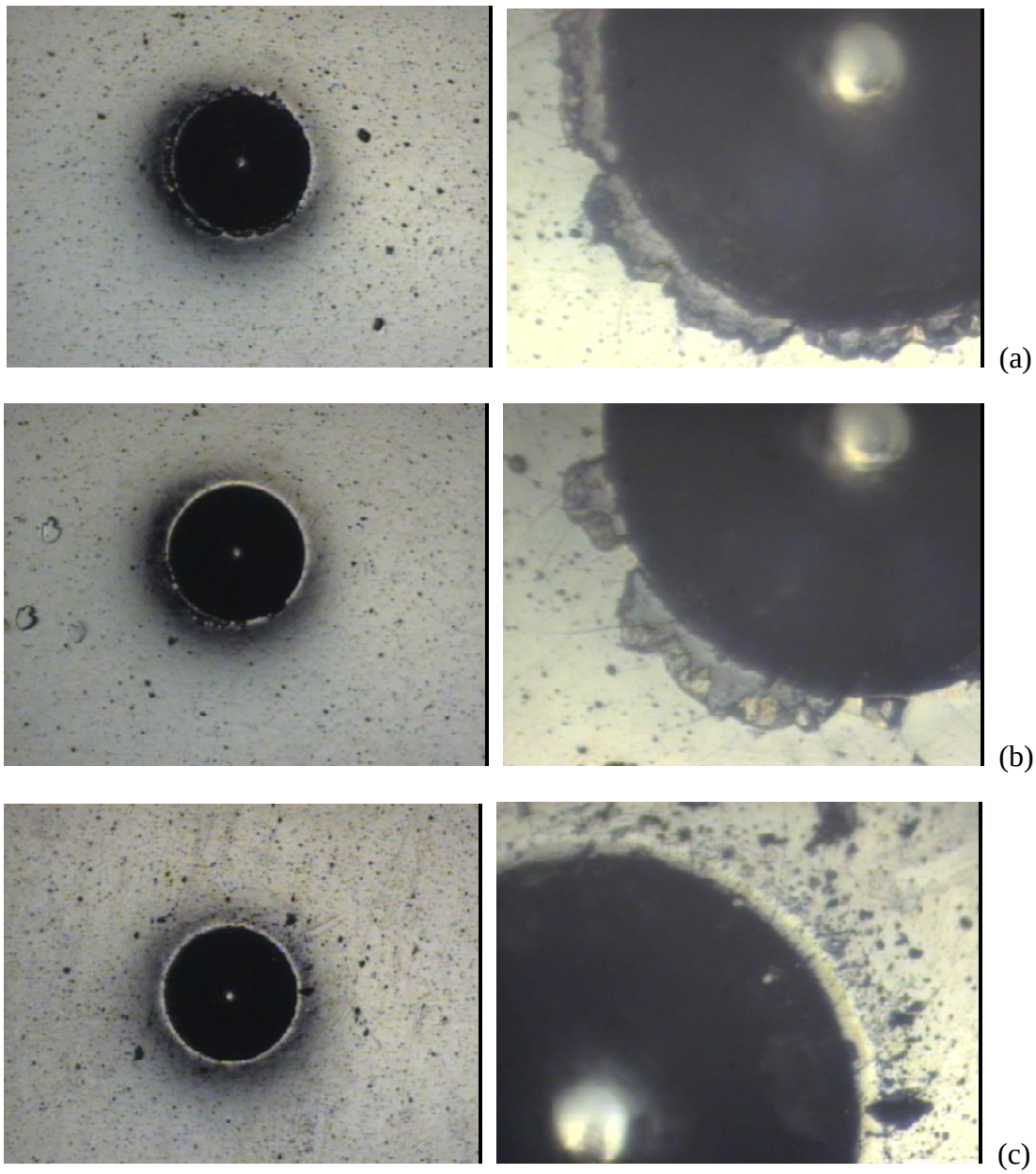
+30 V.



+45 V.

Şekil A.5: -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj değerlerinde üretilen kaplamaların yüzey profilleri.

EK-B



(a)

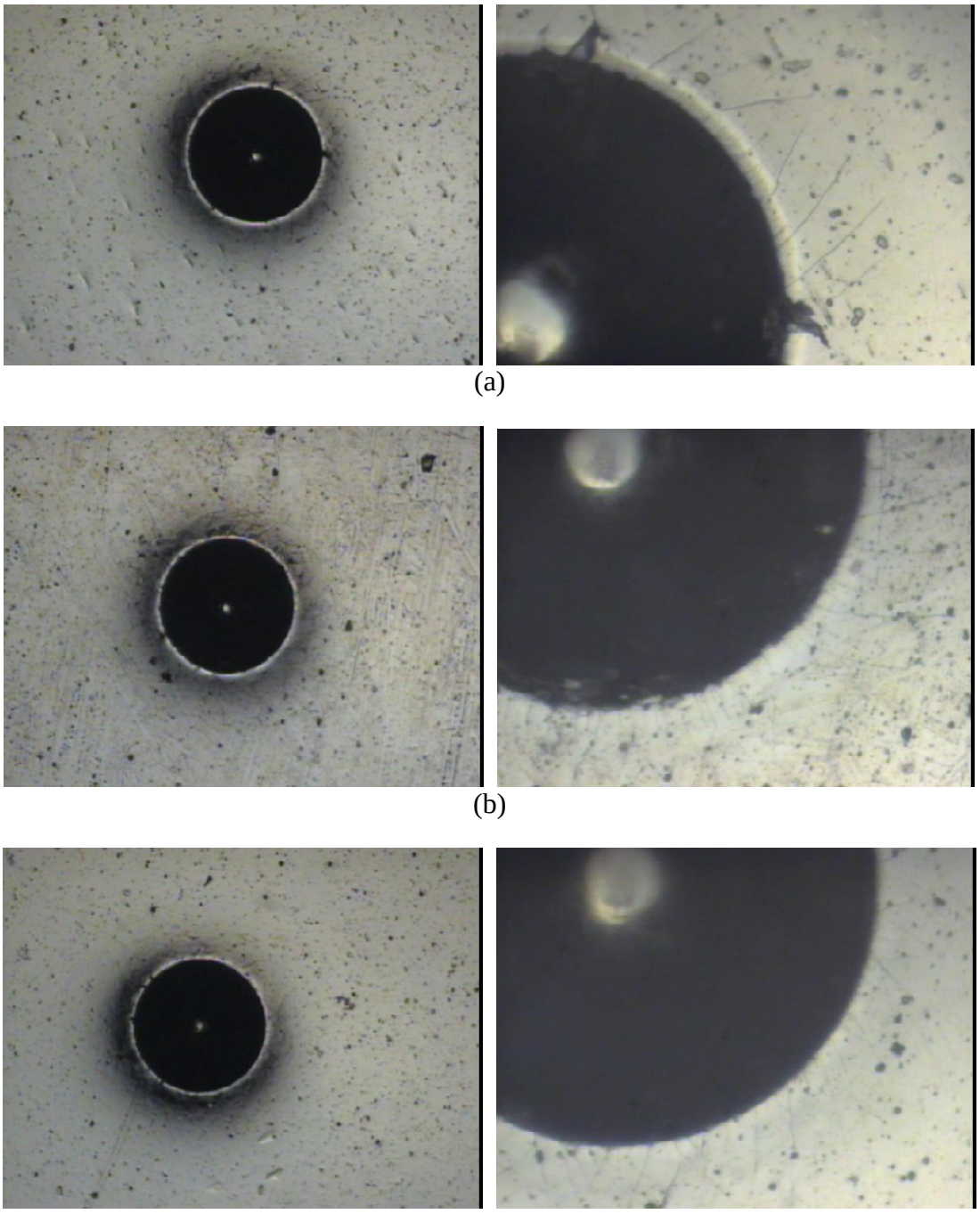
(b)

(c)

x50 büyütme x140 büyütme

Şekil B.1: d.c. bias voltaj modunda çeşitli bias voltajlarında yapılan kaplamaların Rockwell-C izleri. (a) -100 volt, (b) -200 volt, (c) -400 volt.

EK-B (devam)



(a)

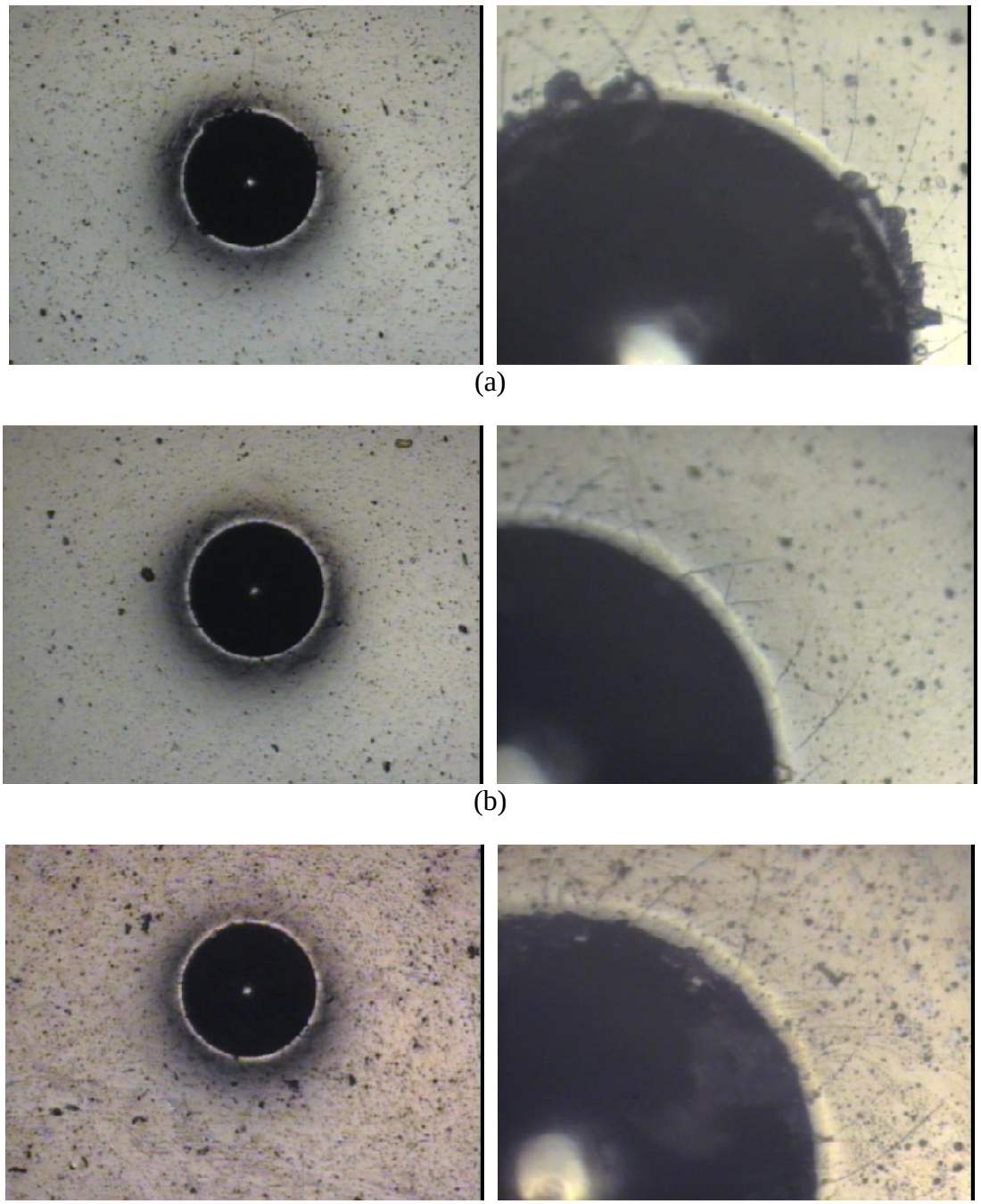
(b)

(c)

x50 büyütme x140 büyütme

Şekil B.2: Ünipolar pulse bias voltaj modunda çeşitli bias voltajlarında yapılan kaplamaların Rockwell-C izleri. (a) -100 volt, (b) -200 volt, (c) -400 volt.

EK-B (devam)



(a)

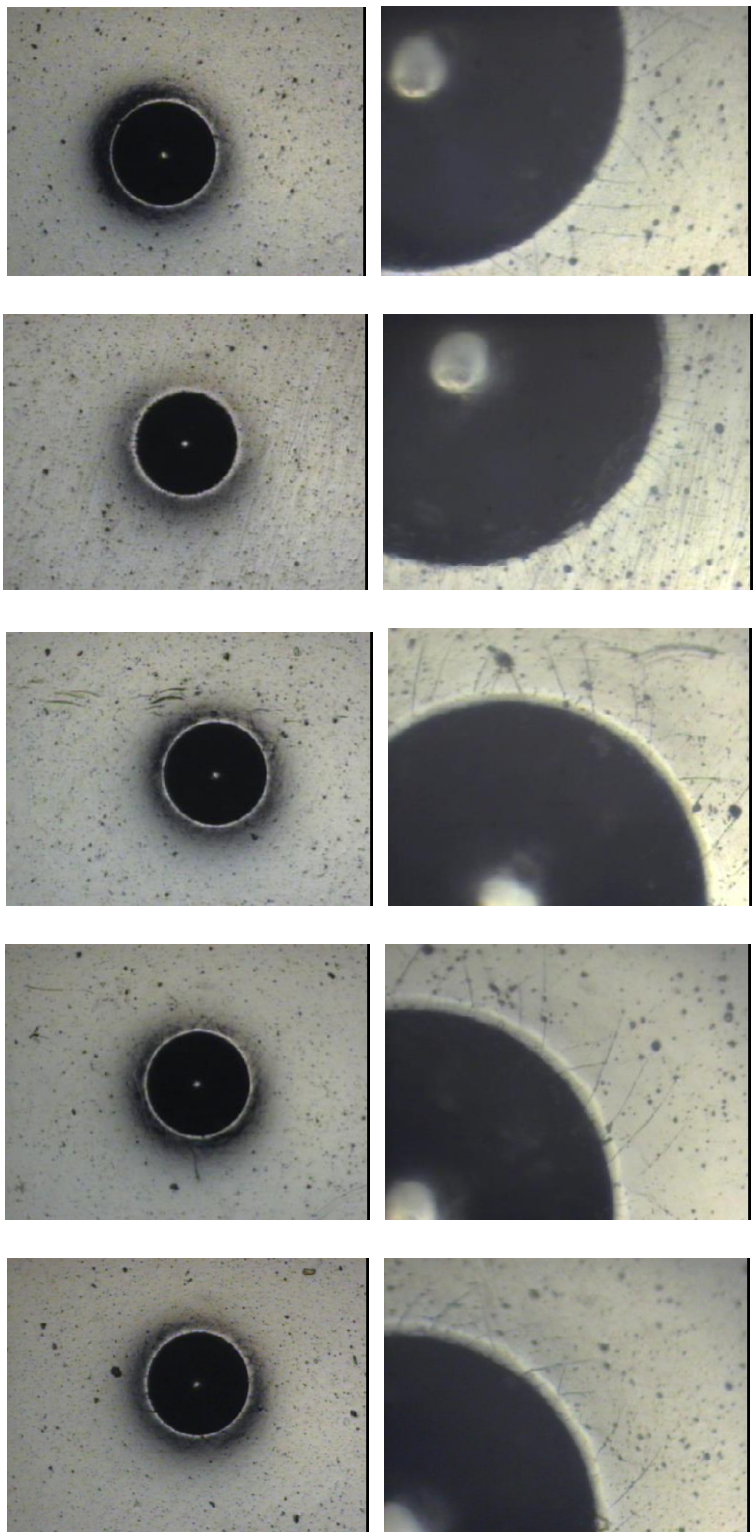
(b)

(c)

x50 büyütme x140 büyütme

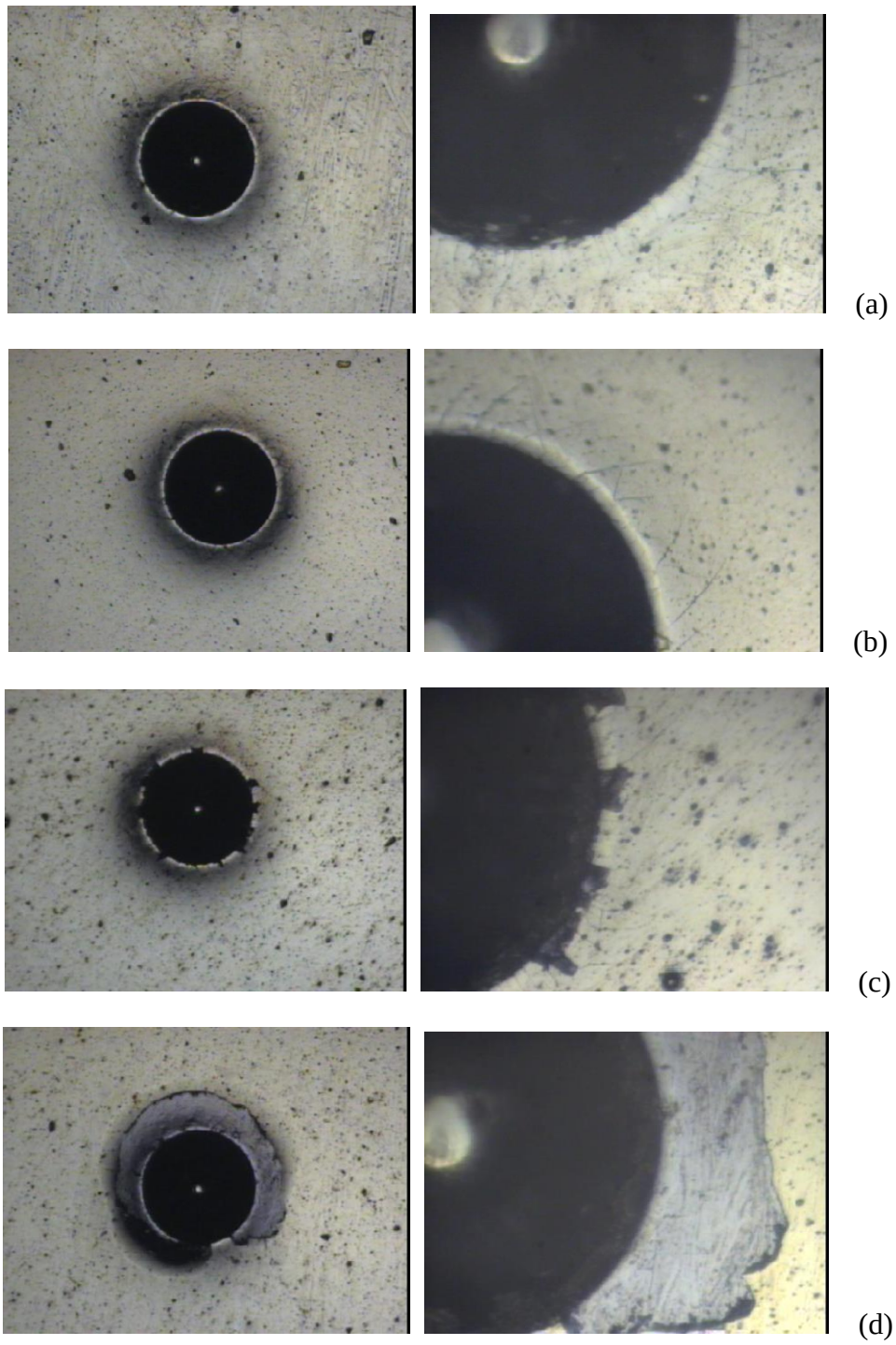
Şekil B.3: Asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda çeşitli bias voltajlarında yapılan kaplamaların Rockwell-C izleri. (a) -100 volt, (b) -200 volt, (c) -400 volt.

EK-B (devam)



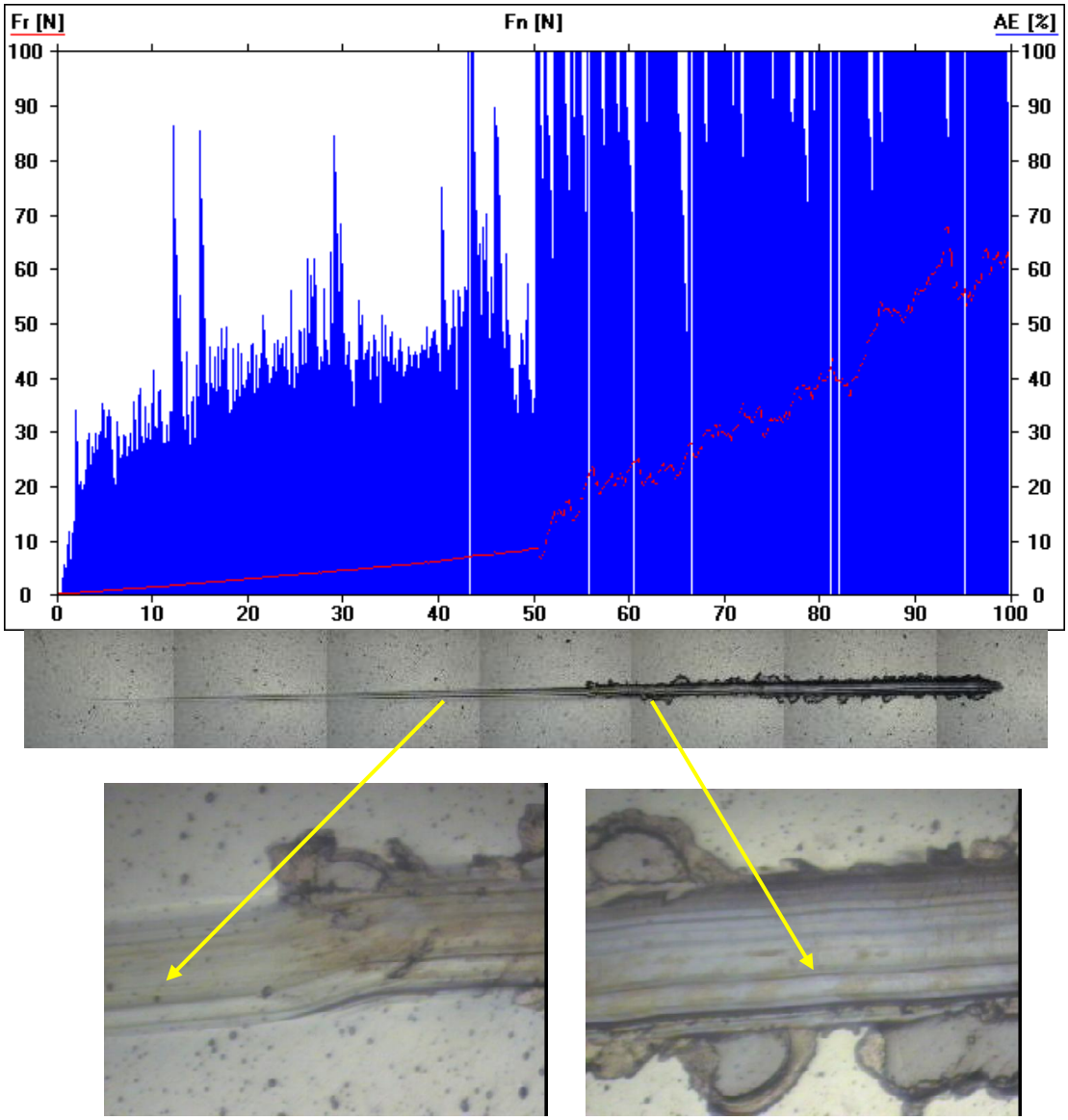
Şekil B.4: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda ve +15 volt pozitif voltaj değerinde çeşitli pulse frekanslarında yapılan kaplamaların Rockwell-C izleri. (a)10 kHz, (b) 20 kHz, (c) 30 kHz, (d) 40 kHz, (e) 50 kHz.

EK-B (devam)



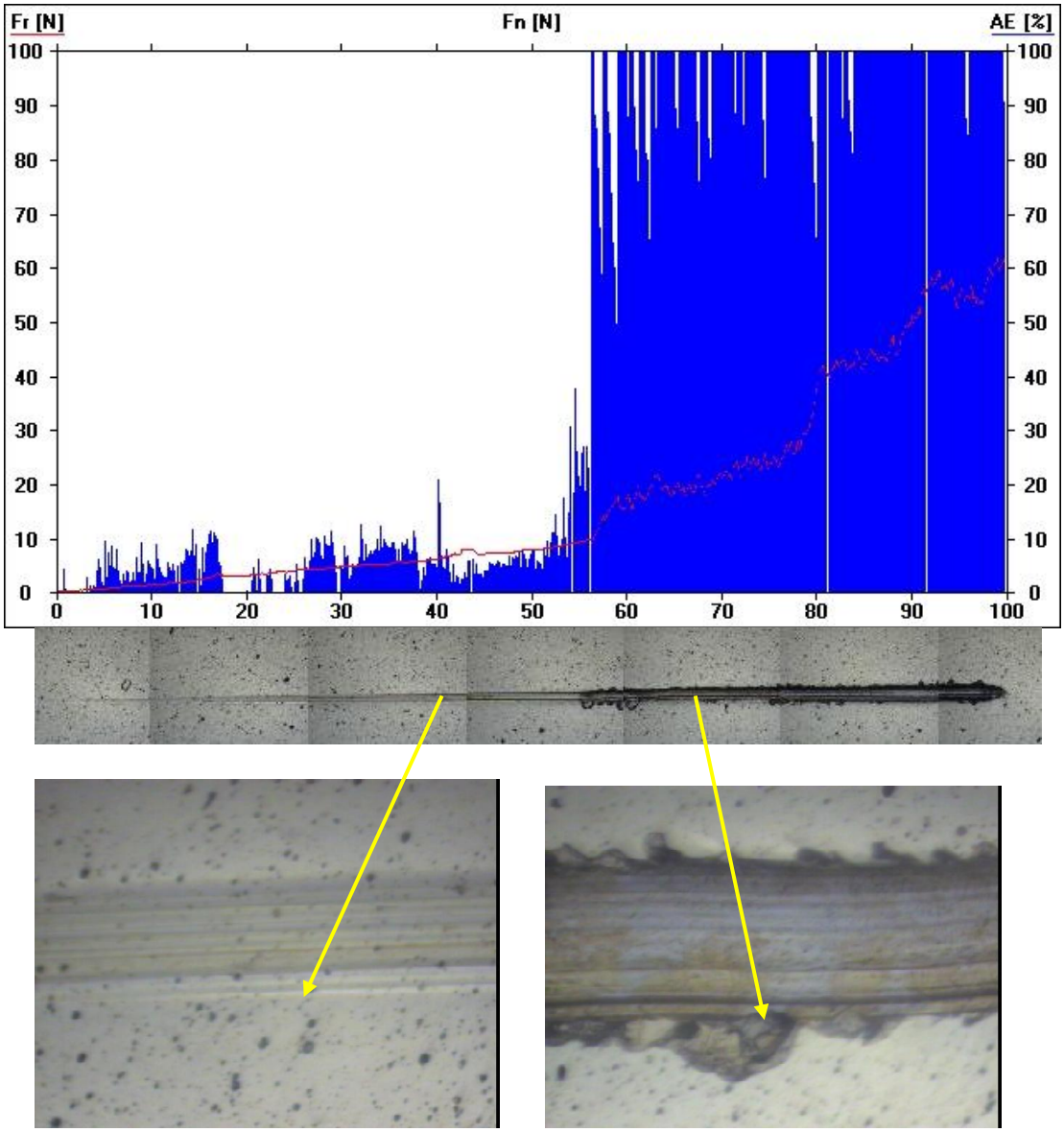
Şekil B.5: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltaj modunda ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj (Vref+) değerlerinde yapılan kaplamaların Rockwell-C izleri. (a) 0 volt (ünipolar), (b) +15 volt, (c) +30 volt, (d) +45 volt.

EK-C



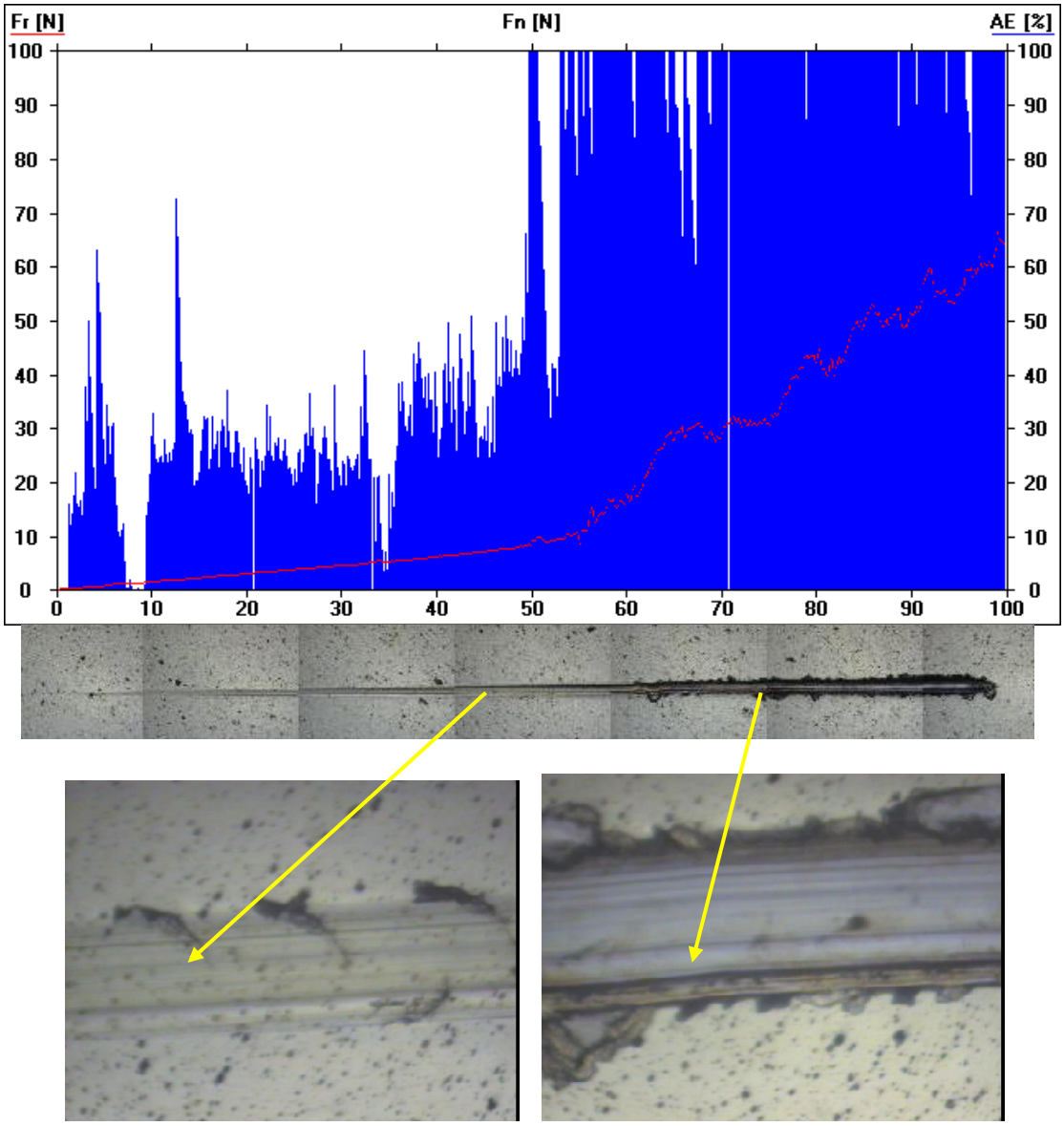
Şekil C.1: -100 volt d.c. bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



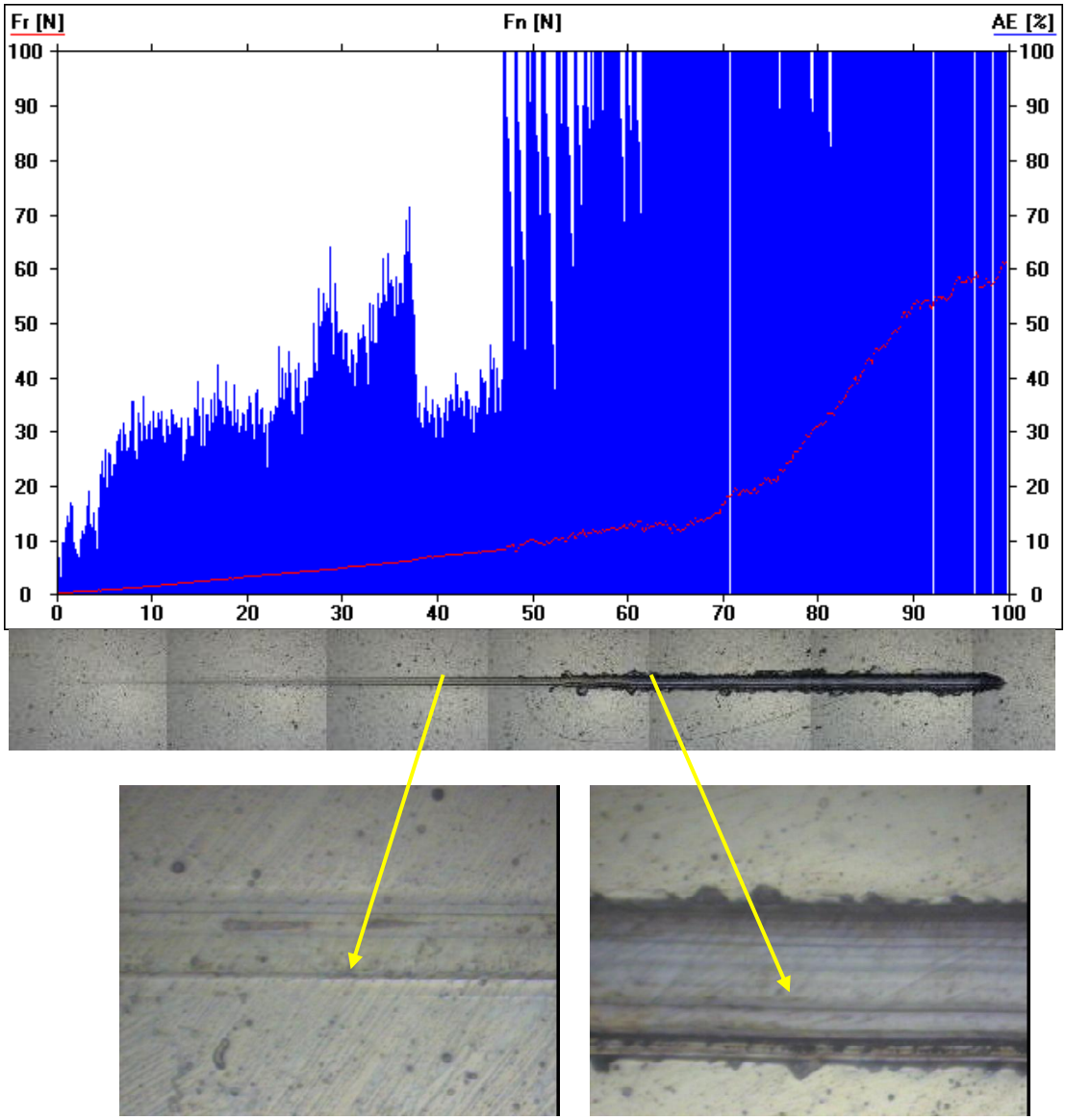
Şekil C.2: -200 volt d.c. bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



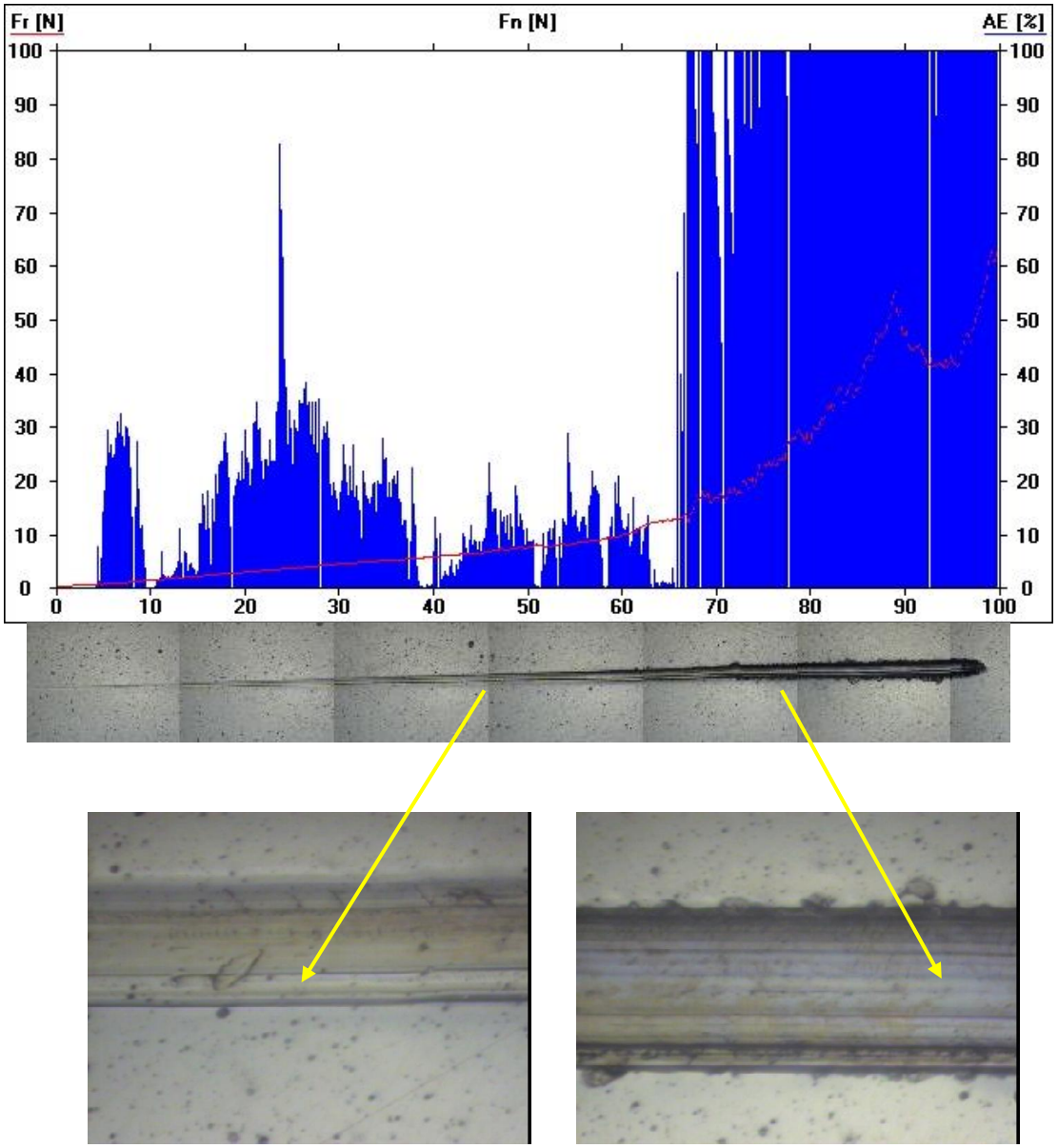
Şekil C.3: -400 volt d.c. bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



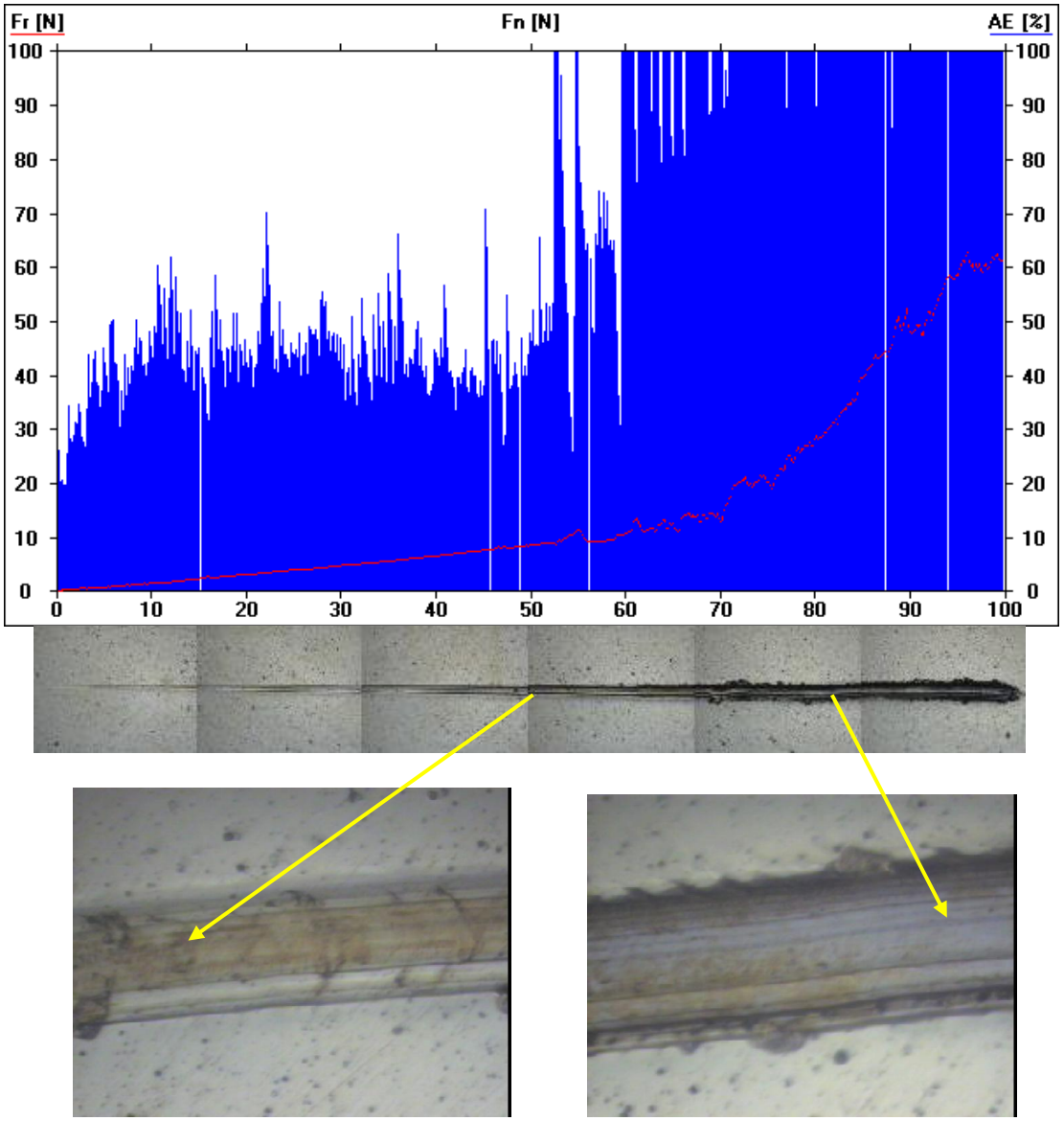
Şekil C.4: -100 volt ünipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



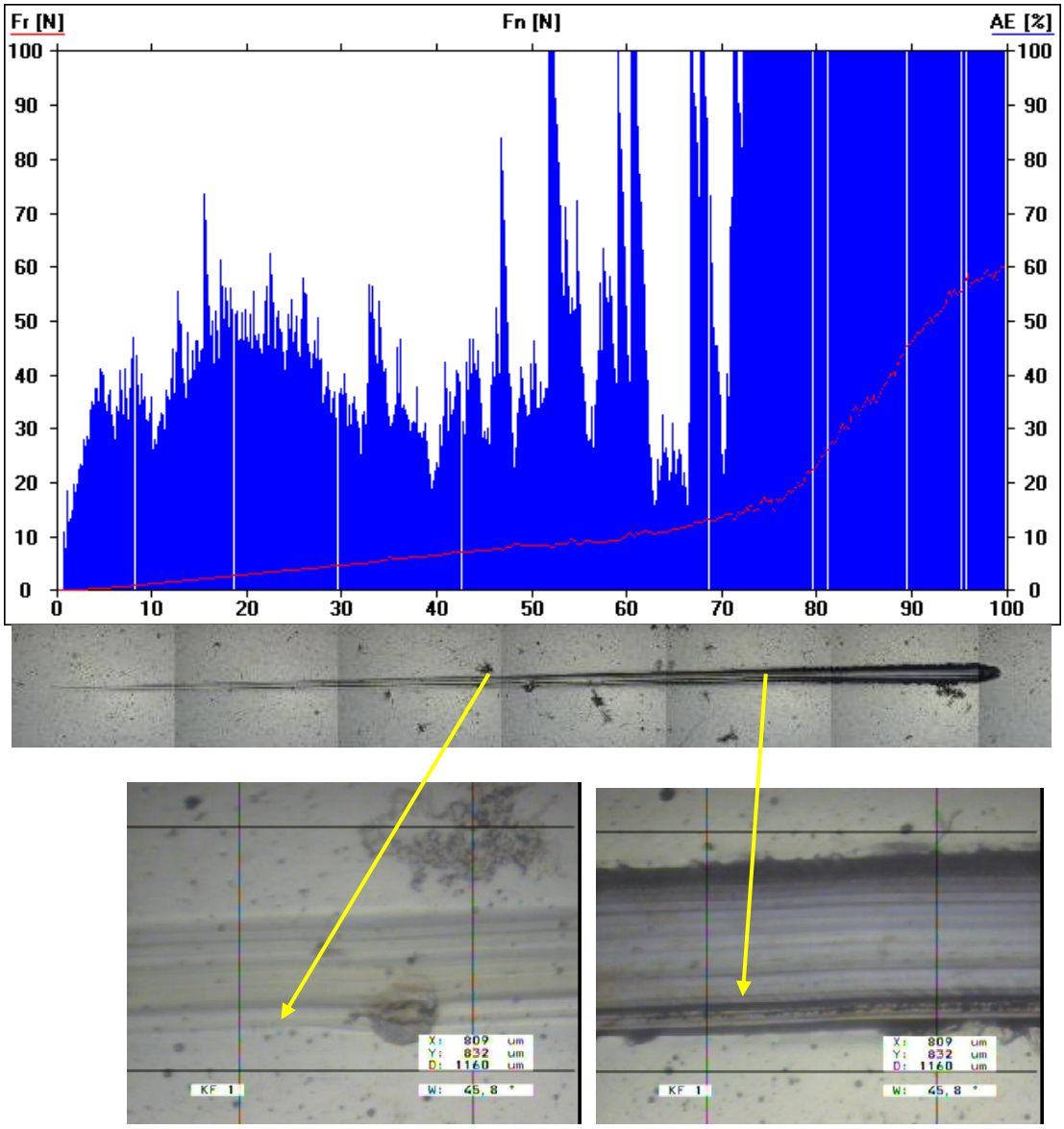
Şekil C.5: -200 volt ünipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



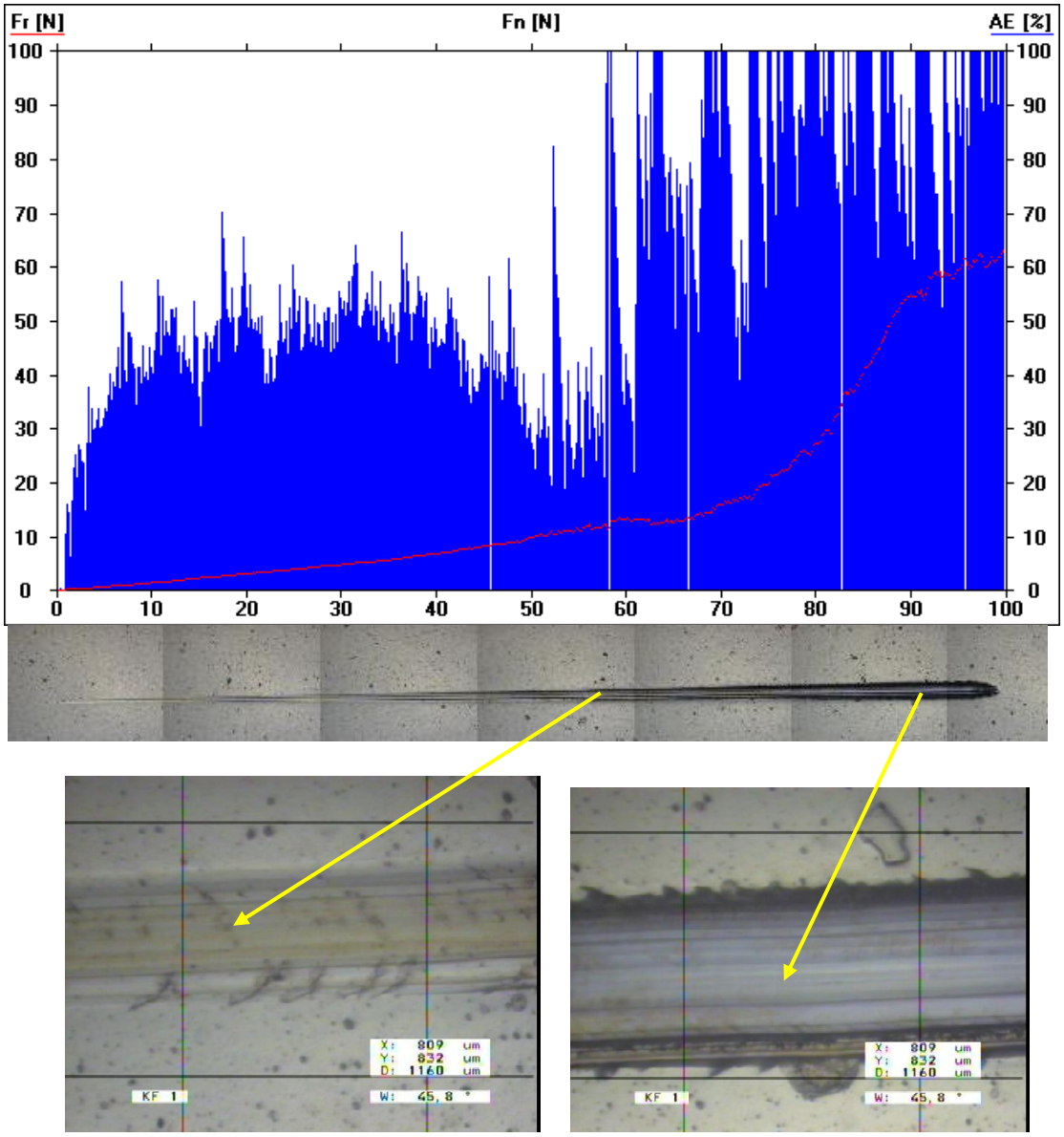
Şekil C.6: -400 volt ünipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



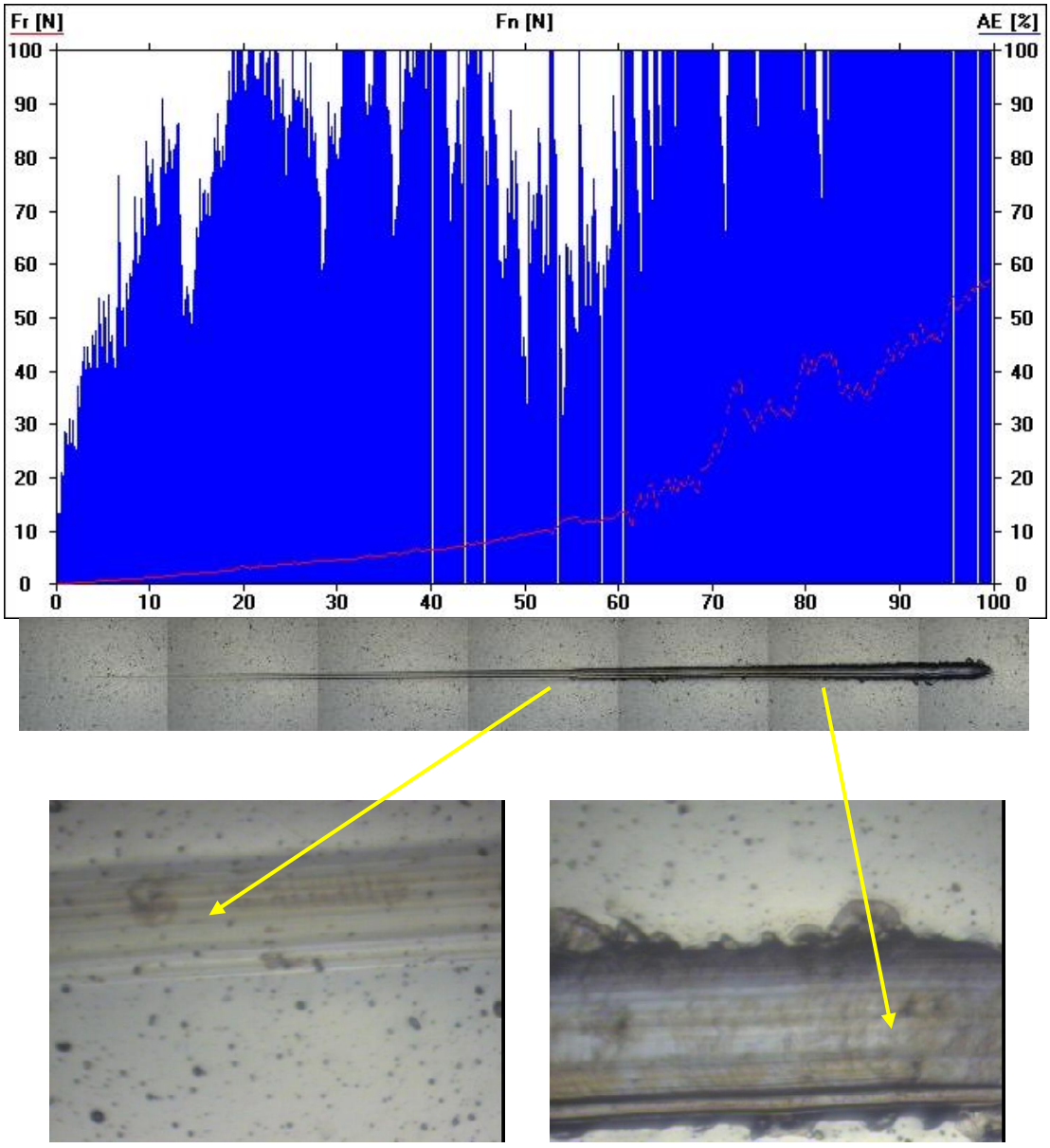
Şekil C.7: -100 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



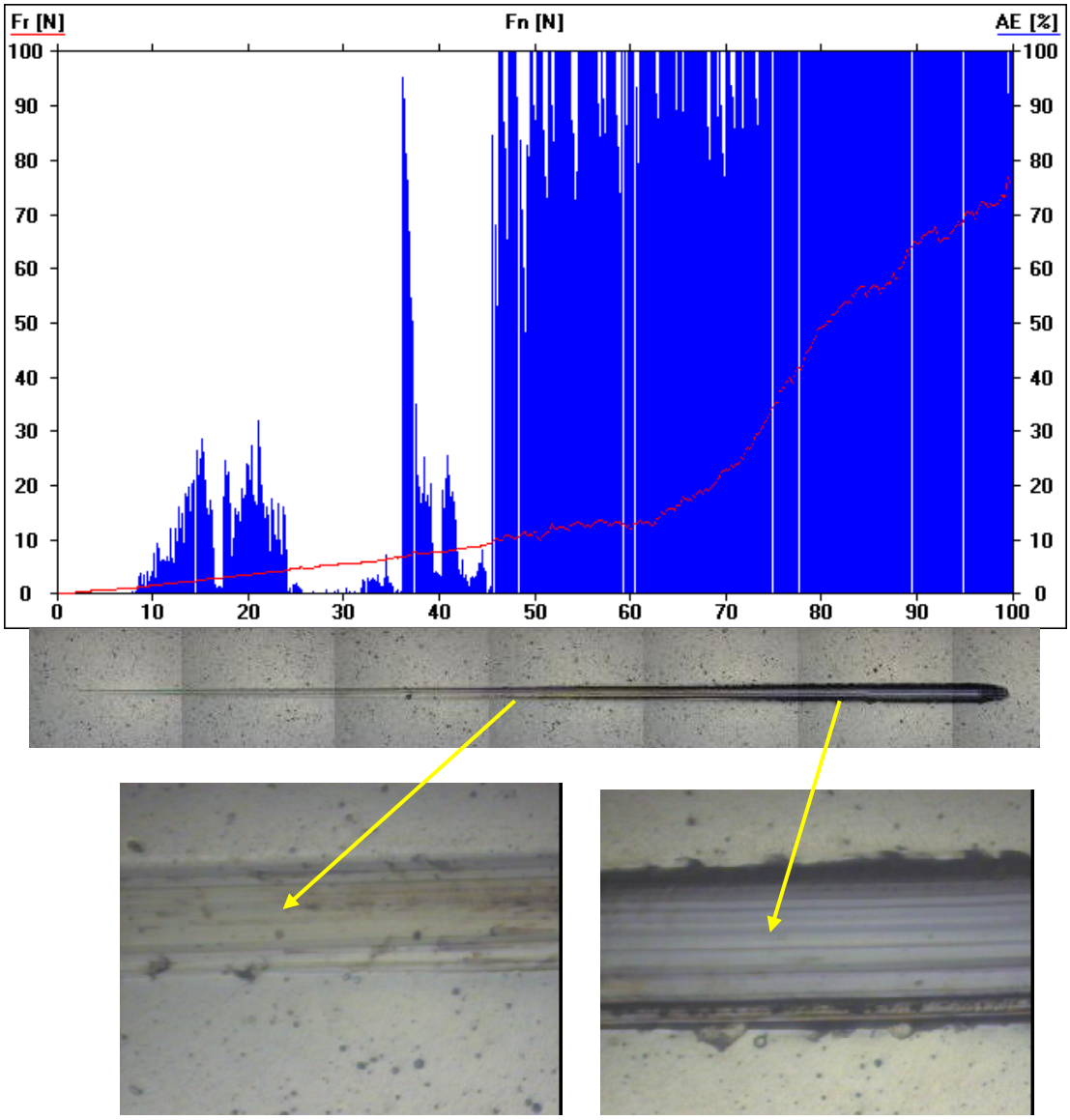
Şekil C.8: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



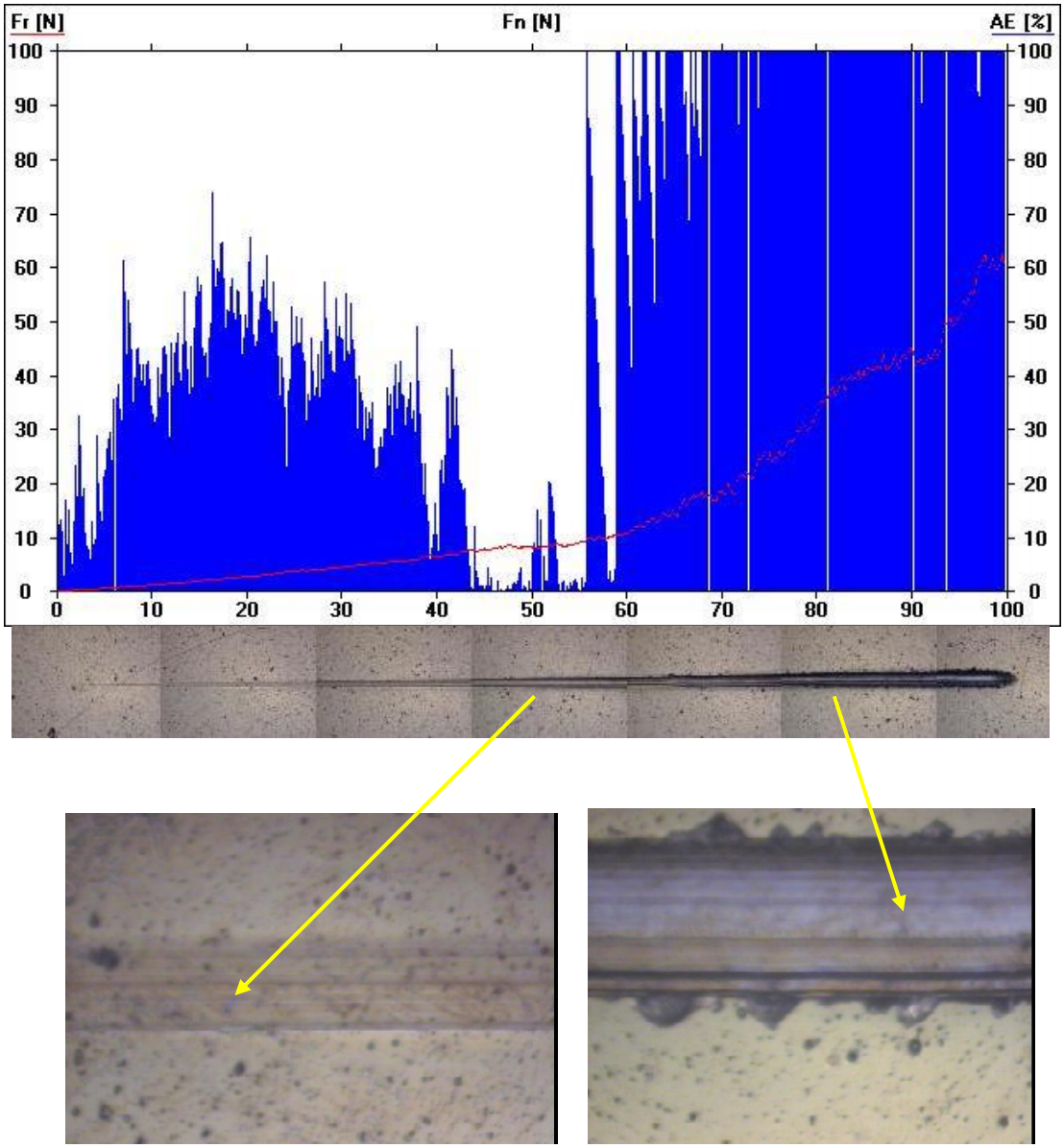
Şekil C.9: -400 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



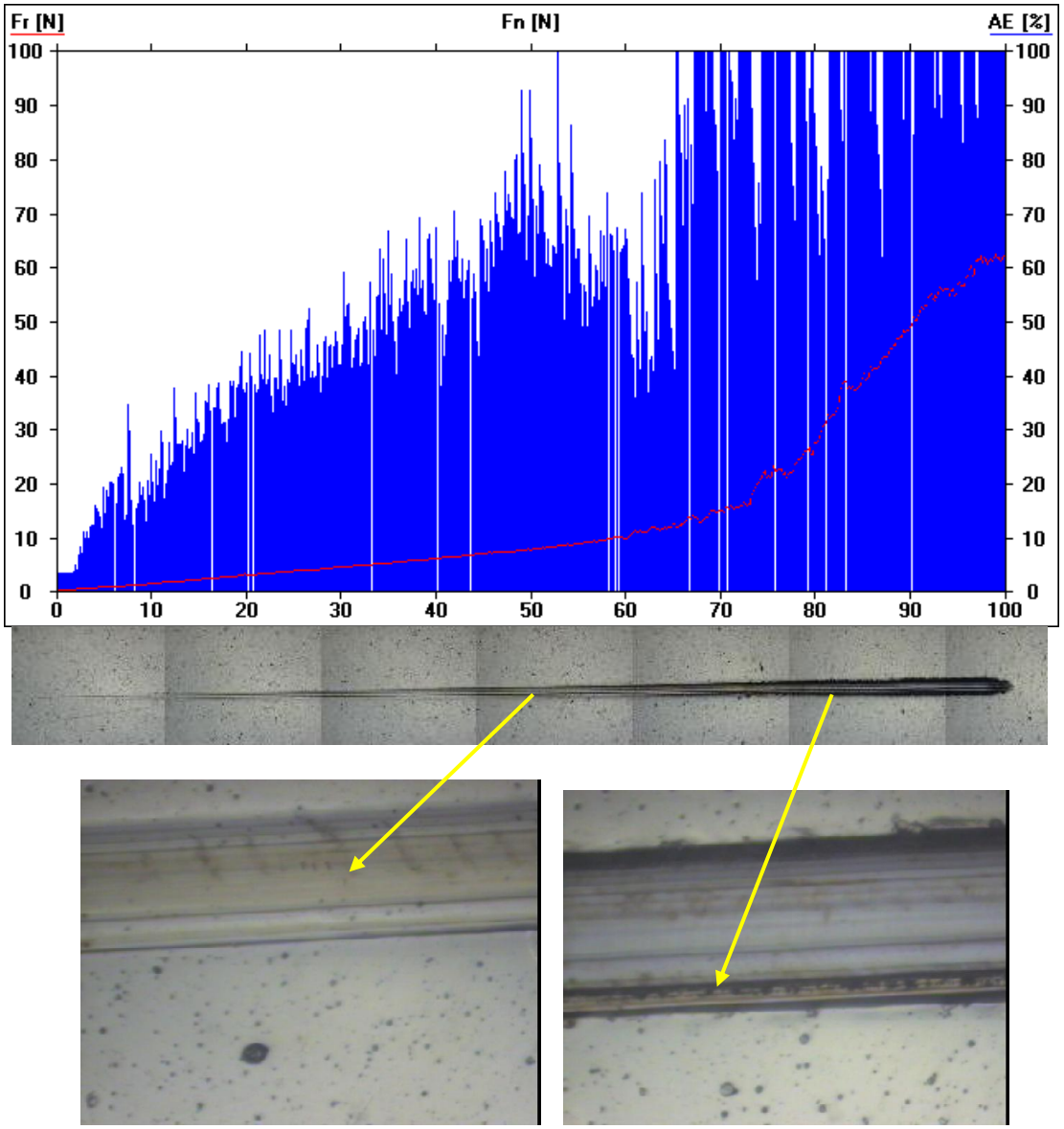
Şekil C.10: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 10 kHz pulse frekansında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



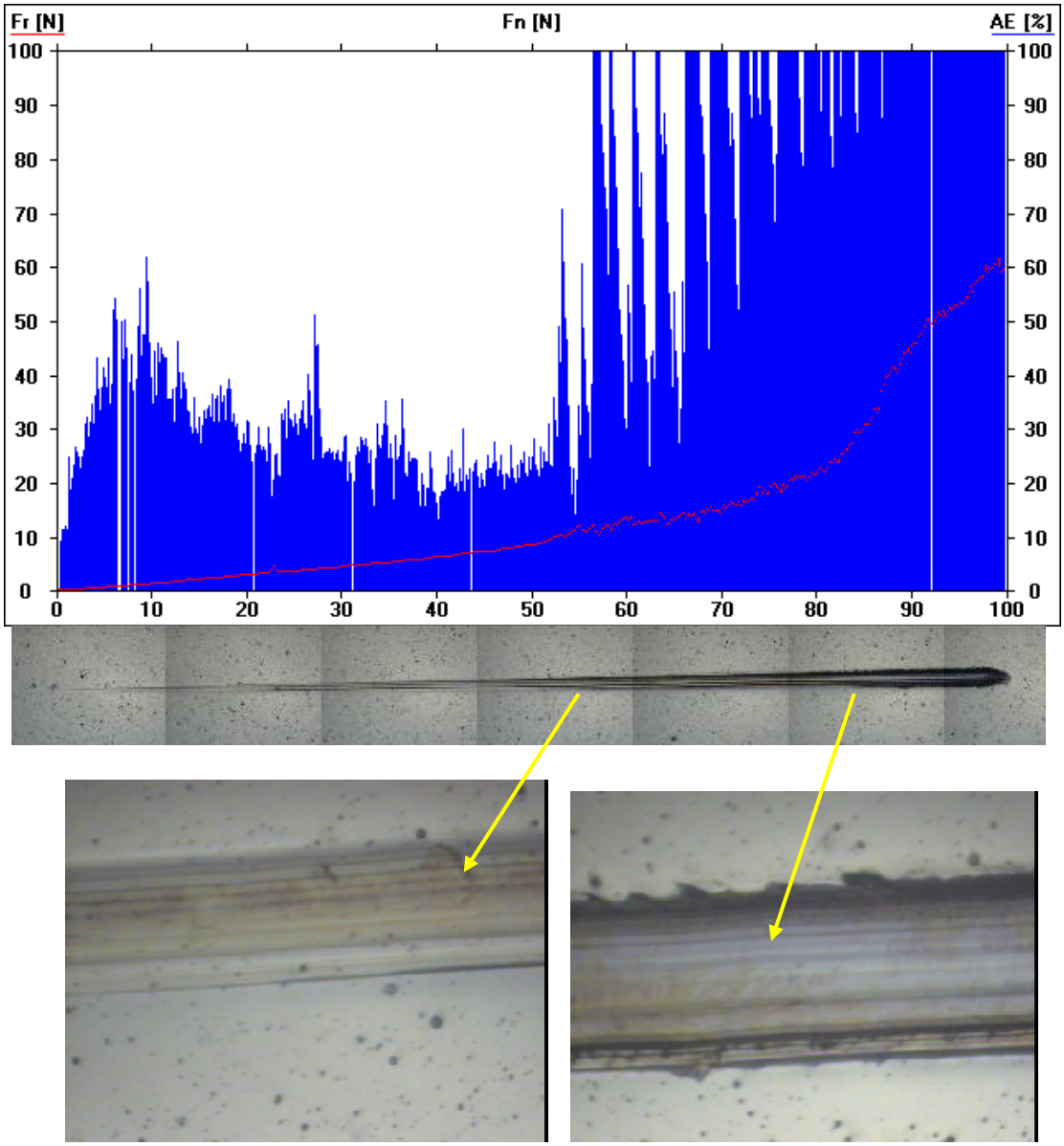
Şekil C.11: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 20 kHz pulse frekansında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



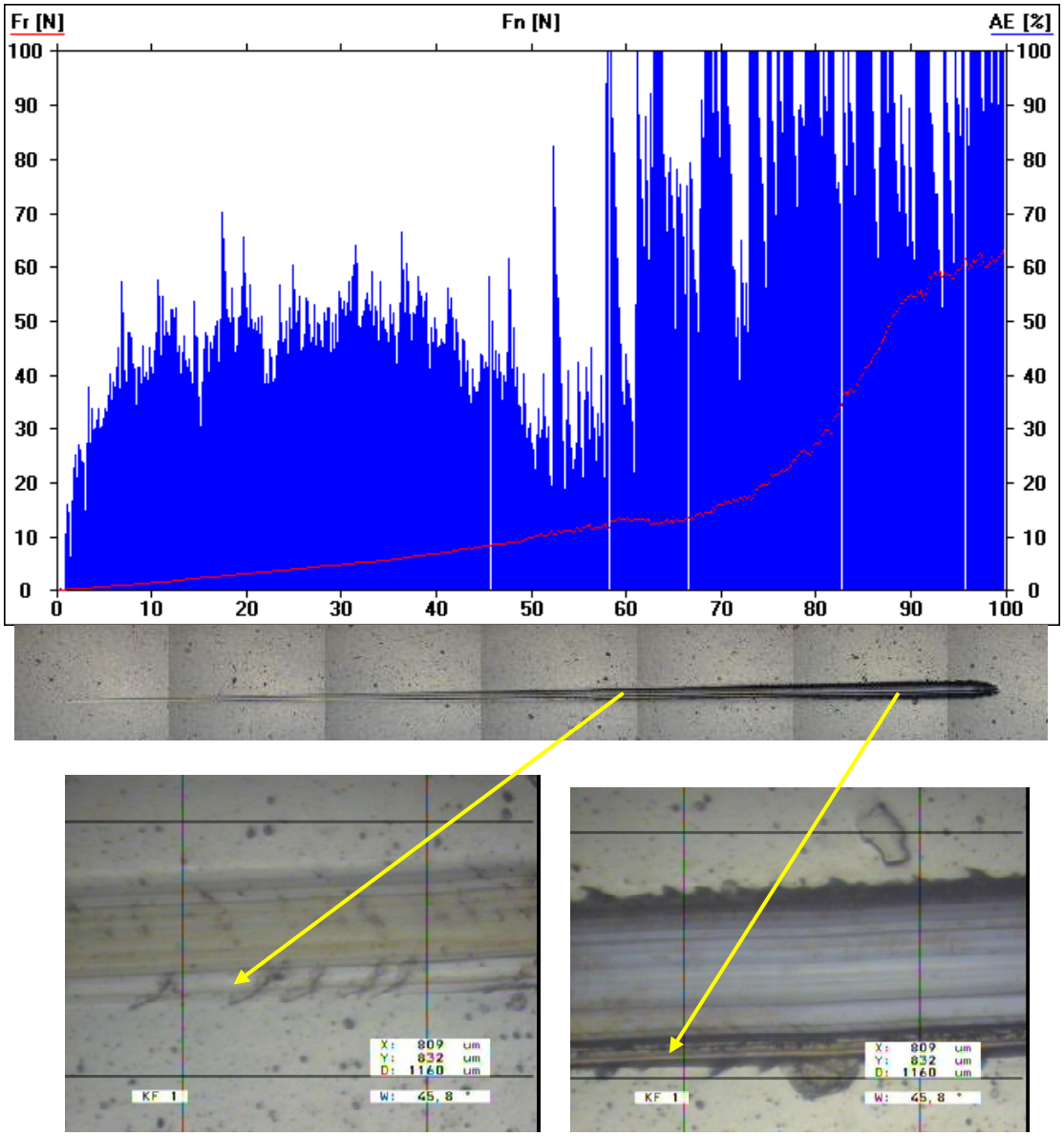
Şekil C.12: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 30 kHz pulse frekansında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



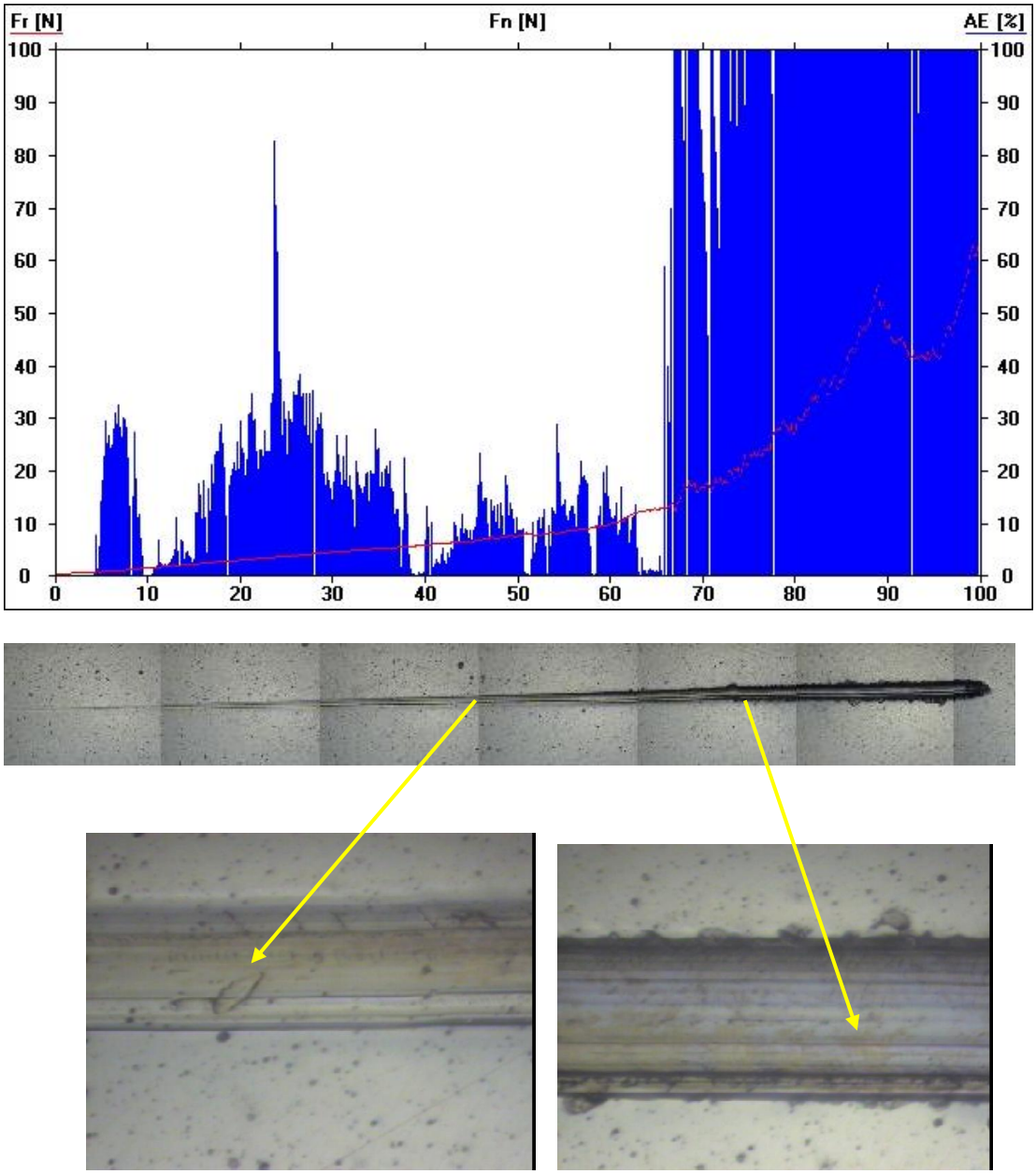
Şekil C.13: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 40 kHz pulse frekansında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



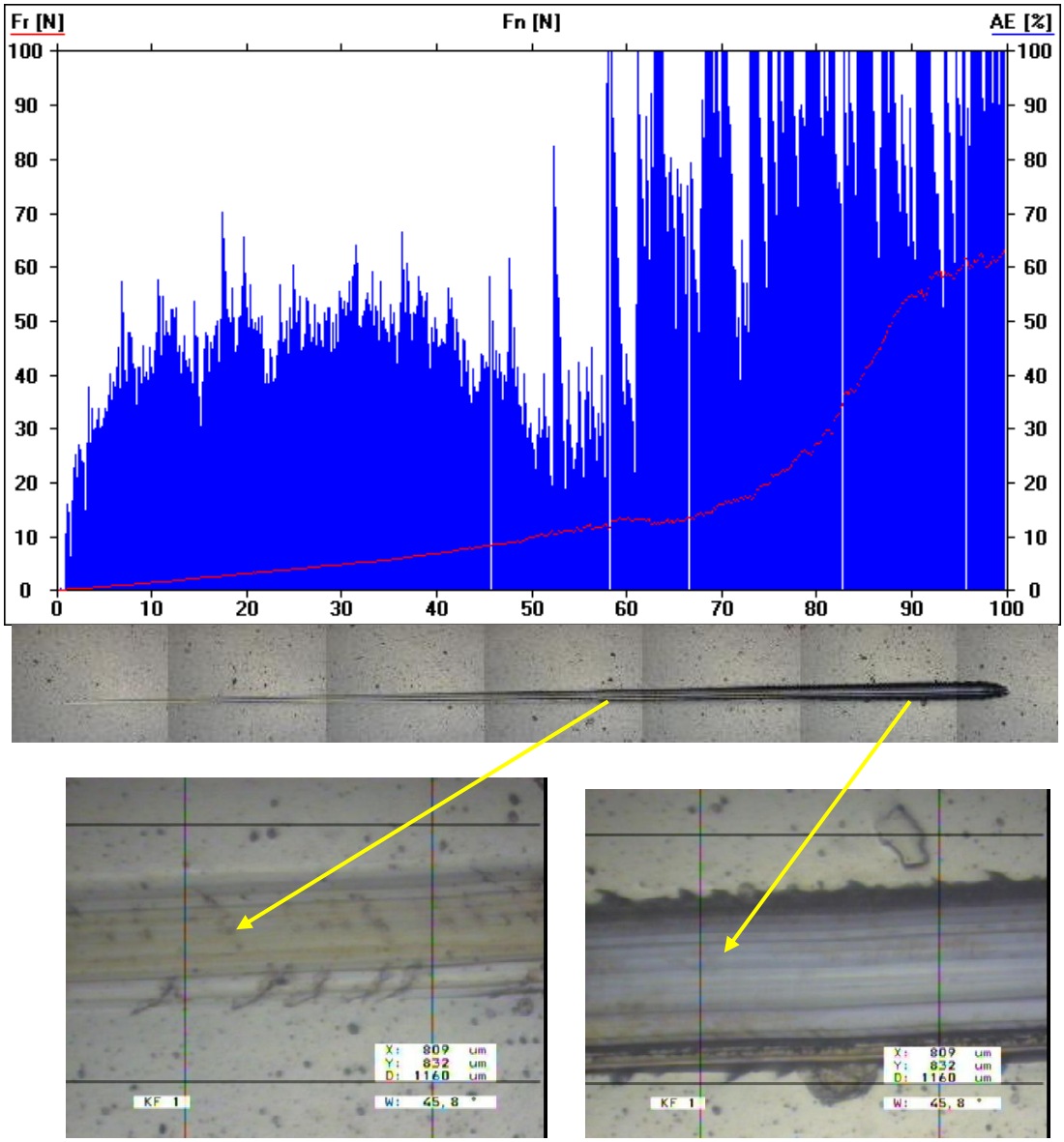
Şekil C.14: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



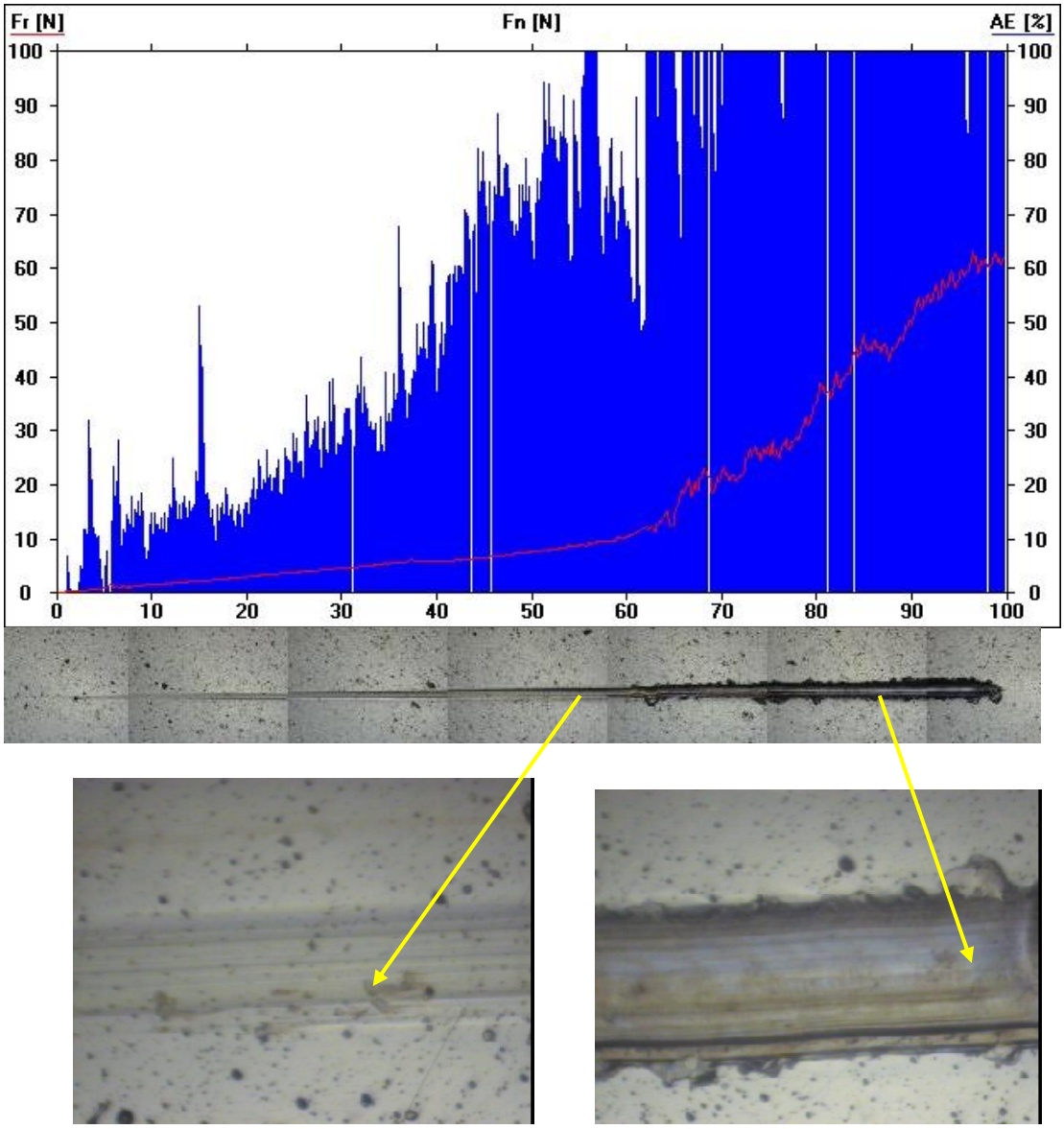
Şekil C.15: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +0 volt pozitif voltajda (ünipolar modda) yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



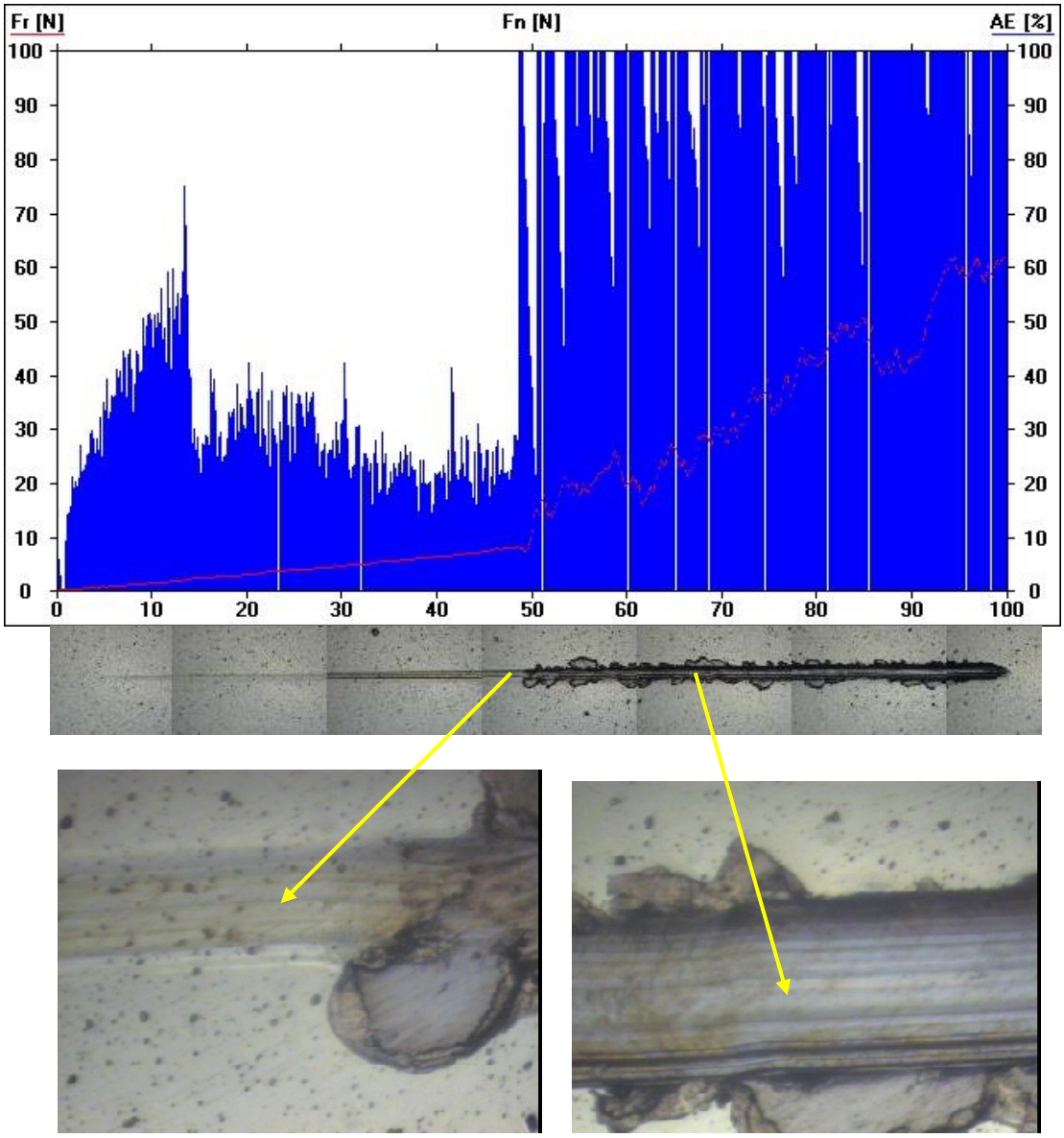
Şekil C.16: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltajda yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



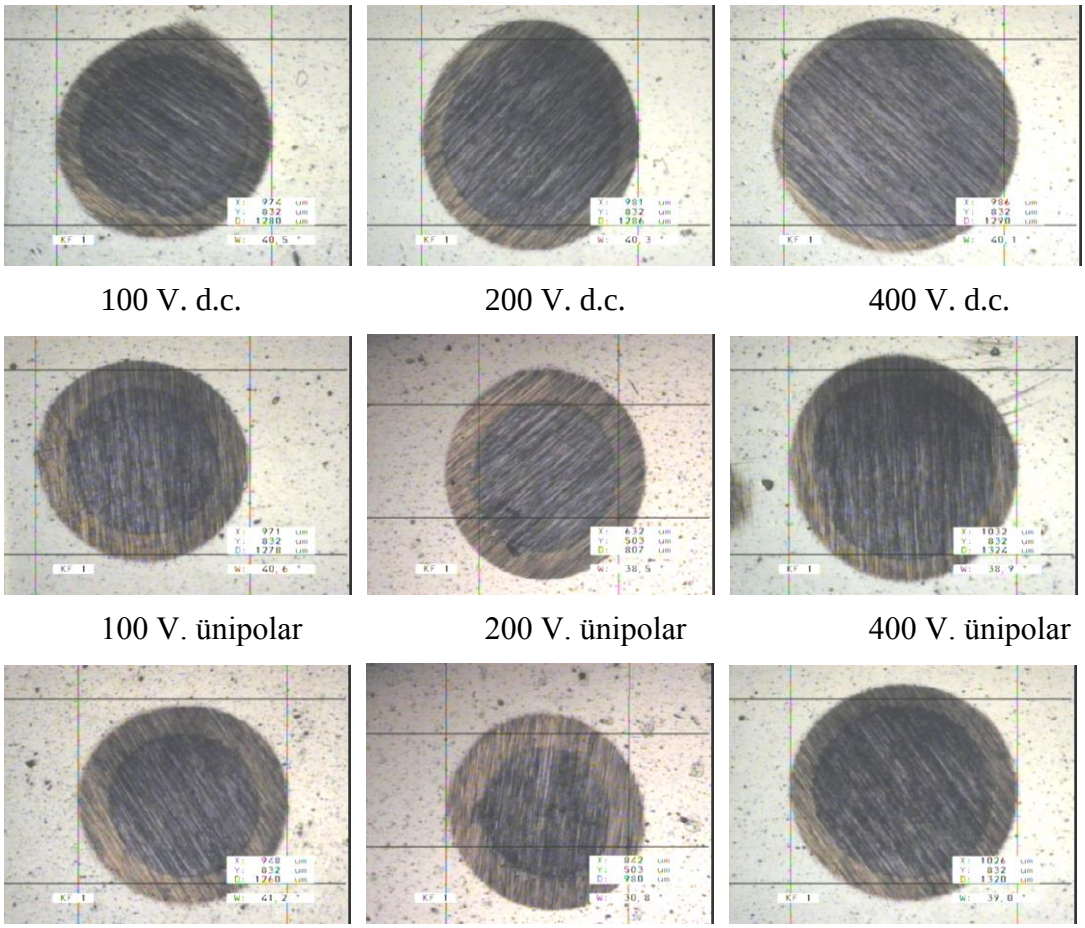
Şekil C.17: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +30 volt pozitif voltajda yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-C (devam)



Şekil C.18: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +45 volt pozitif voltajda yapılan kaplamanın çizik grafiği ve izi.

EK-D



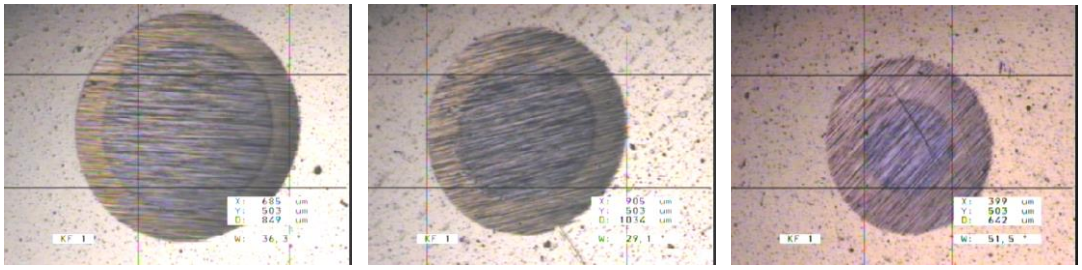
100 V. d.c. 200 V. d.c. 400 V. d.c.

100 V. ünipolar 200 V. ünipolar 400 V. ünipolar

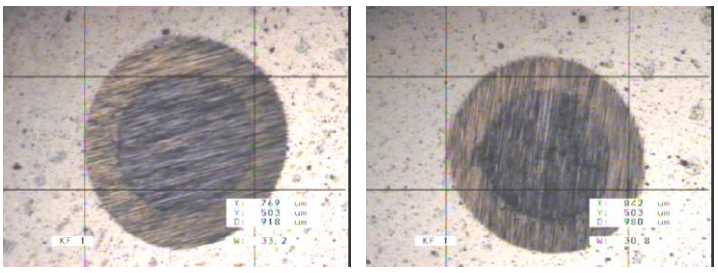
100 V. abp 200 V. abp 400 V. abp

Şekil D.1: Çeşitli bias modlarında ve voltajlarında üretilen ZrN kaplamaların calotest iz fotoğrafları.

EK-D (devam)

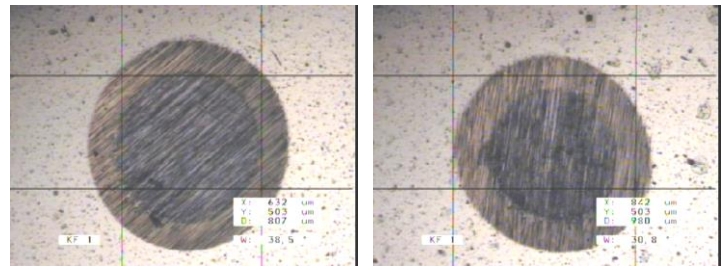


10 kHz 20 kHz 30 kHz

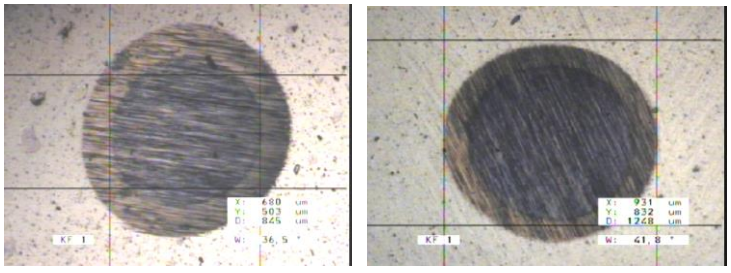


40 kHz 50 kHz

Şekil D.2: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias modunda ve +15 volt pozitif voltaj (Vref+) değerinde, çeşitli pulse frekanslarında üretilen ZrN kaplamaların calotest izlerinin optik mikroskop fotoğrafları.



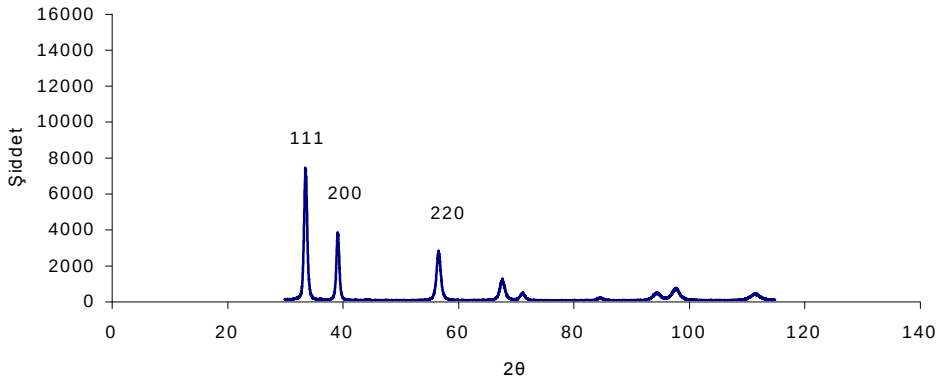
+0 V. +15 V.



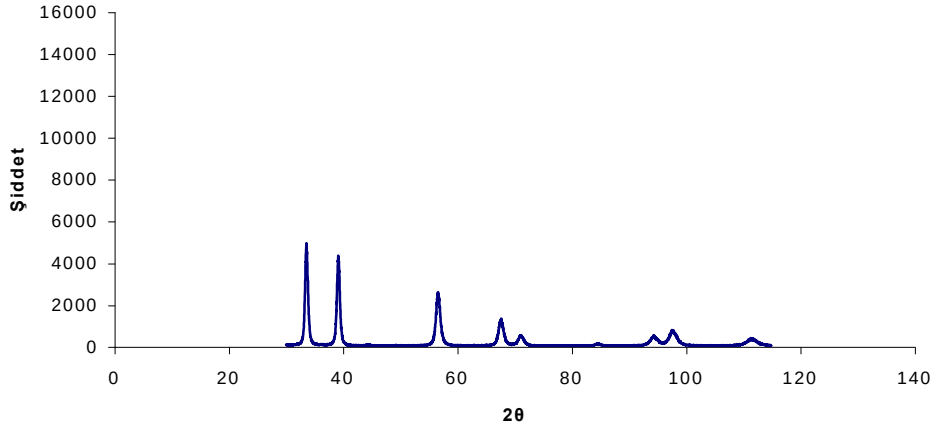
+30 V. +45 V.

Şekil D.3: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias modunda ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj (Vref+) değerlerinde üretilen ZrN kaplamaların calotest izlerinin optik mikroskop fotoğrafları.

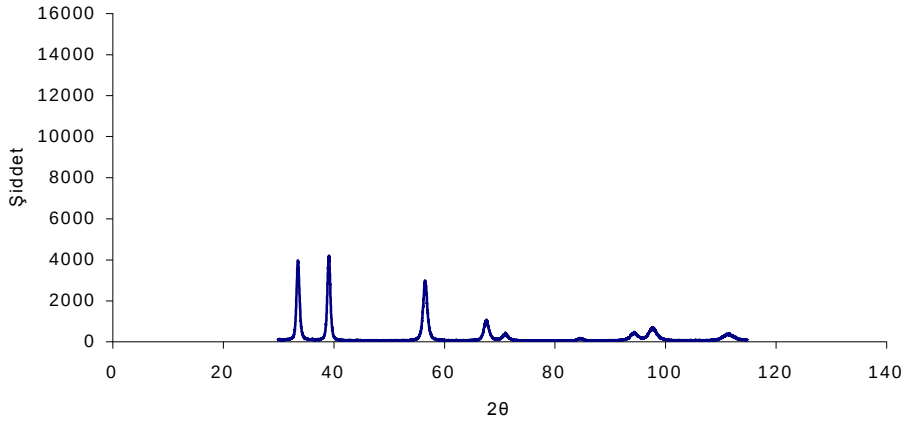
EK-E



(a)



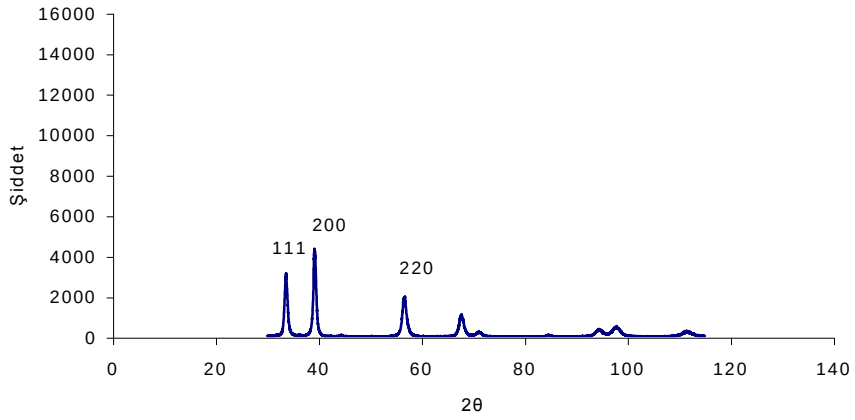
(b)



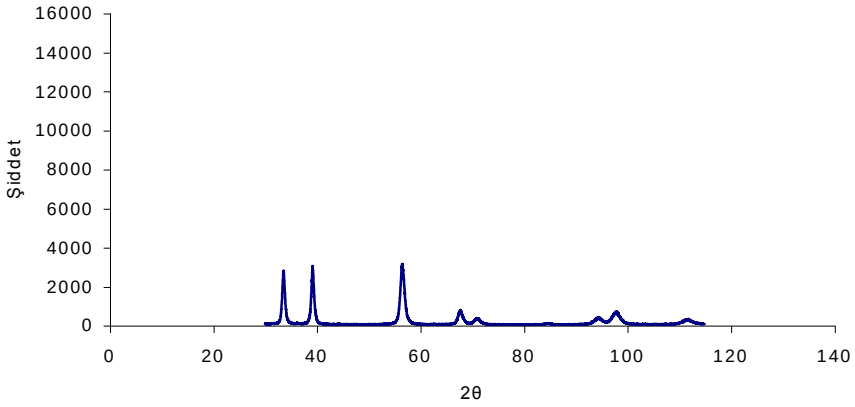
(c)

Şekil E.1: Farklı d.c. bias voltajlarında yapılan kaplamaların XRD piklerinin görünümleri: (a): -100 volt, (b): -200 volt, (c): -400 volt.

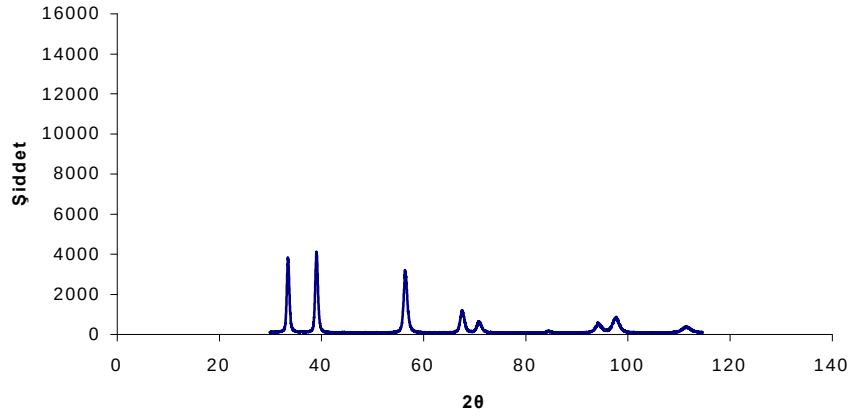
EK-E (devam)



(a)



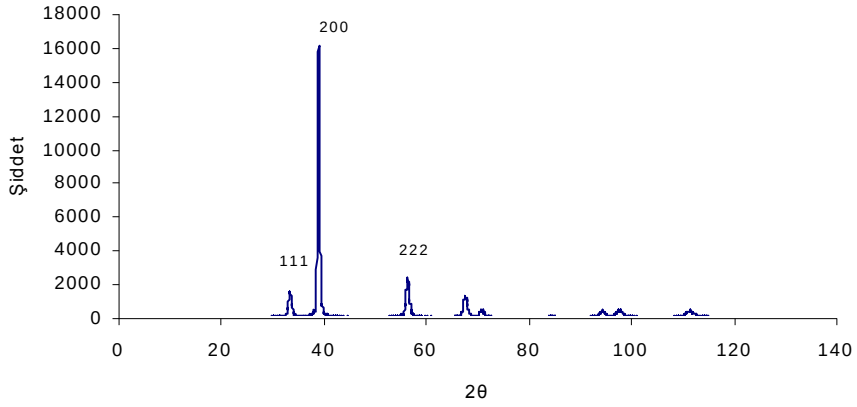
(b)



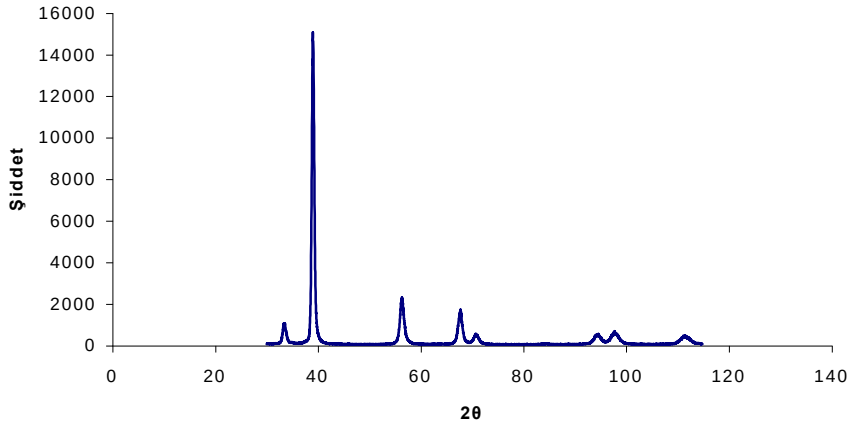
(c)

Şekil E.2: Farklı ünipolar pulse bias voltajlarında yapılan kaplamaların XRD piklerinin görünümleri: (a): -100 volt, (b): -200 volt, (c): -400 volt.

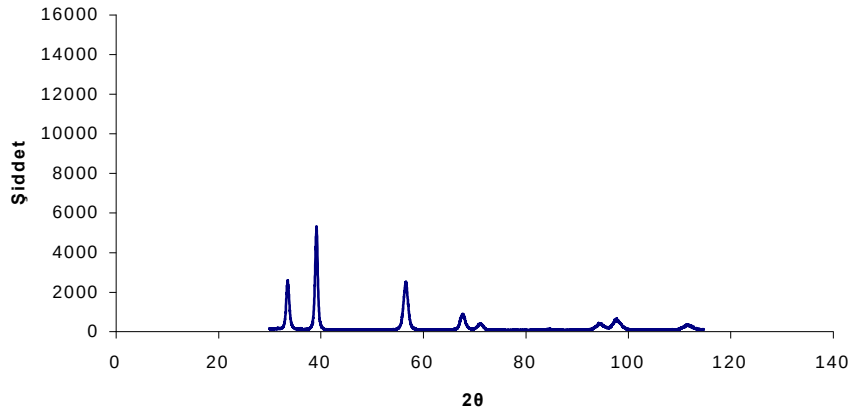
EK-E (devam)



(a)



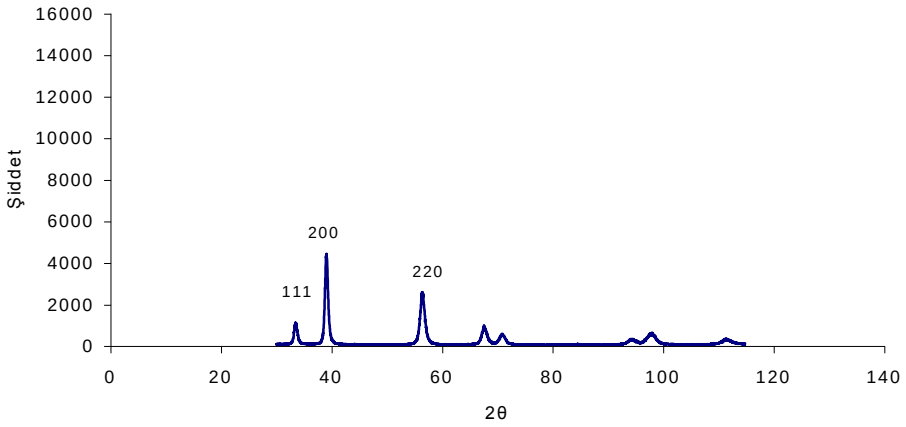
(b)



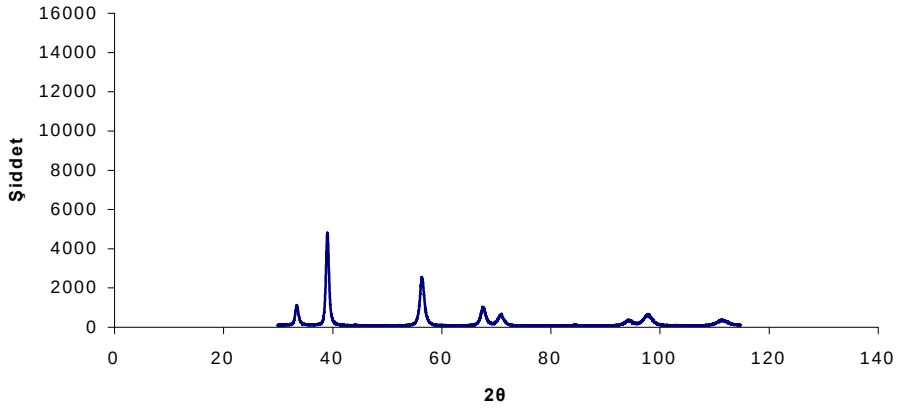
(c)

Şekil E.3: Farklı asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında yapılan kaplamaların XRD piklerinin görünümleri: (a): -100 volt, (b): -200 volt, (c): -400 volt.

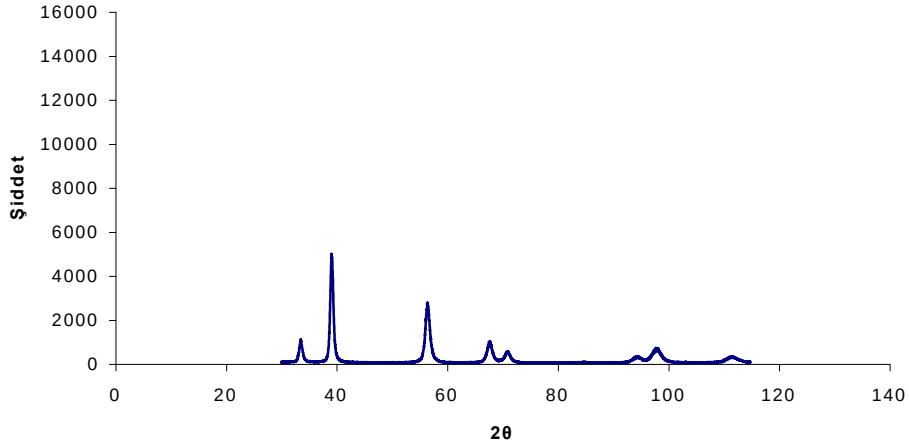
EK-E (devam)



(a)



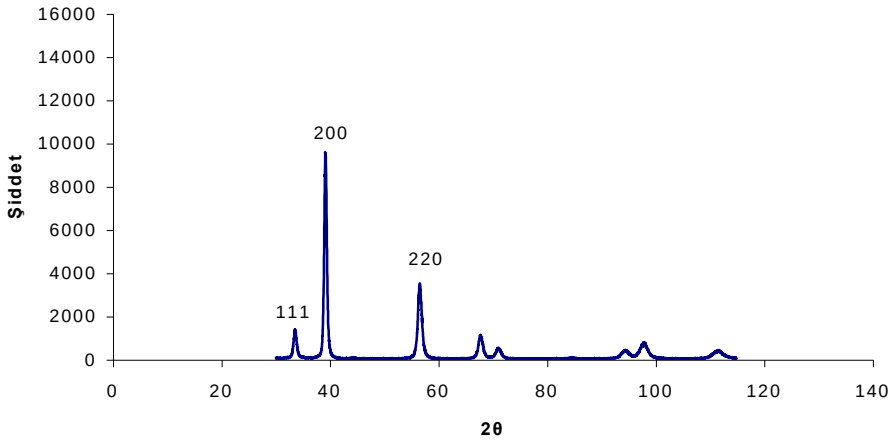
(b)



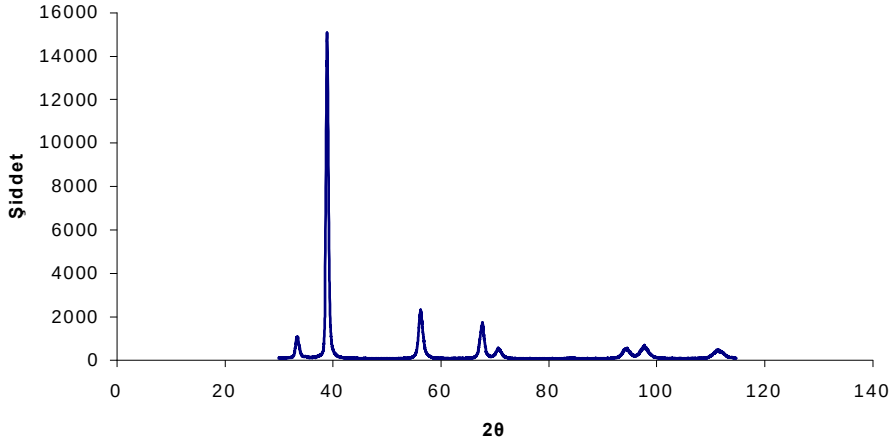
(c)

Devamı sonraki sayfada

EK-E (devam)



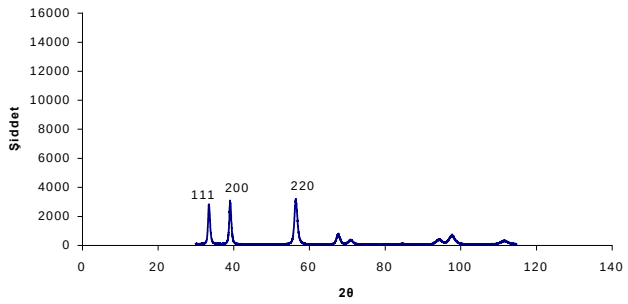
(d)



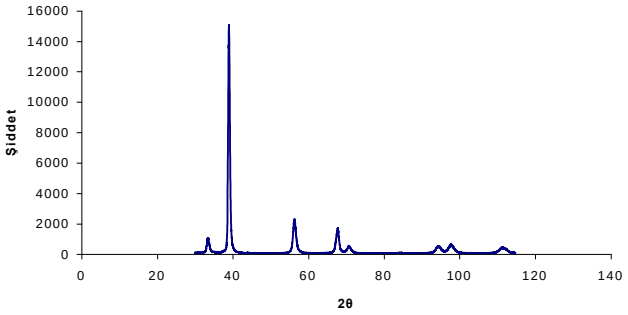
(e)

Şekil E.4: -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve Vref+ = +15 volt pozitif voltaj değişiminde, çeşitli pulse frekanslarında yapılan kaplamaların XRD piklerinin görünümleri: (a): 10 kHz, (b): 20 kHz, (c): 30 kHz, (d): 40 kHz, (e): 50 kHz.

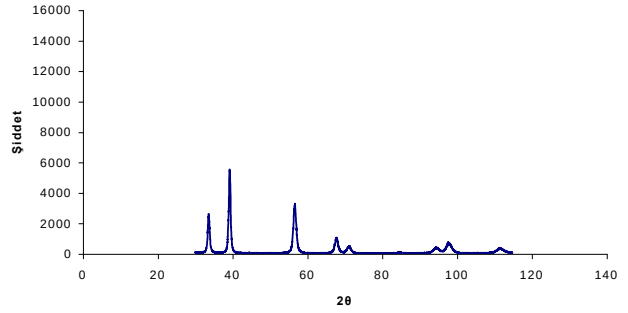
EK-E (devam)



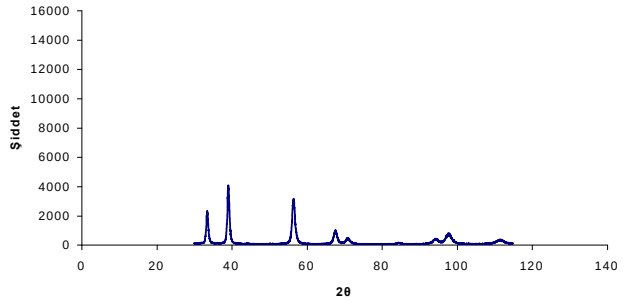
(a)



(b)



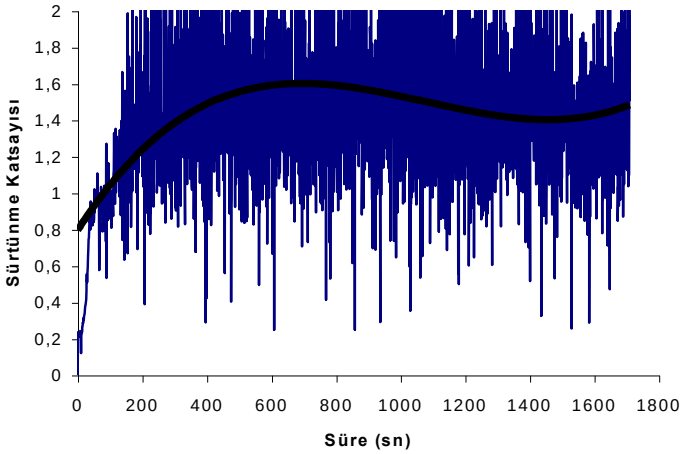
(c)



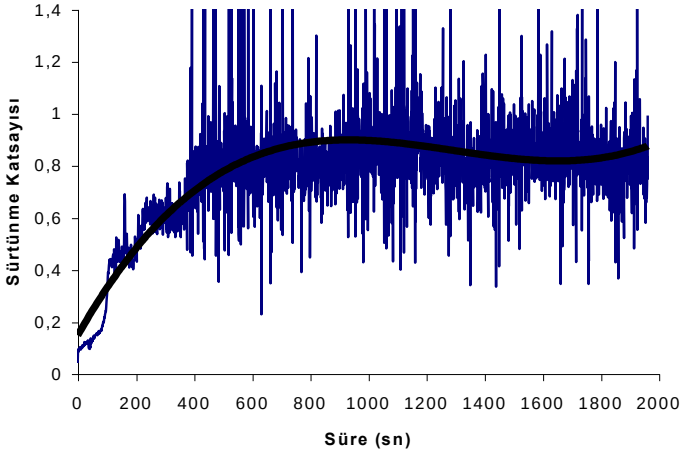
(d)

Şekil E.5: -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında, çeşitli pozitif voltaj değişim değerlerinde yapılan kaplamaların XRD piklerinin görünümleri. (a): Vref+ = +0 volt (ünipolar mod), (b): Vref+ = +15 volt, (c): Vref+ = +30 volt, (d): Vref+ = +45 volt.

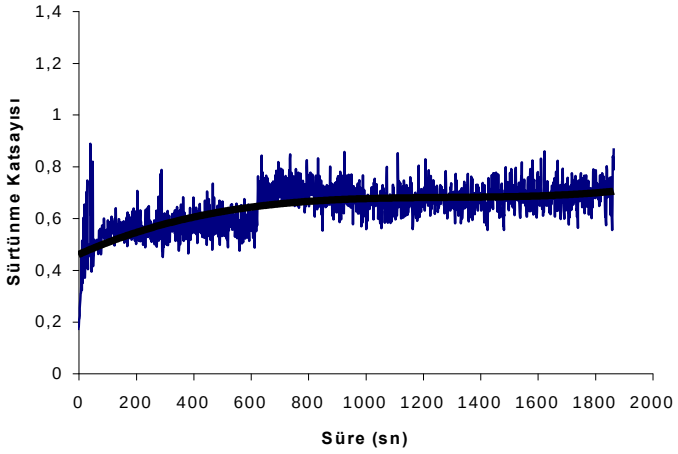
EK-F



-100 V.



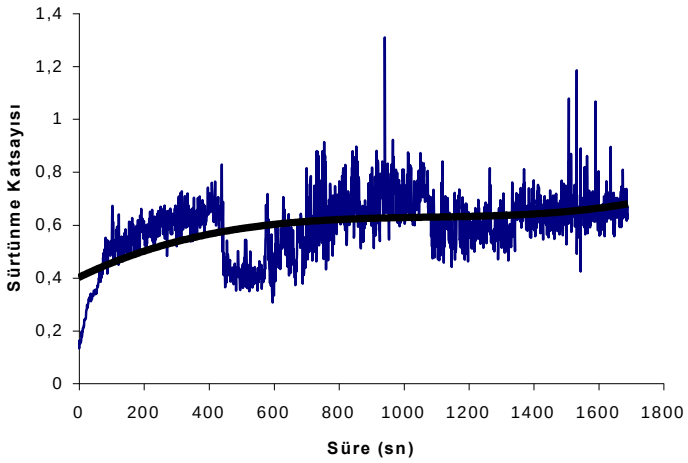
-200 V.



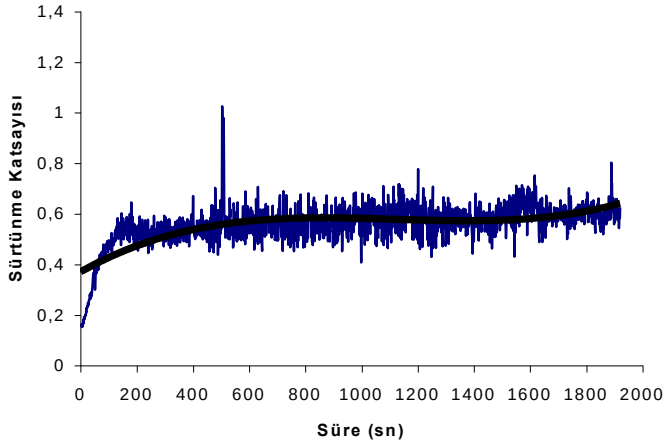
-400 V.

Şekil F.1: Çeşitli d.c. bias voltajlarında kaplama sürtünme katsayıları.

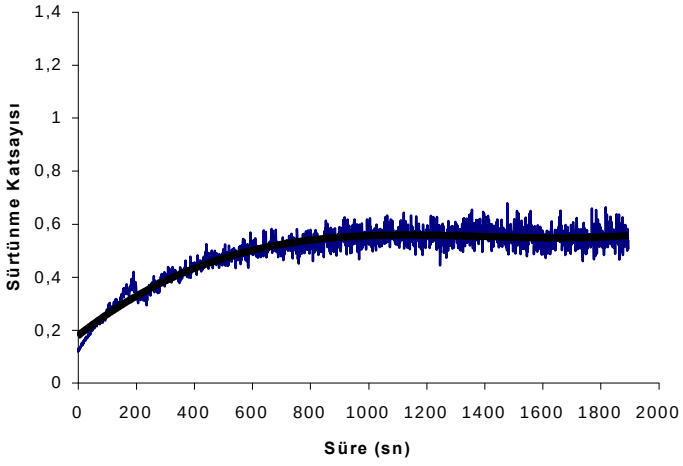
EK-F (devam)



-100 V.



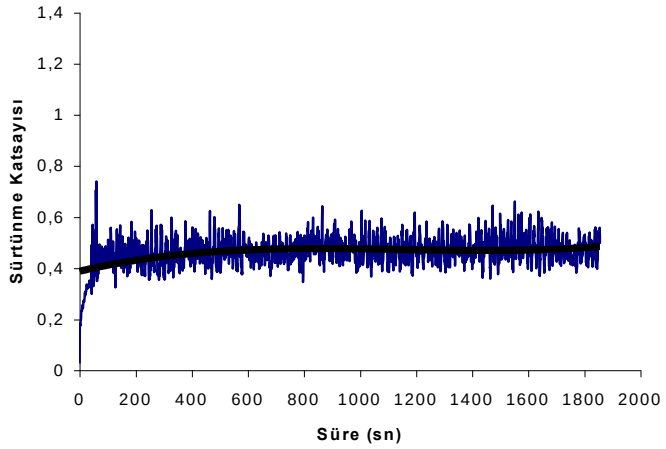
-200 V.



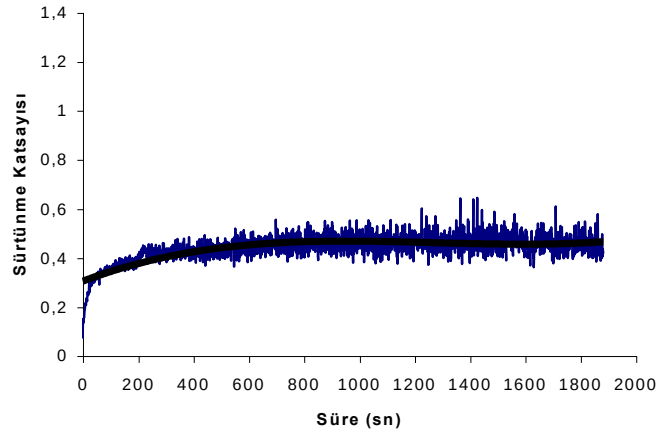
-400 V.

Şekil F.2: Çeşitli ünipolar pulse bias voltajlarında kaplama sürtünme katsayıları.

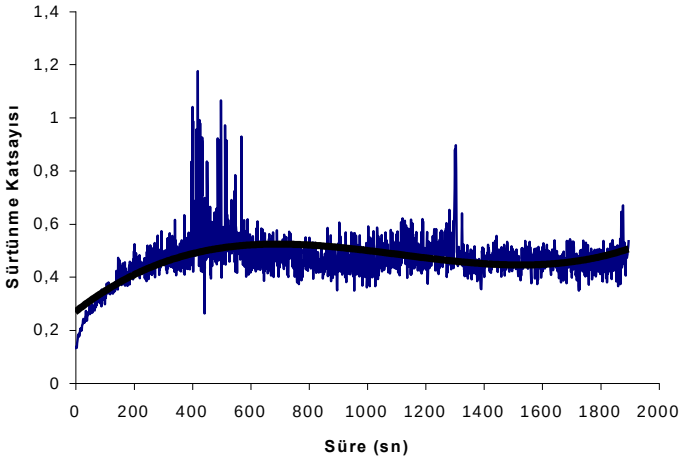
EK-F (devam)



-100 V.



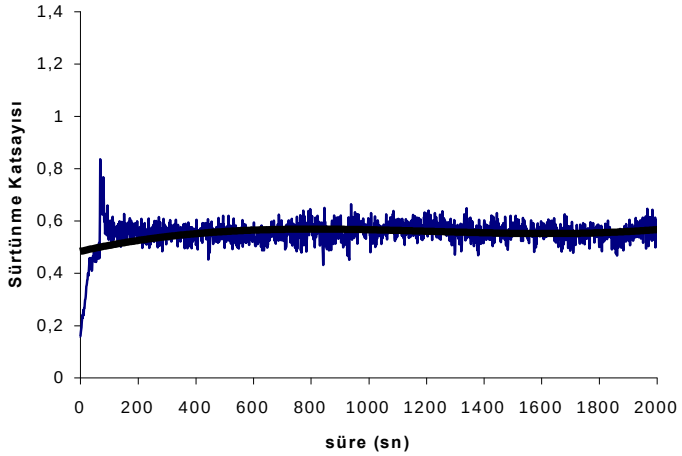
-200 V.



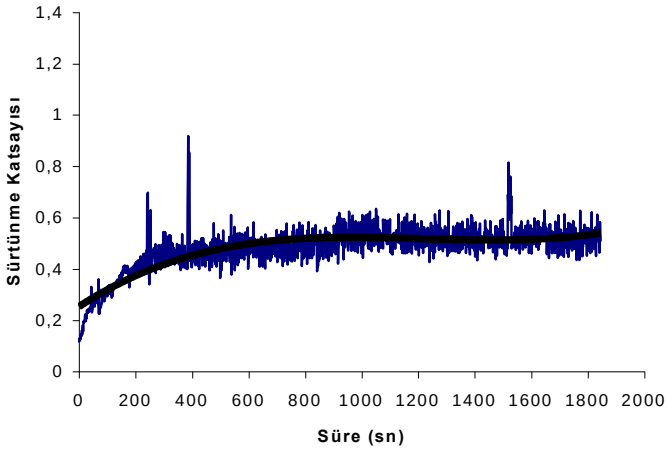
-400 V.

Şekil F.3: Çeşitli asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında kaplama sürtünme katsayıları.

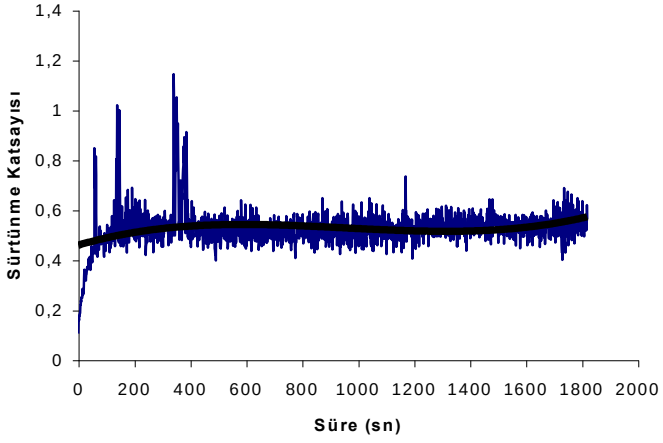
EK-F (devam)



10 kHz



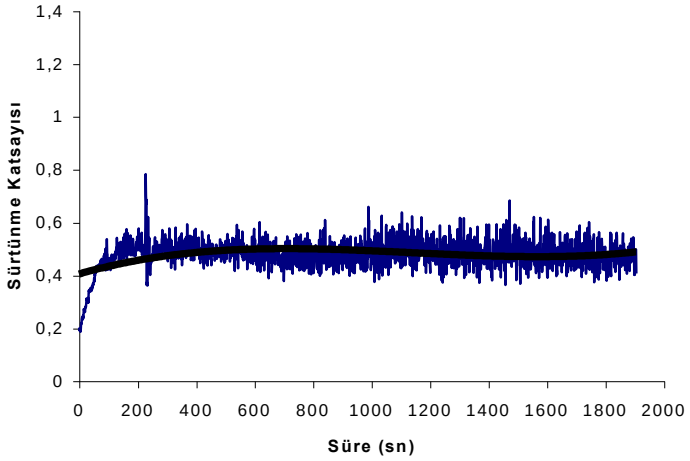
20 kHz



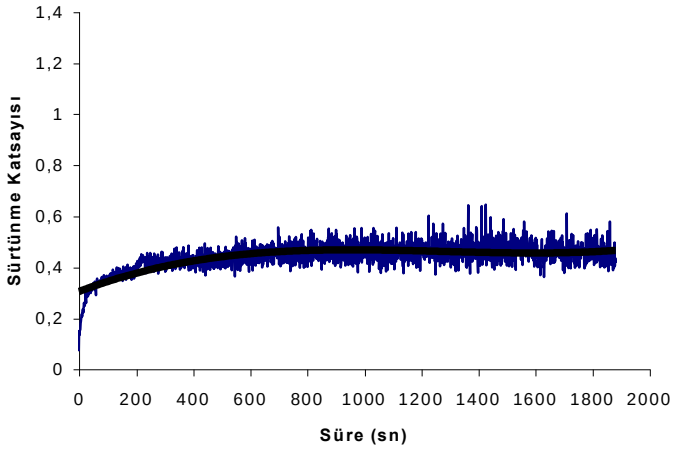
30 kHz

Devamı sonraki sayfada

EK-F (devam)



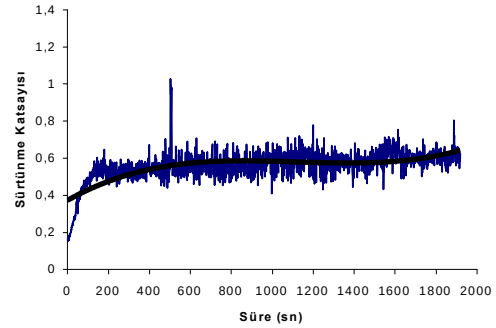
40 kHz



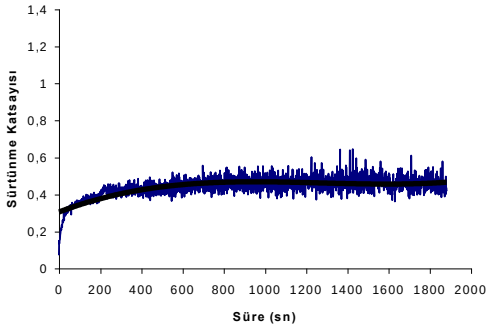
50 kHz

Şekil F.4: -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj (Vref+) değerinde, çeşitli pulse frekanslarında kaplama sürtünme katsayıları.

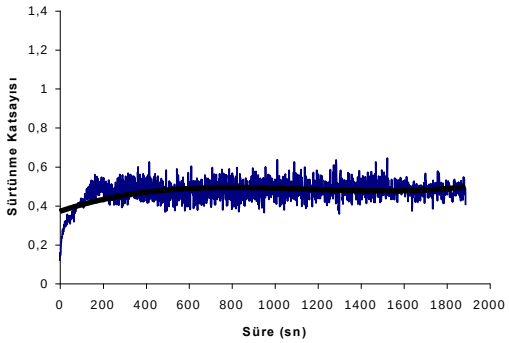
EK-F (devam)



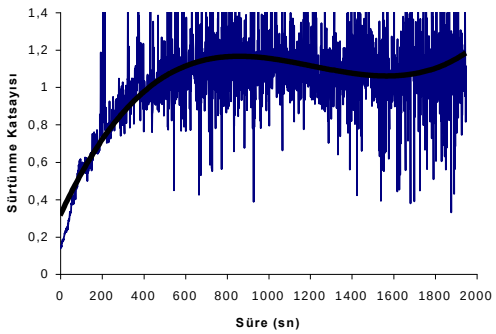
+0 V.



+15 V.



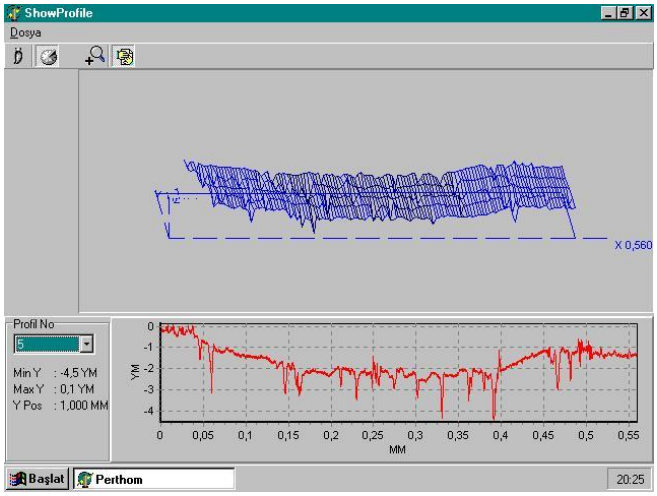
+30 V.



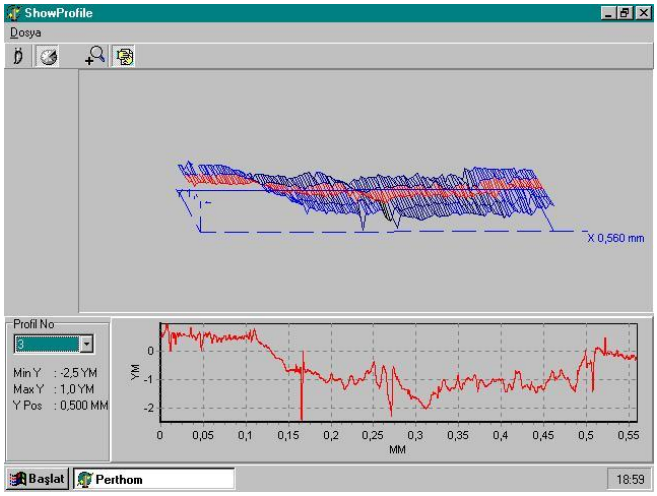
+45 V.

Şekil F.5: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve 50 kHz pulse frekansında çeşitli pozitif voltaj değerlerinde kaplama sürtünme katsayıları.

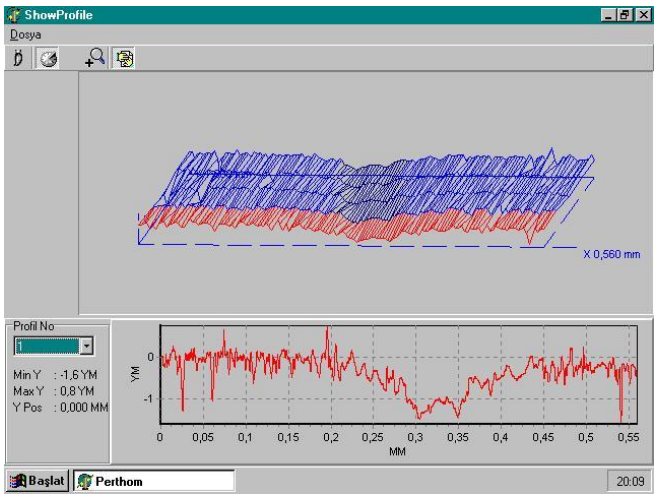
EK-G



-100 volt



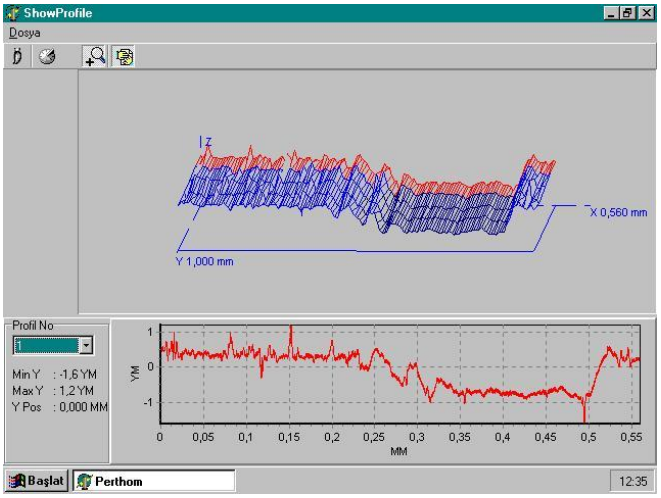
-200 volt



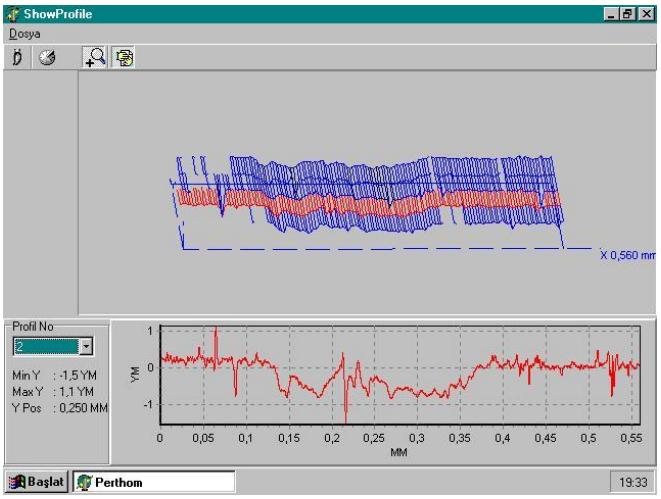
-400 volt

Şekil G.1: d.c. bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma iz profilleri.

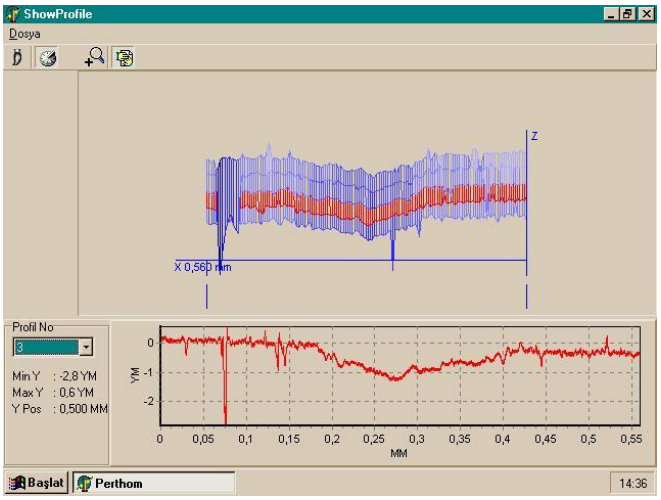
EK-G (devam)



-100 volt



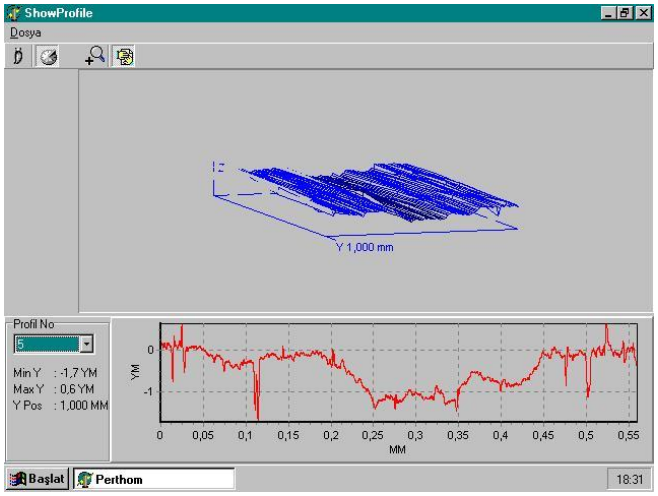
-200 volt



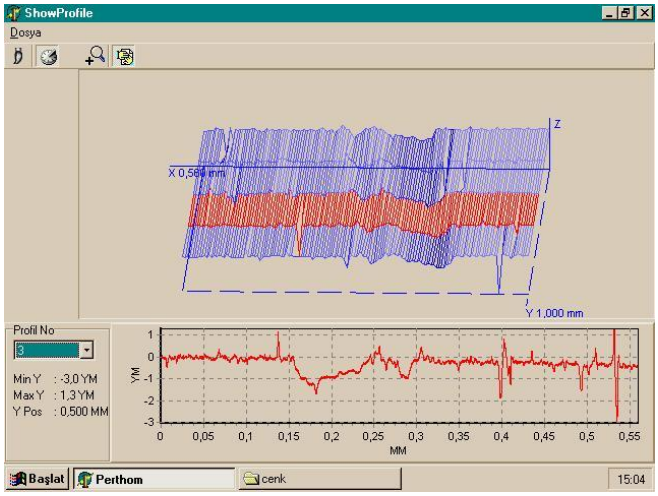
-400 volt

Şekil G.2: Ünipolar pulse bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma iz profilleri.

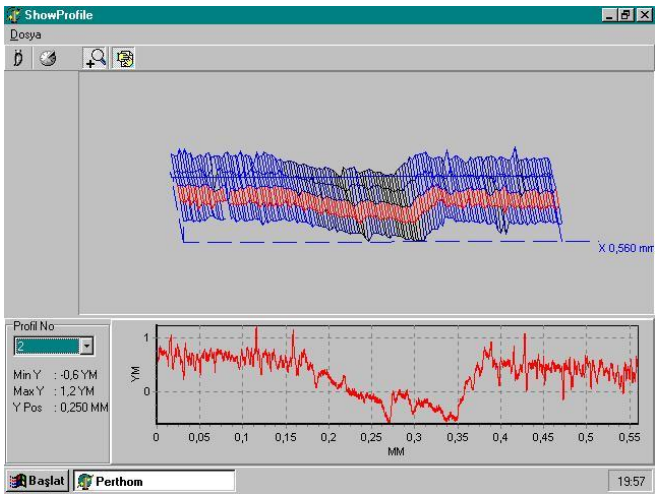
EK-G (devam)



-100 volt



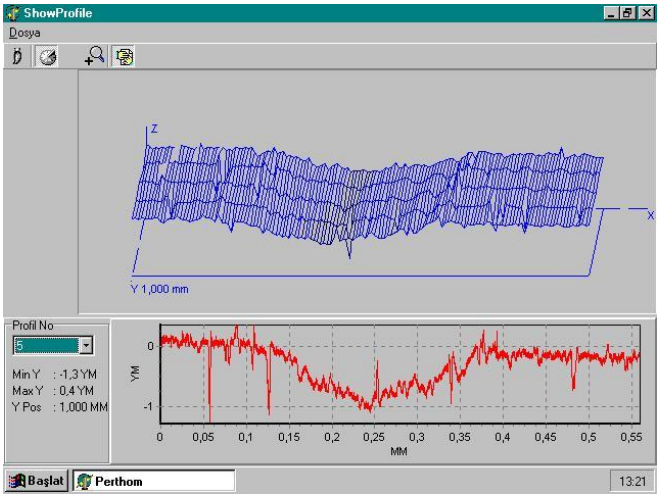
-200 volt



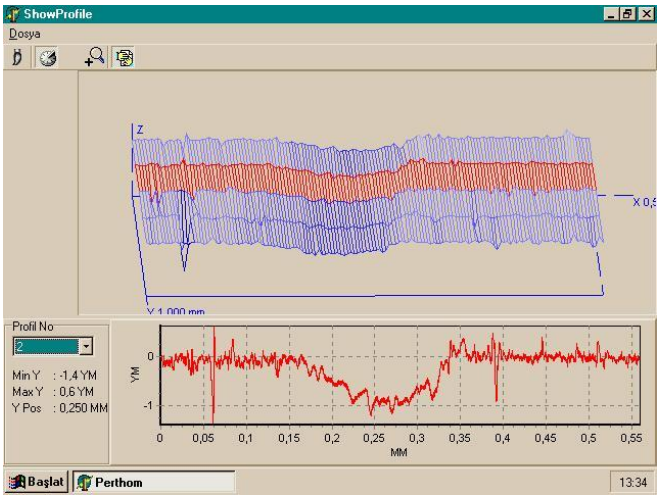
-400 volt

Şekil G.3: Asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma iz profilleri.

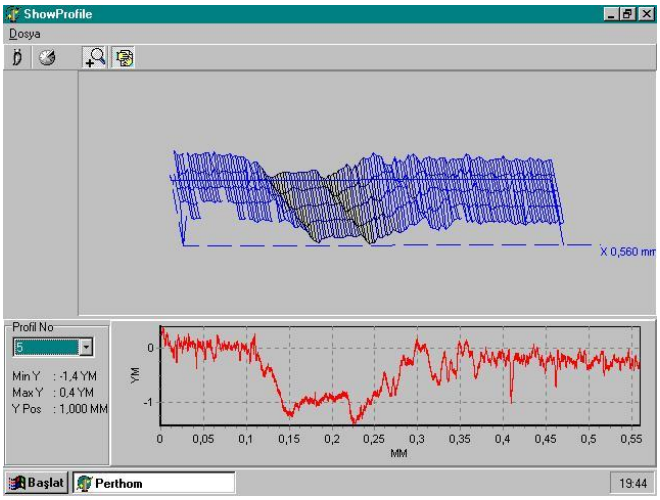
EK-G (devam)



10 kHz



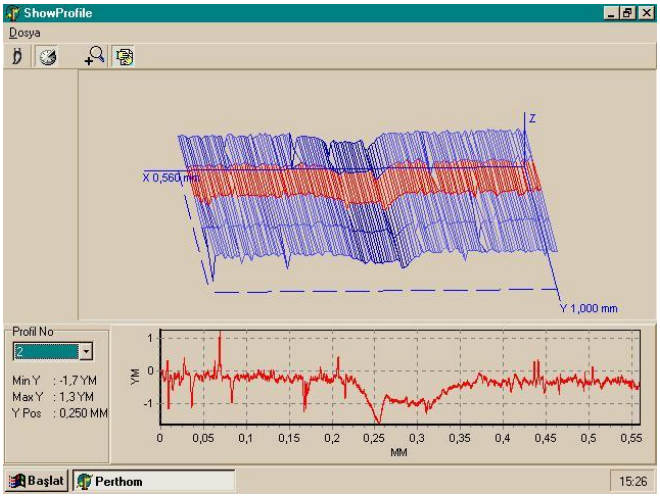
20 kHz



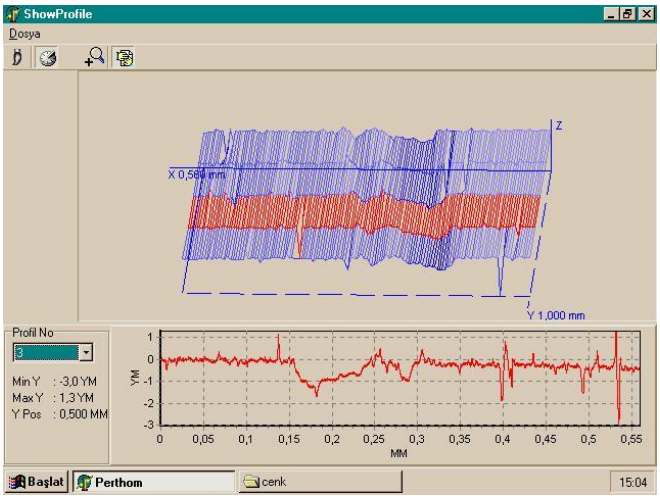
30 kHz

Devamı sonraki sayfada

EK-G (devam)



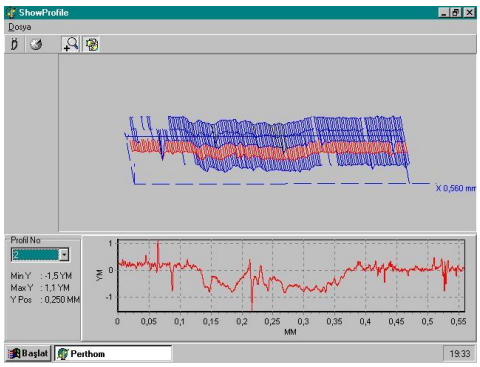
40 kHz



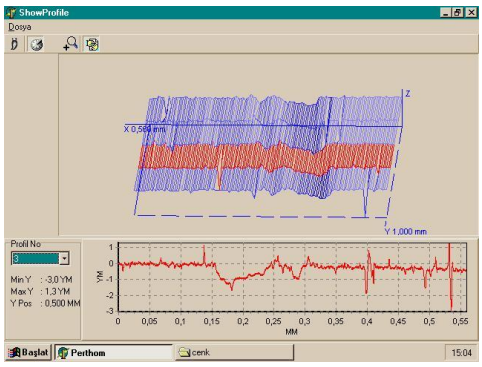
50 kHz

Şekil G.4: -200 V. asimetrik bipolar pulse bias voltajında ve +15 volt pozitif voltaj (Vref+) değerinde, çeşitli pulse frekanslarında kaplama üzerindeki aşınma iz profilleri.

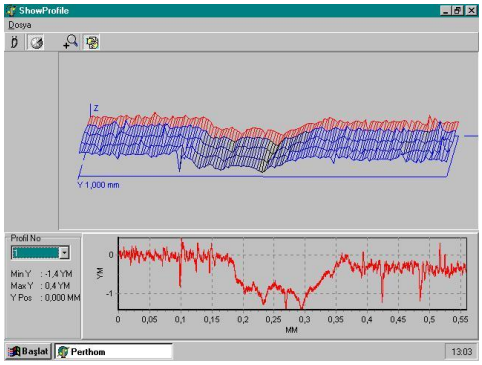
EK-G (devam)



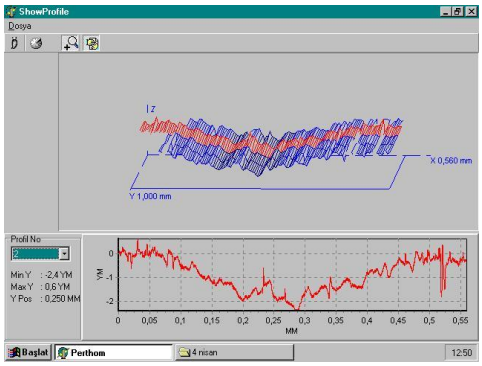
+0 volt



+15 volt



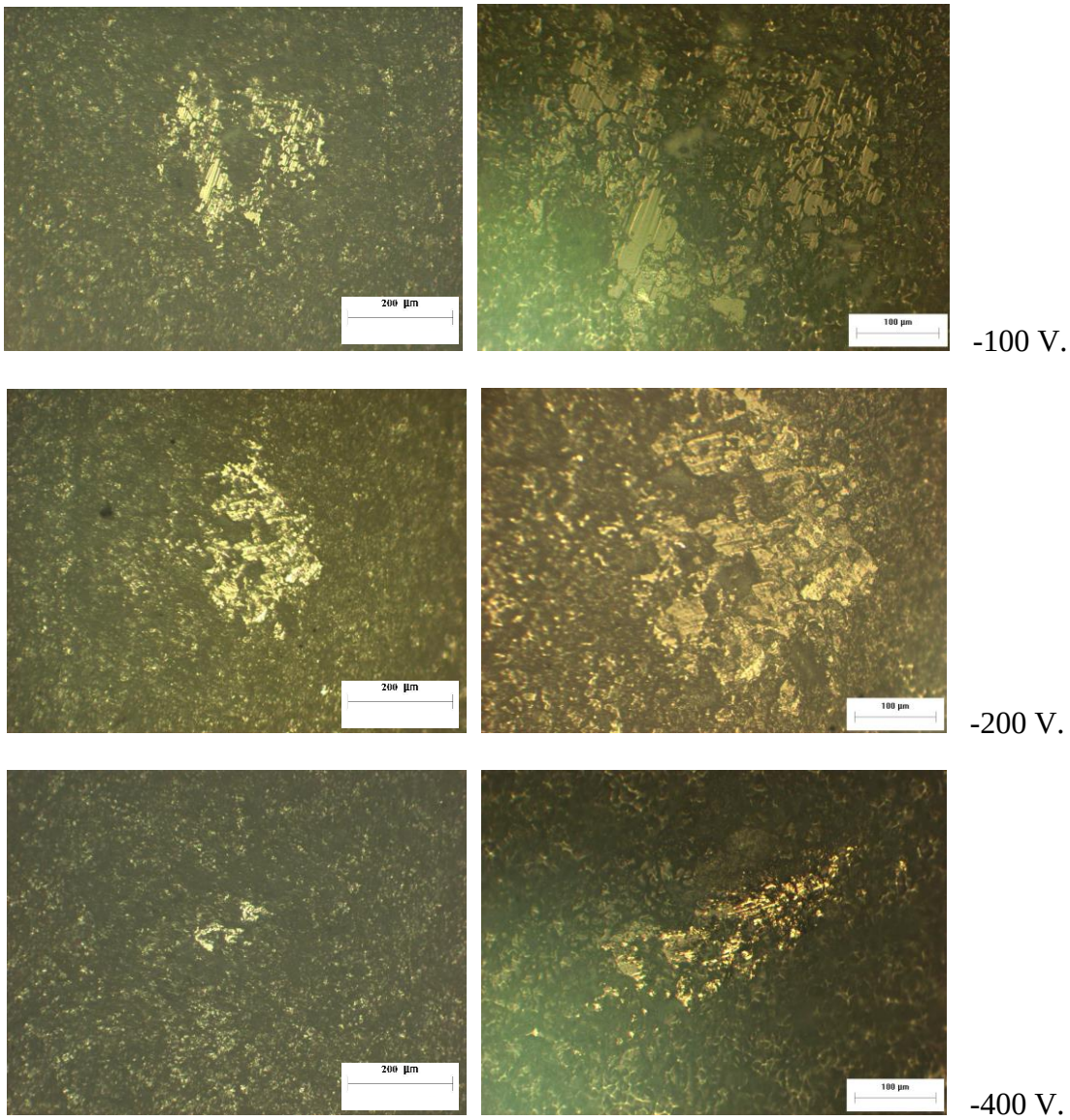
+30 volt



+45 volt

Şekil G.5: -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında ve 50 kHz pulse frekansında çeşitli pozitif voltaj değerlerinde kaplama üzerindeki aşınma iz profilleri.

EK-H



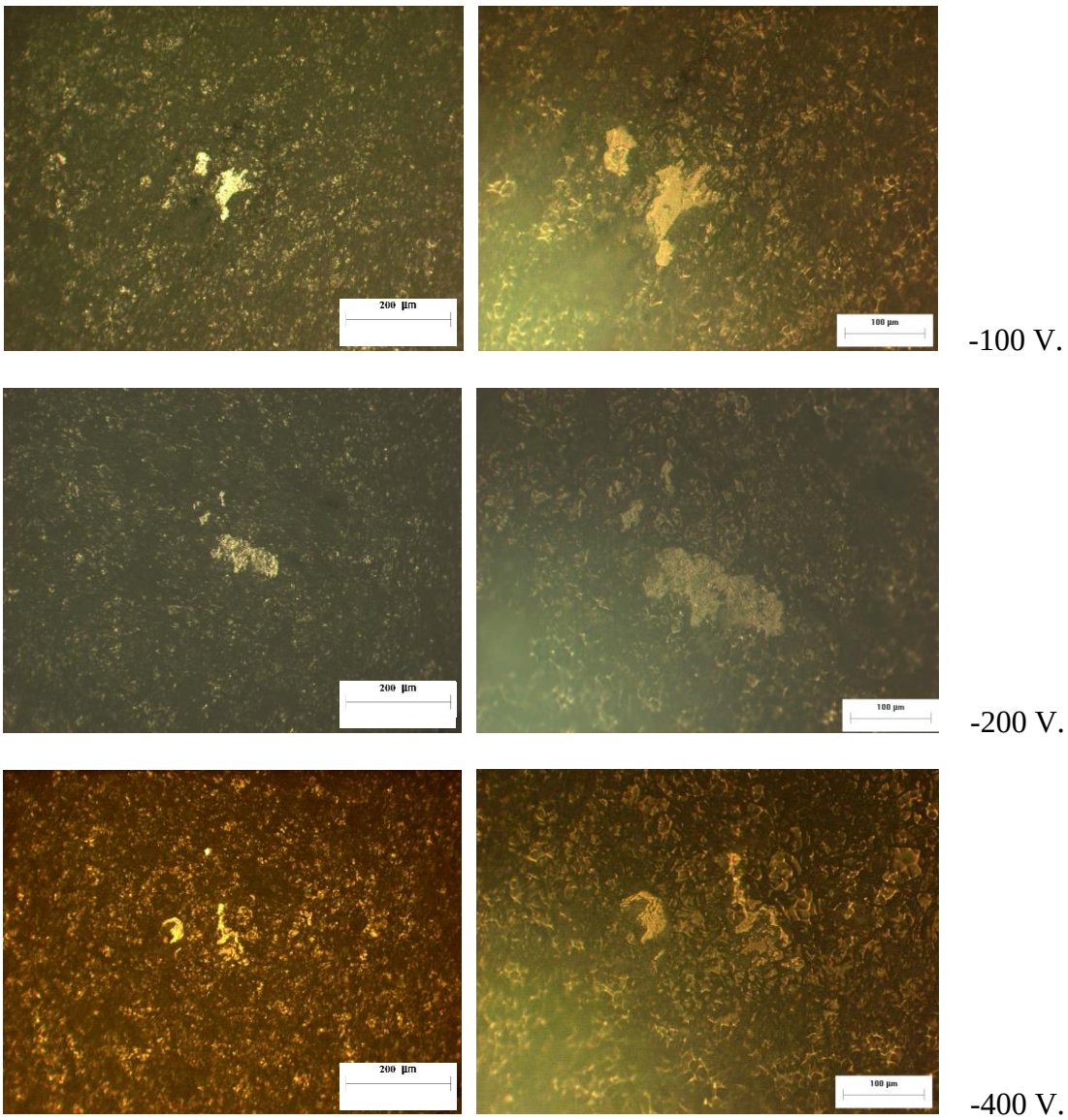
-100 V.

-200 V.

-400 V.

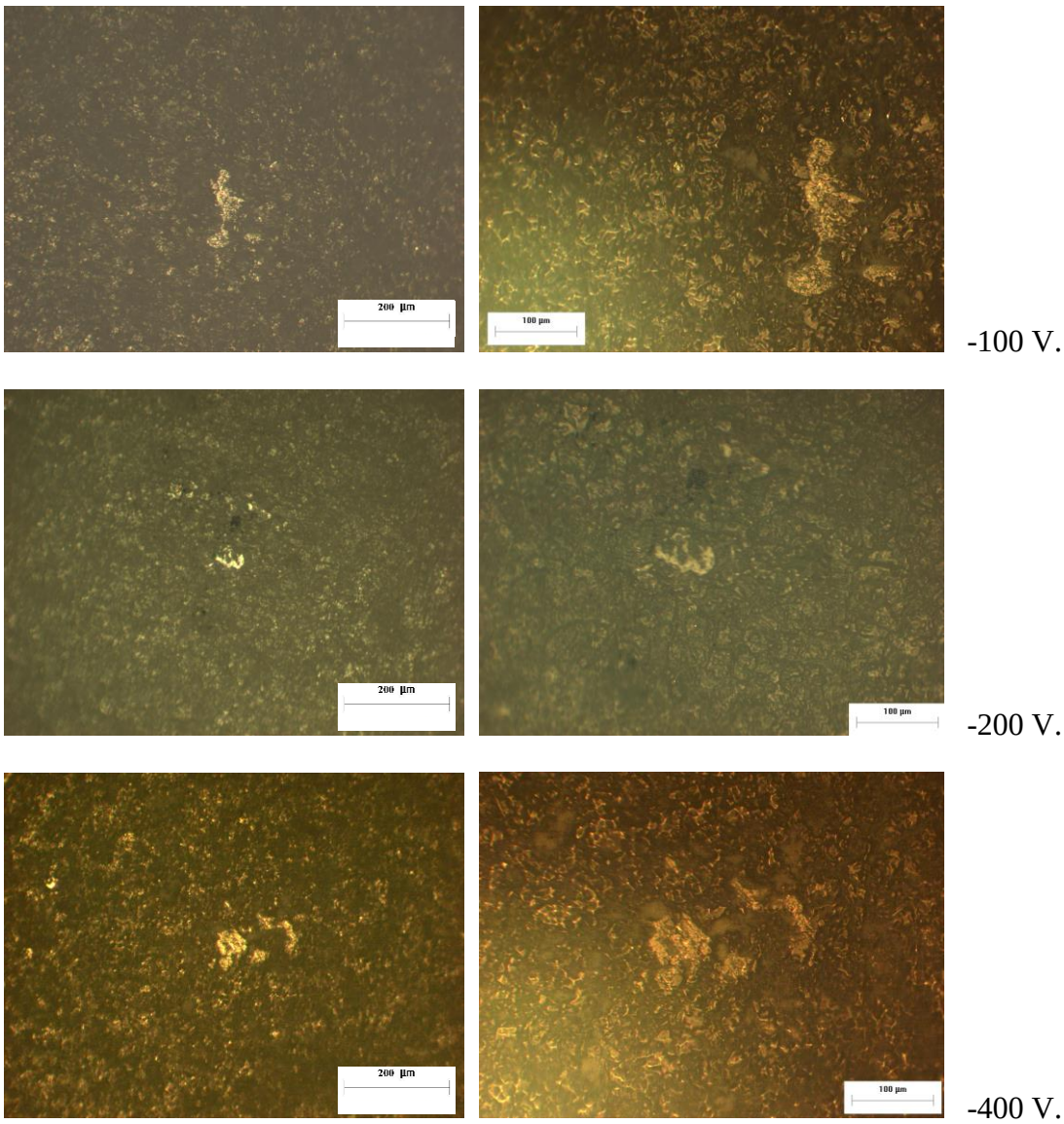
Şekil H.1: Çeşitli d.c. bias voltajları için aşındırıcı bilya üzerindeki aşınma izleri izleri.

EK-H (devam)



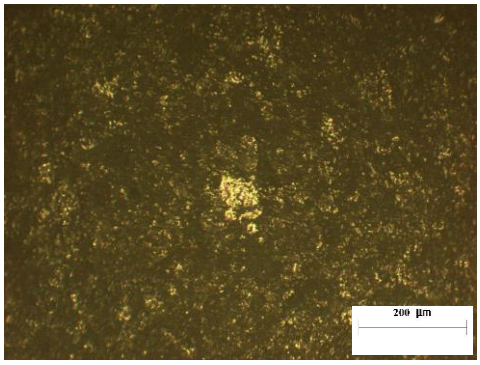
Şekil H.2: Çeşitli ünipolar pulse bias voltajları için aşındırıcı bilya üzerindeki aşınma izleri.

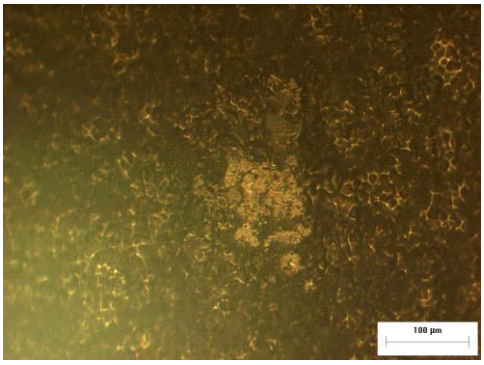
EK-H (devam)



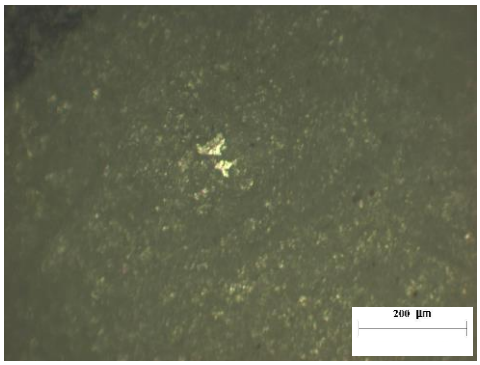
Şekil H.3: Çeşitli asimetrik bipolar pulse bias voltajları için aşındırıcı bilya üzerindeki aşınma izleri.

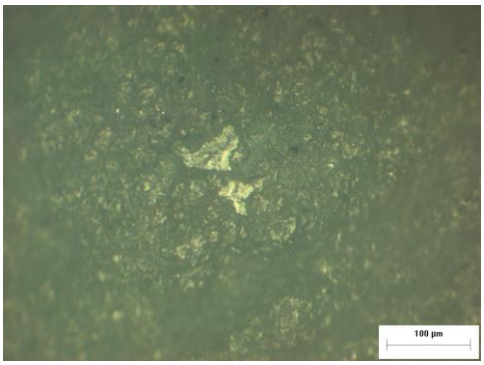
EK-H (devam)



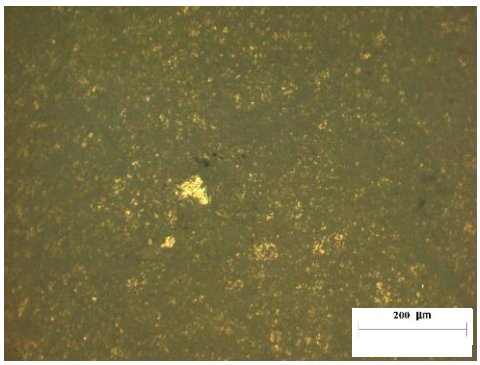


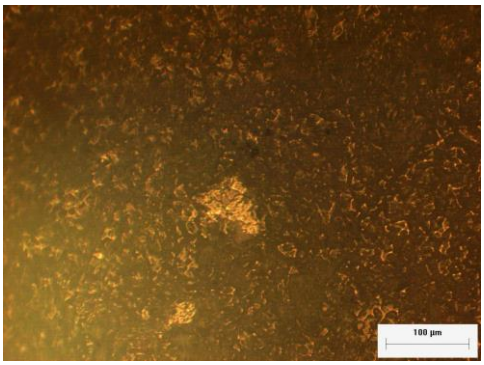
10 kHz





20 kHz

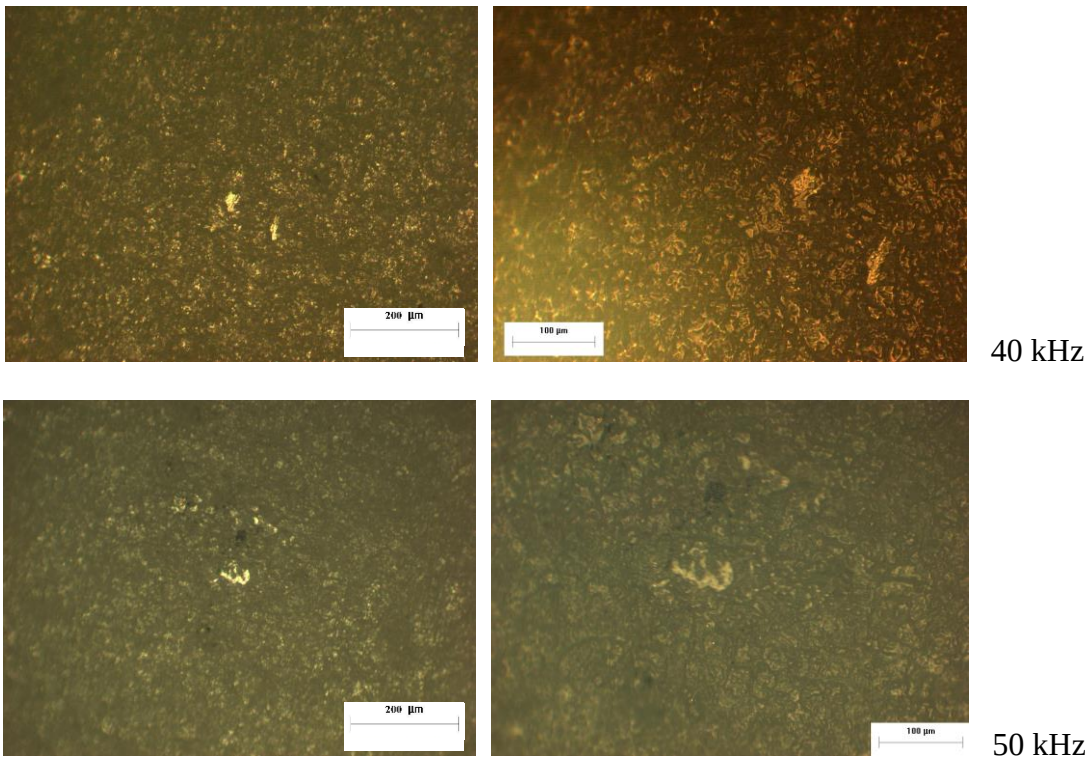




30 kHz

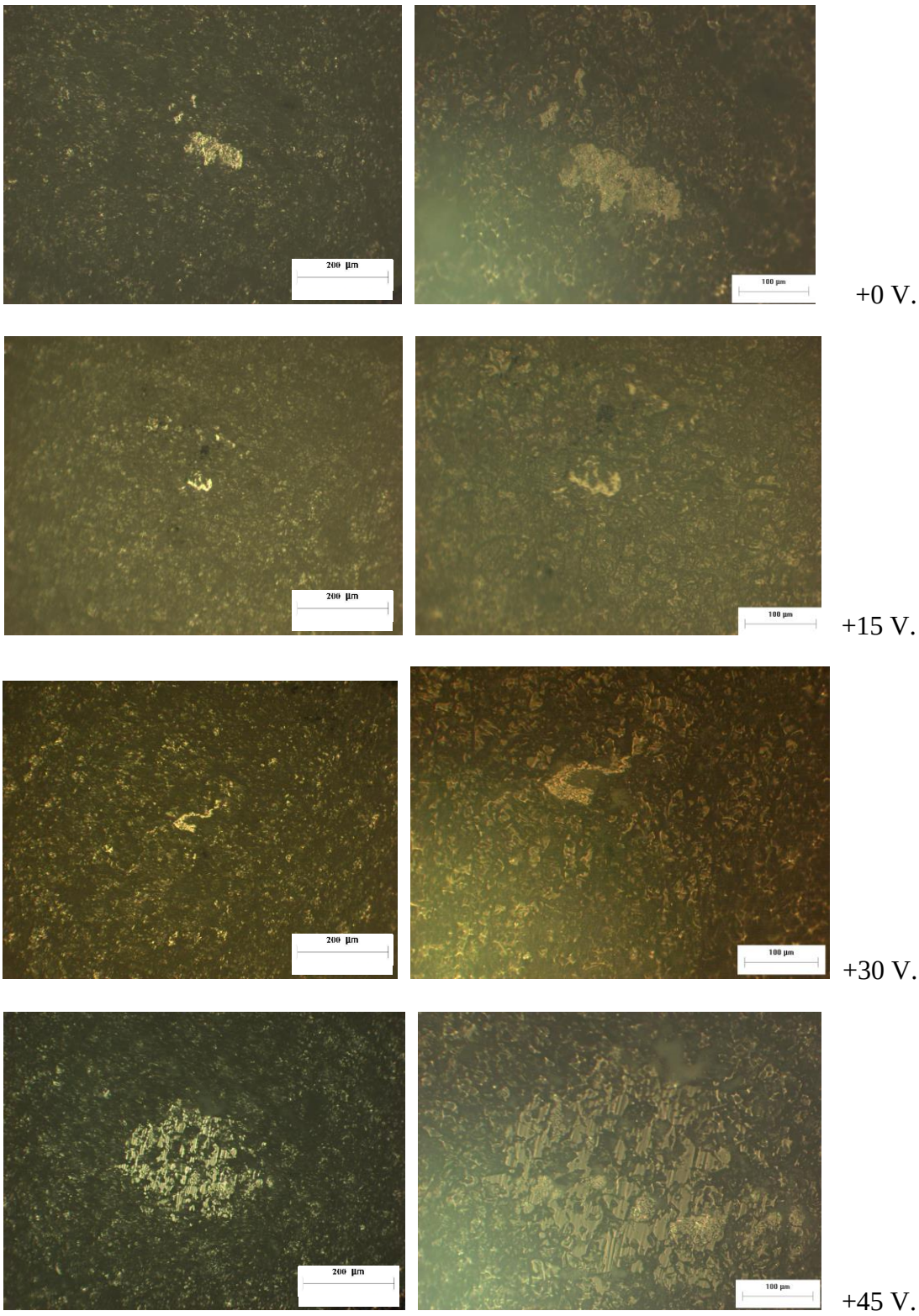
Devamı sonraki sayfada.

EK-H (devam)



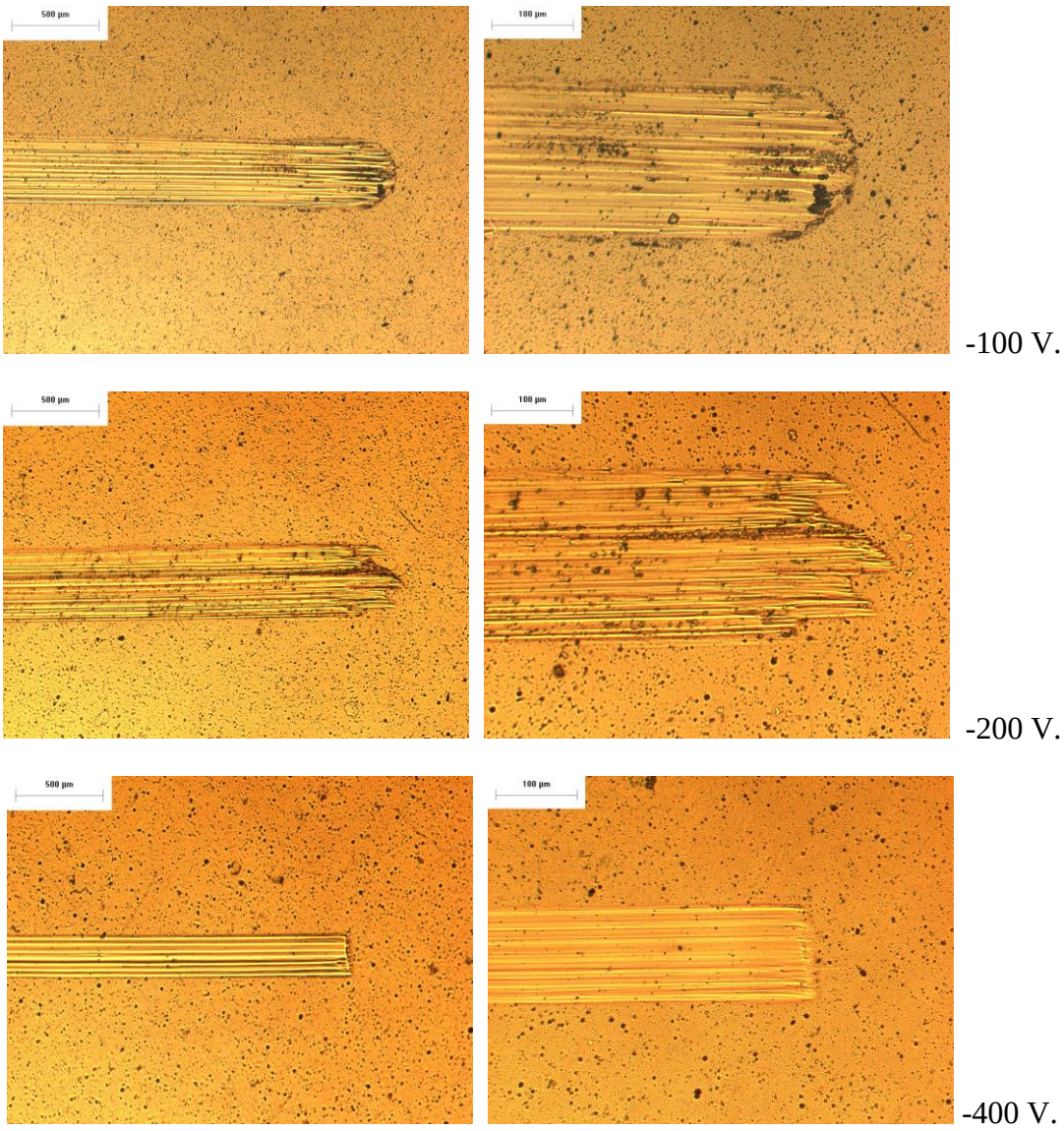
Şekil H.4: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında çeşitli pulse frekansları için aşındırıcı bilya üzerindeki aşınma izleri.

EK-H (devam)



Şekil H.5: -200 volt asimetrik bipolar pulse bias voltajında çeşitli pozitif voltaj (Vref+) değerleri için aşındırıcı bilya üzerindeki aşınma izleri.

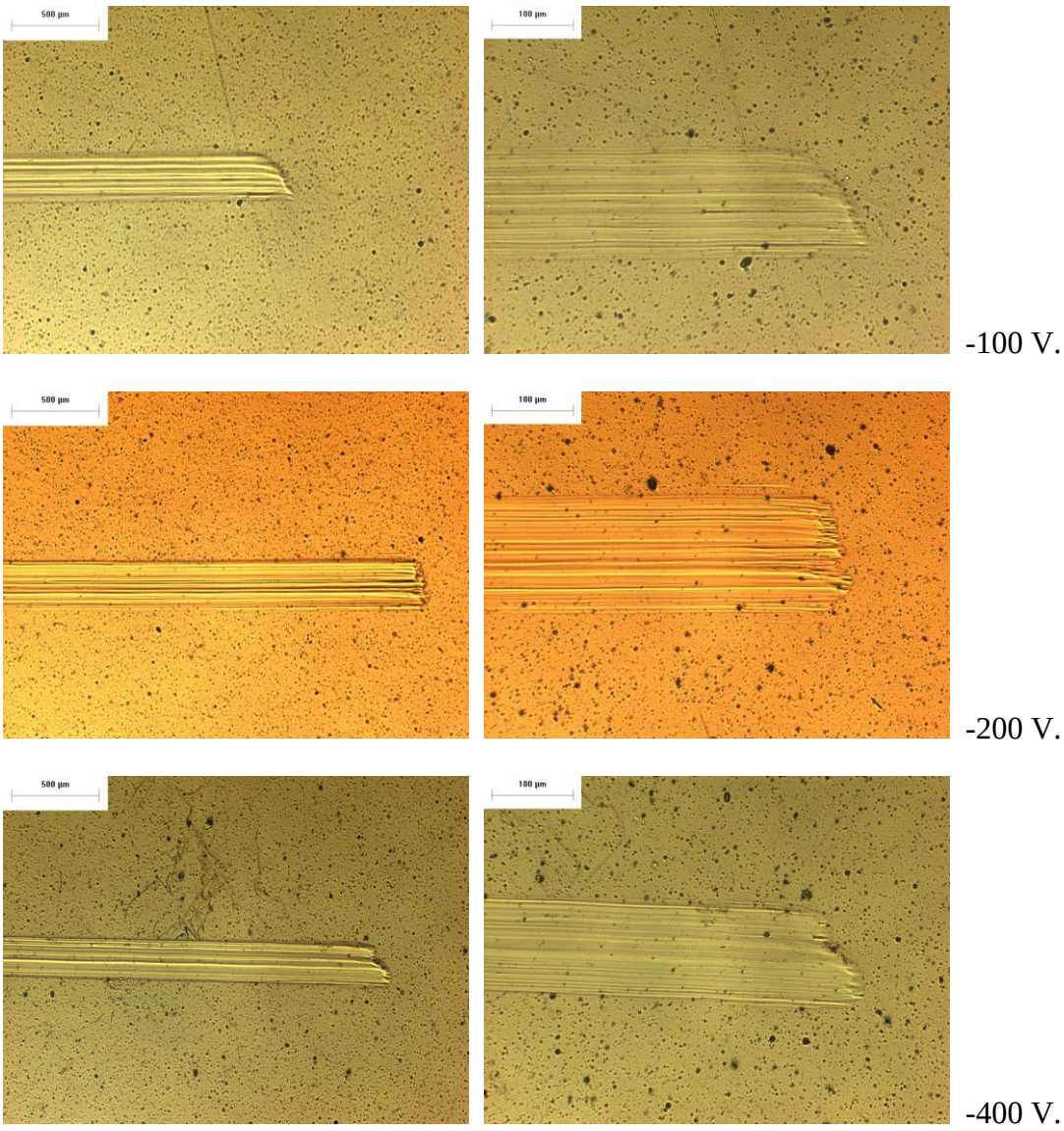
EK-I



x40 büyütme x100 büyütme

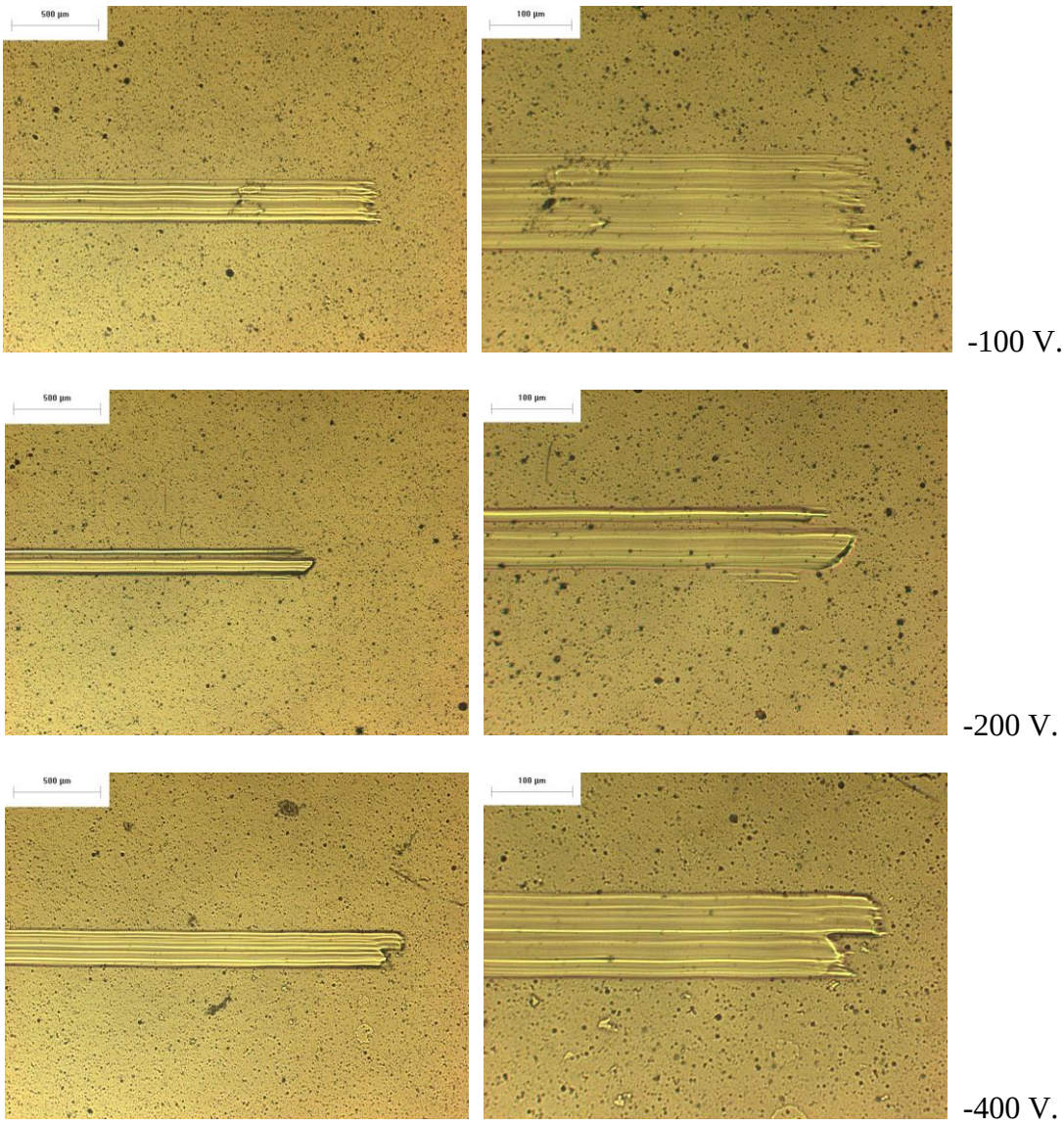
Şekil I.1: Çeşitli d.c. bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma izleri.

EK-I (devam)



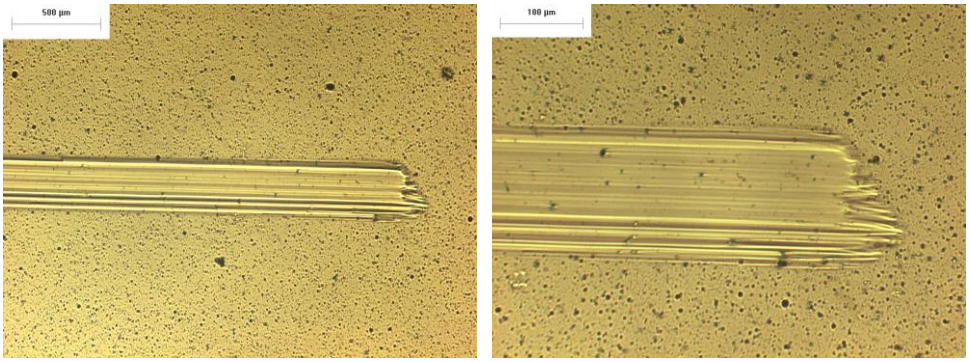
Şekil I.2: Çeşitli ünipolar pulse bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma izleri.

EK-I (devam)

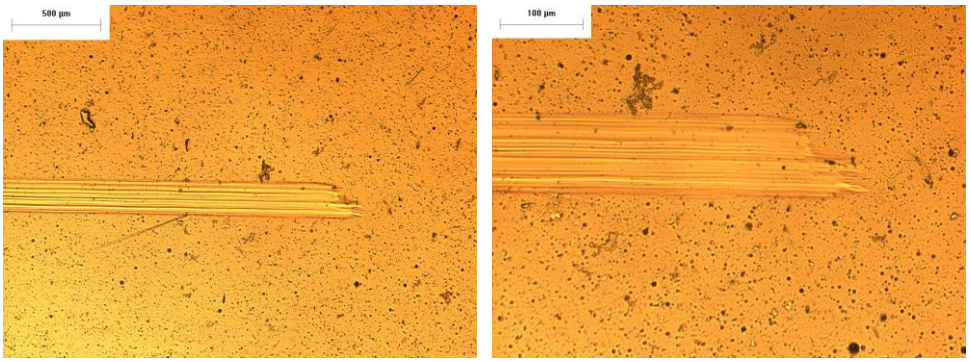


Şekil I.3: Çeşitli asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında kaplama üzerindeki aşınma izleri.

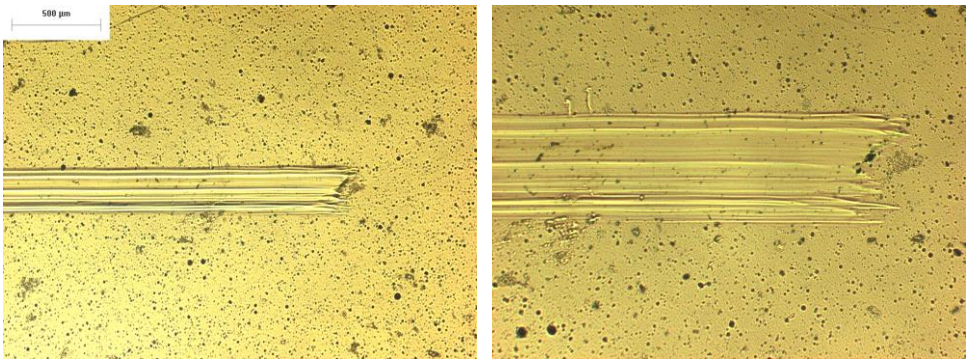
EK-I (devam)



10 kHz



20 kHz

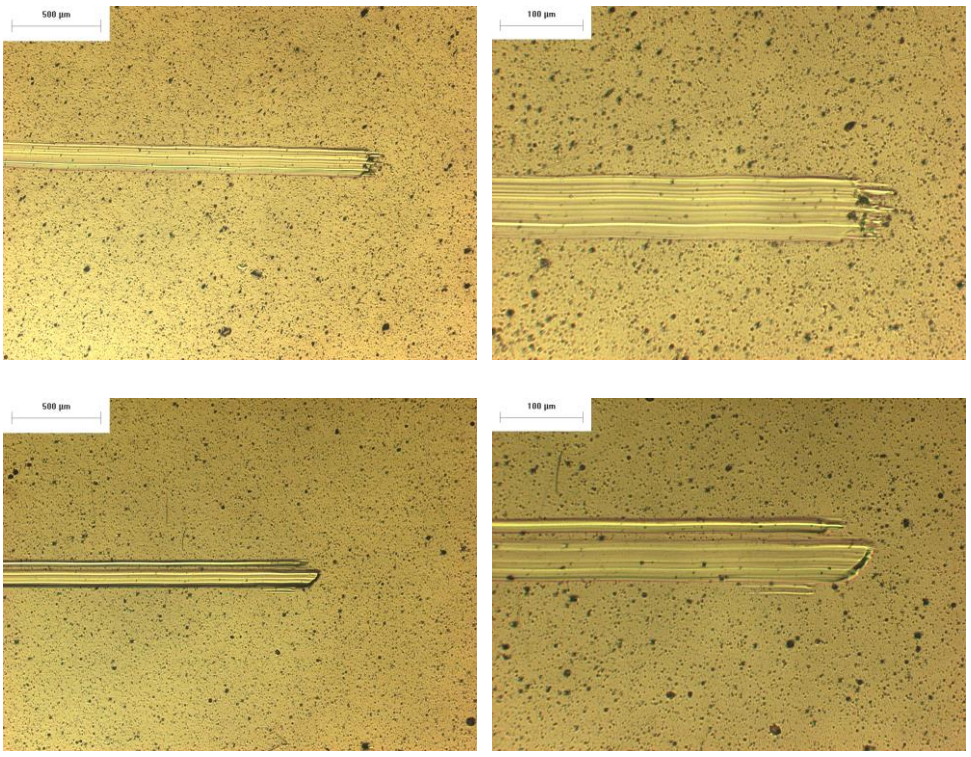


30 kHz

x40 büyütme x100 büyütme

Devamı sonraki sayfada

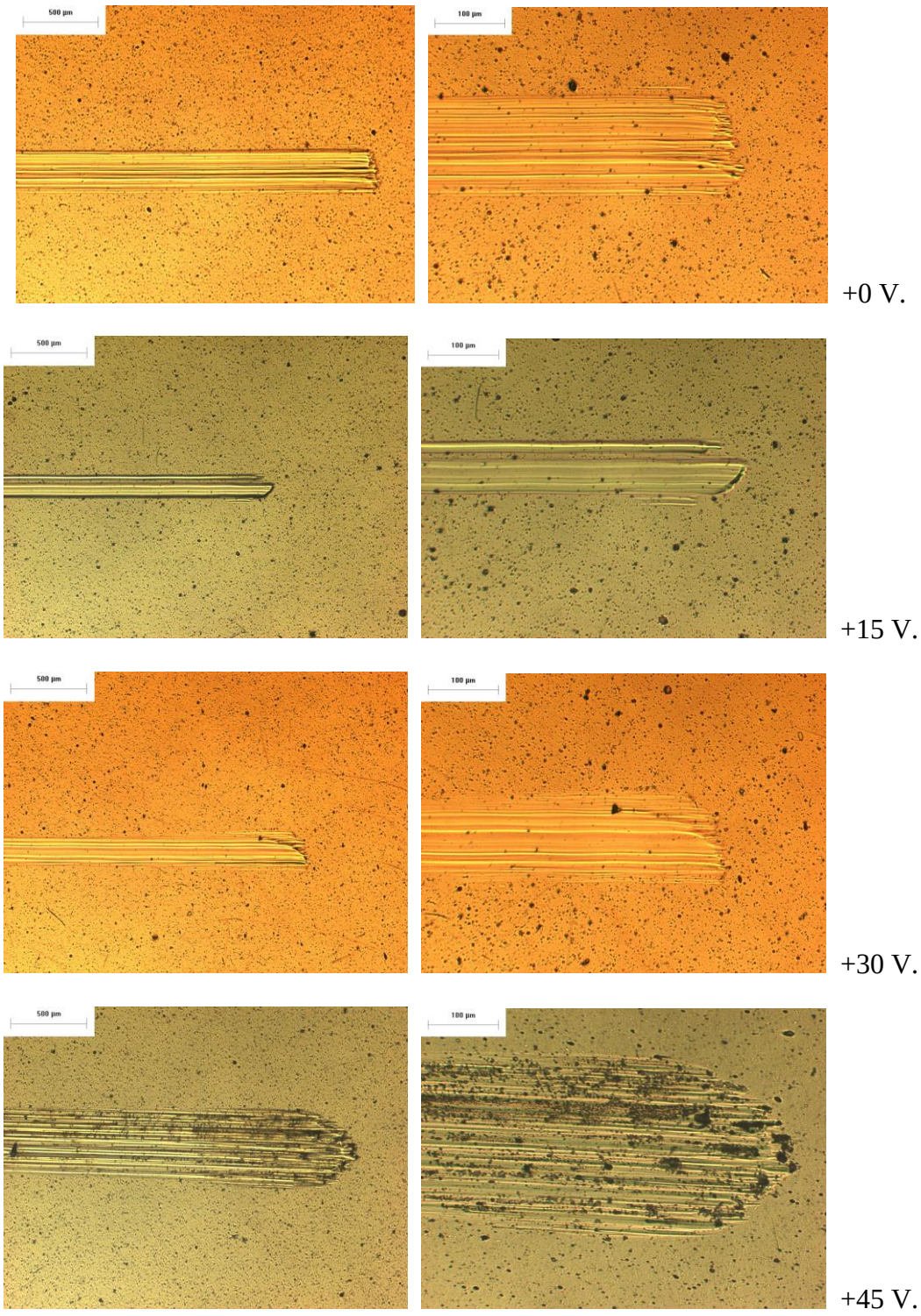
EK-I (devam)



x40 büyütme x100 büyütme

Şekil I.4: -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında çeşitli pulse frekanslarında kaplamadaki aşınma izleri.

EK-I (devam)



x40 büyütme x100 büyütme

Şekil I.5: -200 volt asimetrik bipolar pulse voltajında ve 50 kHz pulse frekansında çeşitli pozitif voltaj değerlerinde kaplamadaki aşınma izleri.

ÖZGEÇMİŞ

M. Cenk TÜRKÜZ 1973 yılında Trabzon'da doğdu. Lise öğrenimini Kırklareli'de tamamladıktan sonra, 1989 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden 1995 yılında mezun oldu. Aynı yıl başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme programındaki yüksek lisans öğrenimini 1997 yılında "Ark PVD Yöntemiyle Kaplanmış Kesici Takımların Karakterizasyonu ve Performanslarının İncelenmesi" adlı teziyle tamamladı ve Yüksek Mühendis ünvanı aldı. Halen özel bir şirkette yönetici olarak çalışmaktadır. Evlidir.