

**itüdergisi/d****mühendislik**

Cilt:5, Sayı:4, 57-68

Ağustos 2006

# FBB ZrN kaplamaların mekanik özelliklerine bias voltaj modlarının etkisi

**Mustafa Cenk TÜRKÜZ\***, **E. Sabri KAYALI***İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul*

## Özet

Zirkonyum Nitrit ( $ZrN$ ) kaplamalar endüstriyel alanda yaygın uygulaması olan diğer fiziksel buhar biriktirme (FBB) kaplamalar ile kıyaslandığında, düşük yüzey sürtünme katsayısına, az sayıda metalik damlacık dağılımına ve düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olmasına rağmen, görece düşük sertliği ve kötü yapışma mukavemeti sebebiyle yaygın uygulama alanına sahip değildir. Genel kullanım alanı sadece demir dışı yumuşak metal ve alaşımların (alüminyum, bakır, pirinç vb.) talaşlı şekillendirilmesi prosesleriyle kısıtlıdır. Bazı özel üretim proseslerinin kullanımıyla,  $ZrN$ 'in sürtünme katsayısı arttırılmaksızın, kaplama sertliği ve yapışma mukavemeti arttırılabilirse,  $ZrN$  kaplamalara yeni kullanım alanları oluşturmak mümkün olabilecektir. Özetle, eğer hem yüksek sertliğe ve yapışma mukavemetine, hem de düşük sürtünme katsayısına sahip bir kaplama üretilebilirse bu ideal bir kaplama olur ve endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılabilir. Böyle bir kaplama geliştirmek amacıyla FBB kaplama proses parametrelerinin etkilerinin incelendiği bu çalışmada, öncelikle  $ZrN$  kaplamaların üretiminde azot kısmi basıncının optimizasyonu yapılmış, sonra belirlenen azot kısmi basıncı değerinde doğru akım bias, tek kutuplu değişken bias ve asimetrik çift kutuplu değişken bias voltajları uygulanarak elde edilen kaplamaların yapısı ve kalınlık, sertlik ve yapışma mukavemeti gibi mekanik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, 8 mtorr azot kısmi basıncında, -200 volt asimetrik çift kutuplu değişken bias voltajıyla üretilen FBB  $ZrN$  kaplamanın en iyi mekanik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** FBB kaplamalar,  $ZrN$ , doğru akım bias, tek kutuplu değişken, asimetrik çift kutuplu.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mustafa Cenk TÜRKÜZ. [cenk.turkuz@ionbond-tinkap.com](mailto:cenk.turkuz@ionbond-tinkap.com); Tel: (216) 313 12 33.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "FBB yöntemiyle yapılan zirkonyum nitrit ( $ZrN$ ) ince film kaplamanın kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 06.02.2006 tarihinde dergiye ulaşmış, 05.04.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Effect of bias voltage modes on the mechanical properties of PVD ZrN coatings

### Extended abstract

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

Although surface friction coefficient of a material changes due to its surface roughness, ambient 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 low friction coefficient of the polished surface of ZrN coating at room temperature and non-lubricated conditions enhances adhesive wear resistance of ZrN coated tools and considerably reduces the built-up edge formation and the material loss during machining and forming processes. 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 droplet (macroparticle) distribution than Titanium Nitride (TiN) and Chromium Nitride (CrN) coatings which are widely used in the industry; and this is also an important effect on reducing friction. However, ZrN coating has some unfavorable properties such as relatively low hardness and low adhesion strength.

If the coating hardness and adhesion strength of ZrN coating could be improved without altering its friction properties by performing some special processes, it would be possible to extend its usage in the new applications. Briefly, if a coating which has both a high hardness and low friction coefficient and also a high adhesion strength can be produced; it would be an ideal coating which would have both adhesive and abrasive wear resistances and can be extensively used at all processes in industrial applications. ZrN might be an ideal coating for such a study because of its low friction coefficient and low droplet size and distribution. Furthermore, since

zirconium metal has 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 at a minimum degree, so ZrN coatings contain much fewer and smaller droplets. In such a way, as a result of droplet decrease, the durability and homogeneity 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 PVD process parameters and to expand its market usage.

In the first step of the experimental studies, the reactive gas (nitrogen) partial pressure used at the PVD ZrN coating was optimized. The basic mechanical properties such as coating hardness, coating thickness and adhesion strength of ZrN films deposited in various nitrogen partial pressures were determined and compared. Coating hardnesses were measured by using a Micro Vickers test device, coating thicknesses were measured by using Calotest ball cratering method and coating adhesion strengths were measured by using a scratch tester. Furthermore a standard Rockwell-C hardness measurement method was used for determining coating adhesions comparatively. As the result, the coating produced under 8 mtorr nitrogen partial pressure exhibited the best mechanical properties. In the next step of the experimental studies, 8 mtorr was kept constant as the nitrogen partial pressure and a bias voltage scan was performed by applying various d.c., unipolar pulse and asymmetric bipolar pulse bias voltages. The pulse frequency was kept constant as 50 kHz for all the coatings deposited by pulse bias voltages. Related to the ion energy improvement in asymmetric bipolar pulse bias 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, thickness etc. compared to d.c. and unipolar pulse bias modes were achieved. As the result of experimental studies, the coating hardness equivalent to TiN coatings and friction and adhesion properties equivalent to CrN coatings were achieved in a single coating. The best results were achieved in ZrN coatings deposited by applying 8 mtorr nitrogen partial pressure and -200 volt asymmetric bipolar pulse bias voltage value.

**Keywords:** PVD coatings, ZrN, d.c. bias, unipolar pulse, asymmetric bipolar.

## Giriş

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 ürünün ticari değeri arttırılabilir (Huang vd., 2002).

Kaplama malzemeleri arasında geçiş metallерinin nitrürleri, özellikle titanyum nitrür (TiN) kaplamalar üzerine 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 bazı transistörlerde, üç boyutlu entegre devrelerde ve aşınmaya dayanıklı kaplama uygulamalarında ZrN filmler başarıyla uygulanabilmektedir (Huang vd., 2002).

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 TiN ve krom nitrür (CrN) filmlere kıyasla daha zordur (Chou vd., 2002). Buna karşılık 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 (Huang vd., 2002; Glocker ve Shah, 1997).

Sert kaplama uygulamalarında, kaplama malzemelerinin taban malzeme üzerine yapışması en önemli parametrelerden biridir. ZrN kaplamaların taban malzeme üzerinde zayıf yapışmaya sahip olmasının temel sebepleri, yüksek iç gerilmelere sahip olması ve taban malzemeyle zayıf fiziksel ve kimyasal bağlar oluşturmasıdır. 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 (Kusano vd., 1998).

ZrN kaplamalar endüstriyel alanda yaygın uygulaması olan diğer FBB kaplamalar ile kıyaslandığında, düşük sürtünme katsayısına sahip olmakla birlikte, görece düşük sertliği ve kötü 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 (Glocker ve Shah, 1997; Gündüz, 2004).

Sanayide, özellikle yaygın kullanım alanına sahip 2 tür kaplamanın (CrN ve TiN) fiziksel ve mekanik özellikleri incelendiğinde, her ikisinin de yüksek yapışma mukavemetine sahip olmasına ek olarak, TiN kaplamada yüksek sertlik (3100 HV) ve yüksek sürtünme katsayısı (alümina bilyaya karşı  $f=0.65$ ), CrN kaplamada ise görece düşük sertlik (2400 HV) ve görece düşük sürtünme katsayısı (alümina bilyaya karşı  $f=0.40-0.45$ ) gözlenmektedir. Düşük sürtünme katsayısı sebebiyle CrN kaplamalar sıvama-derin çekme kalıpları, plastik ve metal enjeksiyon kalıpları, alüminyum ve paslanmaz çelik talaşlı işleme takımları gibi sıvanmalı (adhesif) aşınmanın temel aşınma mekanizması olduğu uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. TiN kaplamalar ise yüksek sertliği sebebiyle kesme kalıpları ve zımbaları, dişli üretici çakıllar, torna plaketleri ve demir-çelik parça işleyen tüm talaşlı imalat kesici takımları gibi kazımalı (abrazif) aşınma mekanizmalarının etkin olduğu uygulamalarda kullanılmaktadır (Tokmanoğlu, 1992). Ancak genel olarak bir takım veya kalıp yüzeyinin aşınması tek bir aşınma mekanizmasına bağlı gerçekleşmemektedir. Aşınma kombinasyonu olarak gerçekleşen bir olaydır ve toplam aşınmada, tüm aşınma mekanizmalarının az ve ya çok katkısı mevcuttur. Dolayısıyla, bir şekil

verme kalıbı yüzeyine uygulanan CrN kaplama, düşük sertliği sebebiyle kazımalı aşınma etkilerine; bir talaş kaldırma kesici takımı yüzeyine uygulanan TiN kaplama da yüksek sürtünme katsayısı sebebiyle sıvanmalı aşınma etkilerine nispeten dayanıksızdır.

Eğer hem yüksek sertliğe ve yapışma mukavemetine, hem de düşük sürtünme katsayısına sahip bir kaplama üretilirse; yani hem TiN hem de CrN kaplamanın tüm olumlu özellikleri tek bir kaplamada toplanabilirse; hem sıvanmalı hem de kazımalı aşınmaya karşı yüksek oranda dayanıklılığa sahip ideal bir kaplama elde edilebilir ve bu kaplamaya geniş kullanım alanı sağlanabilir.

ZrN, düşük sürtünme katsayısına sahip olması sebebiyle, böyle bir çalışma için ideal kaplama türüdür. Ayrıca zirkonyum metalinin ergime sıcaklığının ve buhar basıncının diğer katot metallerinden (Ti, Al, Cr) daha yüksek olması ZrN kaplama sırasında katot metalinden kaplama yapısına damlacık (droplet) taşınımının en az seviyede olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle ZrN kaplamalar çok daha az sayıda ve küçük boyutta damlacık içermektedir. Bunun anlamı, sertliği düşük olan metalik damlacıkların azalması sonucu kaplamanın homojenliğinin ve dayanıklılığının artması ve büyük boyutta damlacıkların oluşmaması sonucu kaplama yüzey pürüzlülüğünün azalmasıdır. Bu çalışmada uygun sürtünme özelliklerine sahip ZrN kaplamaların mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ve böylece kullanım alanının genişletilmesi amaçlanmıştır.

### **Bias voltajının etkisi**

Normal d.a. (doğru akım) 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 atom hareketliliği de azalmaktadır. Bu nedenle taneler arası yayılım (difüzyon) ve bağ oluşum enerjisi aşılamaz ve atomlar film yapısındaki boşlukları doldurmadan gelişigüzel büyürler. Bunun sonucunda yoğunluğu düşük, boşluklar içeren, karnıbahar görünümünde, zon-1 yapısı adı verilen zayıf bir kaplama dokusu oluşur (Ohring, 2002; Bunshah, 2001).

Daha yüksek d.a. bias voltajları uygulanması durumunda, kaplama iyonlarının enerjisi arttığı için taban malzeme yüzeyinde yayılım ve bağ oluşumu için gerekli eşik enerjisi aşılabılır ve bunun sonucunda filmin uygun düzlemlerde çekirdeklenmesi ve boşlukları kapatılarak yoğun bir biçimde büyümesi sağlanır (zon-T ve zon-2 yapısı). Sonuçta kolonsal yapıya sahip, yoğun bir kaplama filmi elde edilir (Mattox, 1998; Ohring, 2002).

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 scattering), ya taban malzeme yüzeyinin içine gömülürler (implantation) ya da aşırı iyon enerjisine sahip yani yüksek iç gerilme içeren kararsız bir film yapısı oluştururlar (zon-3 yapısı). Ayrıca bu aşırı iyon enerjisi taban malzemenin de ısınmasına yol açmakta ve çelik gibi taban malzemelere kaplama yapıldığında, taban malzemedeki 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 (Smith, 1995; Zhang vd., 1999; Pilloud vd., 2003).

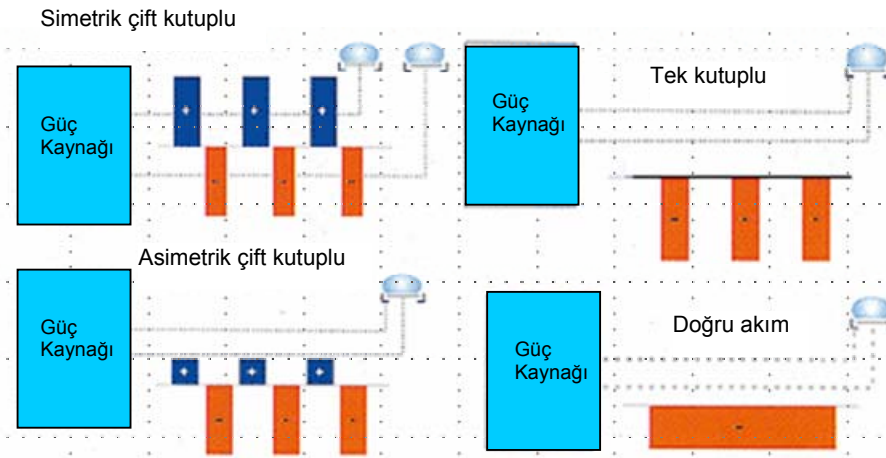
### **Değişken bias voltajının özellikleri ve etkisi**

Değişken (pulse) bias voltajları, tek kutuplu (unipolar), çift kutuplu (simetrik bipolar) ve asimetrik çift kutuplu (asimetrik bipolar) olarak uygulanabilir. Çeşitli değişken bias voltaj modlarının uygulanma biçimi Şekil 1'de gösterilmiştir.

Taban malzemeye tek kutuplu değişken bias voltajı uygulandığında, bias voltajı periyodik olarak uygulanan negatif voltaj ve sıfır volt aralığında belirli bir frekansta değişir. Asimetrik çift kutuplu değişken voltajı terimi ise, uygulanan pozitif ve negatif voltaj değerlerinin ayrı ayrı seçilebilmesi ve belirli bir frekansta farklı değerde pozitif ve negatif voltajların taban malzemeye etkimesi anlamını taşır. Bunun sonucunda kaplama sırasında kaplanacak iyonlaşma enerjisi artar. Ayrıca reaktif gazın iyonizasyonunda da bir artış beklenir. Uygulanan bias voltajı sabit ve sürekli olmadığı için, iyonların taban malzemeye yüksek enerjiyle darbeli olarak ulaşması sağlanır. Böylelikle yüksek enerjili ve darbeli gelen iyonlar film yapısındaki boşlukları doldurur ve daha yoğun bir film yapısı elde edilir. Ayrıca periyodik olarak bias voltajı sıfırlandığı için bu yüksek enerjili iyonların, aynı enerjiyle taban malzemeye ulaşması engellenmekte bir başka deyişle frenleme yapılarak çarpma şiddeti azaltılmaktadır. Bunun sonucunda film yapısının düşük hata oranına sahip olması beklenmelidir (Scholl, 2001; Hsieh vd., 2003; Olbrich ve Kampschulte, 1993). Asimetrik çift kutuplu değişken voltajı uygulanarak, FBB yöntemiyle elde edilen ince filmlerde, kaplanan taban malzeme üzerinde pozitif voltaj birikmelerinin boşalması, böylece ark oluşumunun engellenmesi ve yüzeyde homojen elektriksel güç dağılımı sağlanarak homojen kalınlıkta,

yoğun yapıda ince filmler biriktirmek mümkündür (Frach vd., 2000; Kelly vd., 2001).

ZrN kaplama işleminde, plazmadaki zirkonyum iyonları sisteme verilen azot gazıyla reaksiyona girerek ZrN bileşimini oluşturmaktadır. Azot sisteme gaz olarak verildiğinden, iyonlaşma oranı düşüktür ve ZrN bileşiminin oluşması için gerekli olan reaksiyon enerjisi zirkonyum iyonları tarafından taşınmaktadır. Değişken bias voltajı uygulandığında ise, plazmada bulunan ve değişken voltajının çekme ve itme etkileriyle düzensiz hareket eden iyonlar ve elektronlar ile azot gaz molekülleri arasındaki çarpışmaların sayısı artmaktadır. Bunun sonucunda, azot gaz moleküllerinin ve metal iyonlarının iyonlaşma oranında ve iyon enerjisinde artış meydana gelmektedir. Plazma bileşenlerinin taban malzeme tarafından periyodik olarak hem çekilip hem de itilmesi ile artan çarpışmalara bağlı olarak azot gazının iyonlaşma oranı artmaktadır. 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 (Anders, 2004; Ikehata vd., 2003).



Şekil 1. Farklı bias voltaj modlarının simulasyonu

## Deneysel çalışmalar

Deneyisel çalışmalarda, DIN 1.3343 yüksek hız çeliği (M2) ve bor katkılı silisyum yaprak (wafer) numuneler üzerine farklı azot kısmi basınçlarında ve farklı bias voltaj modlarında manyetik odaklamalı katodik ark buharlaştırma fiziksel buhar biriktirme (Ark-FBB) tekniği ile çeşitli koşullarda ZrN biriktirilmiş ve kaplamaların karakterizasyonu yapılmıştır.

Deneylerde katot metali olarak Almanya’da üretilmiş Grade 702 saf zirkonyum katotlar kullanılmıştır. Katot metalinin elementel bileşimi Tablo 1’de verilmiştir:

Tablo 1. Katot metalinin elementel bileşimi

Element	Oran, %
Zirkonyum	99.2
Hafniyum	0.6
Diğer(C, H, O, N, Cr, Fe ve Ni)	0.2

Deneylerde reaktif gaz olarak yüksek saflıkta (>%99.999) azot kullanılmıştır.

Tüm deneylerde, numuneler iyon bombardımanı ile 250-300 °C arası sıcaklığa ısıtıldıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir.

Kaplama deneylerinin ilk aşamasında, 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 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Deneylerde kullanılan sabit kaplama parametreleri

Ark akımı (Amper)	Kaplama öncesi vakum değeri (torr)	Taban malzeme sıcaklığı (°C)	Azot akışı (cm <sup>3</sup> /dk)	Kaplama süresi (Dakika)
55	10 <sup>-5</sup>	250-330	80-90	45

Değişken parametreler, deneyisel çalışmaların birinci bölümünde azot kısmi basıncı, ikinci bölümünde ise bias voltaj modu ve değeridir. Deneyisel çalışmalarda kullanılan değişken parametre değerleri Tablo 3’te verilmiştir. Değişken 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. Ayrıca değişken bias modlarında üretilen tüm kaplamalarda değişken frekansı 50 kHz değerinde sabit tutulmuştur.

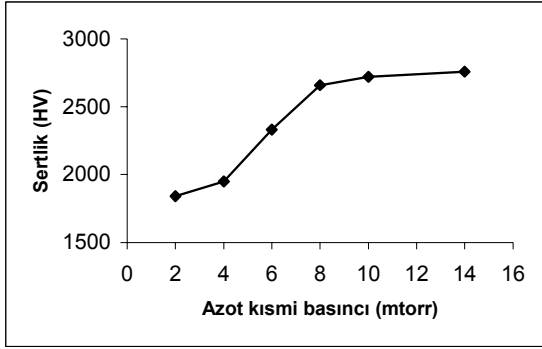
Tablo 3. İdeal azot gazı kısmi basıncını belirlemek amacıyla yapılan deneylerde kullanılan değişken kaplama parametreleri

Deney No.	Azot Basıncı (mtorr)	Bias Modu	Bias Voltajı (-volt)
N-1	2	d.a.	200
N-2	4	d.a.	200
N-3	6	d.a.	200
N-4	8	d.a.	200
N-5	10	d.a.	200
N-6	14	d.a.	200

Deneyisel çalışmaların ilk aşamasında, tüm deneylerde standart olarak kullanılacak en uygun azot kısmi basıncı değerini tespit etmeye yönelik deneyler yapılmıştır. Deneyisel çalışmalar, bias voltaj modlarına ve bias voltaj değerlerine dayalı bir tarama niteliği taşıyacağı için, önce tüm deneylerde sabit tutulacak bir azot kısmi basıncı değeri belirlenmiştir. Bu amaçla, -200 volt d.a. bias voltajı seçilerek, çeşitli azot kısmi basınçlarında numuneler yüzeyine ZrN kaplamalar biriktirilmiştir. Bu deneyler sonucunda üretilen kaplamalar, kaplama kalınlığı, kaplama sertliği ve yapışma mukavemetini belirleyen çizik deneyi ile kritik yük (Lc<sub>1</sub> ve Lc<sub>2</sub>) tespitini içeren bir dizi karakterizasyon deneylerine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen sonuçlar, Tablo 4’te ve Şekil 2, 3 ve 4’te gösterilmiştir. Yapılan kaplamaların sertlik ölçümleri “Fisher HP100 Ultra Mikrosertlik Ölçüm Cihazı”, kaplama kalınlık ölçümleri Wirtz Buehler Calotest bilya ile krater açma cihazı, yapışma değerleri çizik test cihazı ve standart Rockwell-C sertlik cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 4. Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların mekanik özellikleri

Numune No.	Azot Basıncı (mtorr)	Sertlik (HV)	Kalınlık (µm)	Lc <sub>1</sub> (N)	Lc <sub>2</sub> (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-4	8	2660	4.35	41	68
N-5	10	2720	4.30	40	65
N-6	14	2760	4.28	32	55

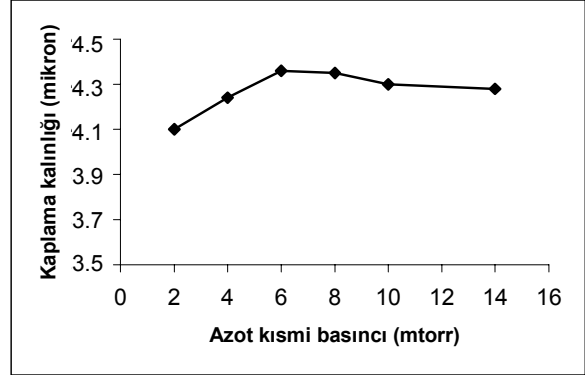


Şekil 2. Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların kaplama sertliklerinin değişimi

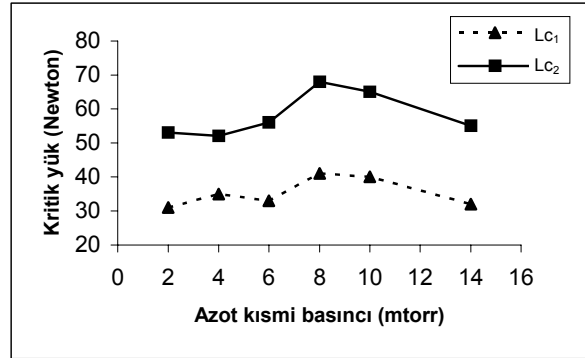
Şekil 2'deki grafikten görüldüğü gibi, azot kısmi basıncının artmasıyla, ZrN kaplamanın sertliği de artmaktadır. Bu artış, 8 mtorr azot kısmi basıncına kadar şiddetlidir. 8 mtorr üzeri azot kısmi basınçlarında ise bu artış oranında bir yavaşlama göze çarpmaktadır. Yani, gaz basıncına bağlı kaplama sertliğinde, 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, iyon enerjilerinin azalması ve bunun sonucunda istenmeyen Zon-1 yapısının oluşumunun baskın hale gelmesinin de burada etkili olduğu ve beklenen sertlik artışını engellediği düşünülmektedir.

Şekil 3 incelendiğinde, azot gazı kısmi basıncının kaplama kalınlığı üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Kalınlık, 6 mtorr

gaz basıncına kadar artmakta, daha yüksek değerlerde yaklaşık sabit kalmaktadır.



Şekil 3. Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların kaplama kalınlıklarının değişimi



Şekil 4. Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen ZrN kaplamaların Lc<sub>1</sub> ve Lc<sub>2</sub> kritik yüklerinin değişimi

Şekil 4 incelendiğinde, hem Lc<sub>1</sub>, hem de Lc<sub>2</sub> kritik yüklerinin 8 mtorr'un üzerindeki azot kısmi basınçlarında azalma eğilimine girdiği, yani kaplama yapışmasının kötüleştiği görülmektedir. Bu sonuç da, Şekil 2 ile ilgili yapılan açıklamada belirtilen kaplama zon yapısının bozulmasıyla ilişkilendirilebilir.

Sonuç olarak, bundan sonraki deneysel çalışmaların, görece yüksek sertliğin ve en yüksek yapışma mukavemetinin elde edildiği 8 mtorr azot kısmi basıncında yapılmasında karar kılınmıştır. Kaplama deney parametreleri Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Sabit azot kısmi basıncında yapılan deneylerdeki kaplama parametreleri

Deney No.	Gaz Basıncı (mtorr)	Bias Modu	Bias Voltajı (-volt)
N-7	8	d.a.*	100
N-4	8	d.a.	200
N-8	8	d.a.	400
N-9	8	t.d.**	100
N-10	8	t.d.	200
N-11	8	t.d.	400
N-12	8	a.ç.d.***	100
N-13	8	a.ç.d.	200
N-14	8	a.ç.d.	400

\* : Doğru akım bias voltajı

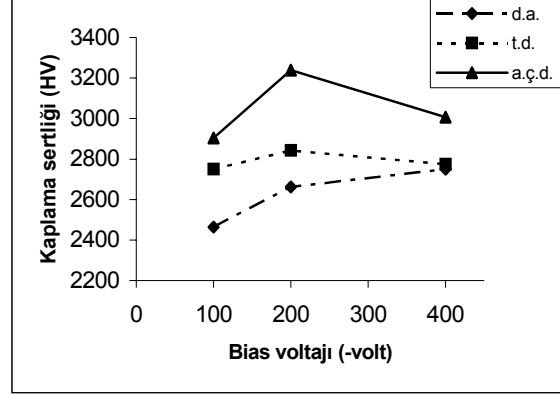
\*\* : Tek kutuplu değişken bias voltajı

\*\*\* : Asimetrik çift kutuplu değişken bias voltajı

Farklı bias voltaj modlarına bağlı sertlik değişimleri Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5 incelendiğinde, asimetrik çift kutuplu değişken modunda kaplamaların sertliğinin çok daha yüksek olduğu görülmektedir. -200 volt asimetrik çift kutuplu değişken bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamaların sertliğinin, -200 volt d.a. bias voltajıyla üretilen kaplamadan %22 oranında daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

En düşük sertlik değerlerine ise d.a. bias voltaj modunda ulaşılmıştır. Ayrıca değişken bias modlarında kaplama sertliği -200 volt bias voltajına kadar artmakta, daha yüksek bias voltajlarında azalma eğilimine girmektedir. Hem tek kutuplu hem de asimetrik çift kutuplu değişken bias modunda en yüksek kaplama sertliğine -200 volt bias voltajında ulaşılmıştır. Diğer yandan, d.a. kaplamalarda kaplama sertliği -200 volt bias voltajına kadar hızla, daha yüksek bias voltajlarında daha yavaş artmaktadır. Asimetrik çift kutuplu değişken bias voltaj modunda, tüm bias voltaj değerlerinde elde edilen sertlikler, diğer bias voltaj modlarından çok daha yüksektir. Bu veriler ışığında, değişken 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. Öyle ki, d.a. bias voltaj modunda -400 volt gibi yüksek bir bias voltajında bile, iyon sıçramaları sonucu kaplama yapısındaki bozulmalara rağmen kaplama sertli-

ğinin artmaya devam etmesi bu olguyu kanıtlamaktadır. Çünkü -400 volt d.a. bias voltajında, -100 ve -200 volt d.a. bias voltajlarına göre daha yüksek iyon enerjili kaplama yapılabilir ve yüksek enerjili iyonlar da film moleküllerinin bağ mukavemetini ve film yoğunluğunu artırarak kaplama yapısını modifiye etmektedir.

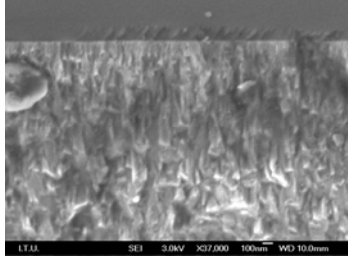
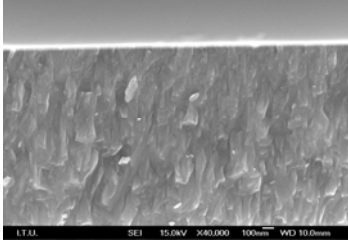
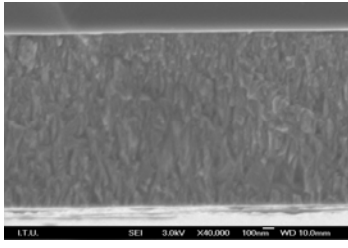


Şekil 5. Farklı bias voltaj modlarına bağlı sertlik değişimleri

Şekil 6 ve 7'de, -200V ve -400V'ta farklı bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğraflarında değişken modlarda, özellikle asimetrik çift kutuplu değişken modda, atomların uygun pozisyonlara yüzey yayılımı için gerekli enerjiye sahip olması ve buna bağlı atom hareketliliğindeki artış sonucu mikroyapının çok daha düzenli ve yoğun bir hal aldığı görülmektedir. Ancak bu etki de yüksek d.a. bias voltajlarında, iyonların yüzeye hızla çarparak sıçramaları sonucu oluşan kaplama dokusundaki bozulmalar ve kaplama yapısı içerisinde yüksek oranda hataların oluşumuyla sınırlanmakta ve d.a. bias voltajlarında, değişken bias voltajları kadar yüksek sertlikler elde edilememektedir. Değişken bias voltaj modlarında ise, sistem enerjisi yüksek olduğundan, daha düşük bias voltajlarında da yüksek sertliğe sahip kaplamalar elde edilebilmektedir.

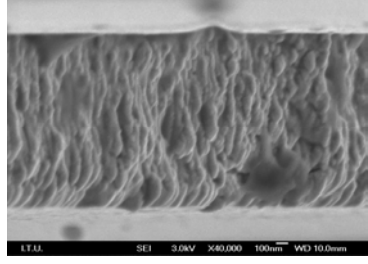
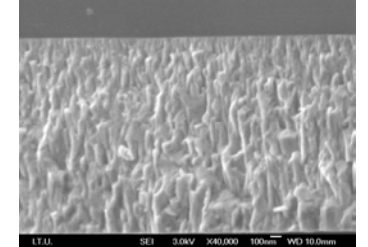
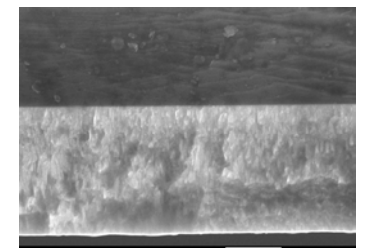
Çeşitli bias modlarında üretilen kaplamaların çizik deneylerinin değerlendirilmesi sonucu elde edilen kaplamada ilk çatlamanın meydana geldiği  $Lc_1$  ve kaplamanın tamamen soyulduğu  $Lc_2$  yükleri Şekil 8 ve 9'da gösterilmiştir.



Bias voltajı ve modu	Kaplamanın kesit mikroyapısı
-200V	x40.000 Büyütme
Doğru akım	
Tek kutuplu değişken	
Asimetrik çift kutuplu değişken	

Şekil 6. -200 voltta değişik bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların kesit mikroyapılarının kırık yüzey SEM fotoğrafları

En yüksek kritik yük değerlerine, yani en iyi yapışma mukavemetlerine, asimetrik çift kutuplu değişken bias modunda ulaşılmıştır. -200 volt asimetrik çift kutuplu değişken bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın  $L_{c1}$  kritik yükü, -200 volt d.a. bias voltajıyla üretilenden %43,  $L_{c2}$  kritik yükü ise %32 daha yüksek bulunmuştur. Tek kutuplu değişken bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın da  $L_{c1}$  ve  $L_{c2}$  kritik yükleri, d.a. bias voltajıyla üretilen kaplamadan ortalama %12 daha yüksektir. Hem d.a. hem de tek kutuplu değişken 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 yapışma değerlerine ulaşılmıştır. Bunun sebebinin

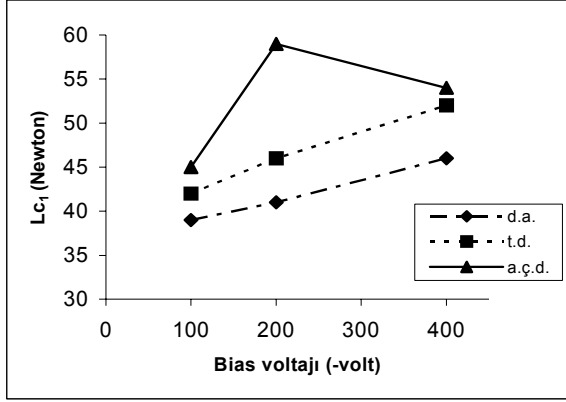
Bias voltajı ve modu	Kaplamanın kesit mikroyapısı
-400 V	x40.000 Büyütme
Doğru akım	
Tek kutuplu değişken	
Asimetrik çift kutuplu değişken	

Şekil 7. -400 voltta değişik bias voltaj modlarında üretilen kaplamaların kesit mikroyapılarının kırık yüzey SEM fotoğrafları

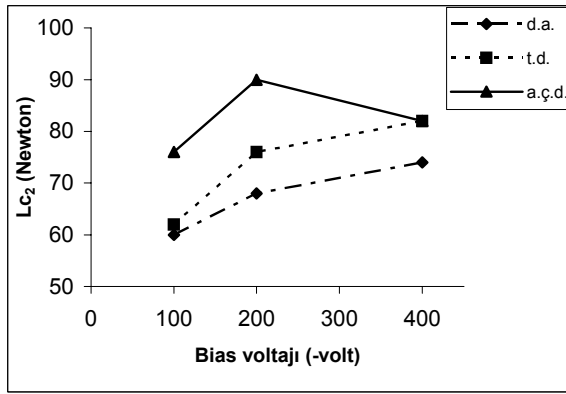
ZrN kaplamaların yüksek enerjiye ihtiyaç duymasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu iki bias voltaj modunda, yüksek iyon enerjilerinin oluştuğu -400 volt bias voltajında görece iyi yapışma elde edilmesine rağmen, bu derece yüksek bias voltajında gerek kaplama yapısında hata oranının artması, gerek olası tane büyümleri diğer mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, bu denli yüksek bias voltajlarında kaplama sırasında sıcaklık kontrolünün zor olması taban malzeme üzerinde aşırı bölgesel ısınmaların meydana gelmesine yol açabilir.

Kaplamaların taban malzemeye yapışmasının kalitatif bir değerlendirilmesi de Rockwell-C

sertlik deneyi ile yapılmıştır. Elde edilen Rockwell-C izlerinin optik mikroskop fotoğrafları Şekil 10'da gösterilmiştir. İzlerin çevreleri incelendiğinde, d.a. bias voltajıyla üretilen kaplamada çatlaklar ve dökülmeler olduğu belirlenmiştir. En uygun patern yapısına sahip iz görünümü asimetrik çift kutuplu değişken bias voltajıyla üretilen kaplamada elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçların çizik deneyi sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 8.  $L_{c1}$  kritik yük değerinin voltaj modlarına göre değişimi



Şekil 9.  $L_{c2}$  kritik yük değerinin voltaj modlarına göre değişimi

## Sonuçlar

Yapılan deneysel çalışmalarda, sabit azot kısmı basıncında farklı bias voltaj değerleri ve d.a., tek kutuplu değişken ve asimetrik çift kutuplu değişken bias modları uygulanarak üretilen FBB ZrN kaplamaların çeşitli fiziksel ve mekanik

özellikleri incelenerek tribolojik uygulamalara uygunluğu değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Ark FBB tekniğiyle, farklı azot kısmi basınçları kullanılarak üretilen ZrN kaplamaların karakterizasyon deneyleri yapılarak, ilk olarak gaz basıncı optimize edilmiştir. En iyi film mekanik özelliklerine, 8 mtorr azot kısmi basıncında üretilen kaplamalarda ulaşılmıştır. Sonraki aşamalarda yapılan deneylerin tümünde 8 mtorr azot kısmi basıncı sabit tutulmuştur.

200V	X140 Büyütme
Doğru akım	
Tek kutuplu değişken	
Asimetrik çift kutuplu değişken	

Şekil 10. Kaplama yüzeylerindeki Rockwell-C izlerinin optik mikroskop fotoğrafları

- Sertlik ölçüm deneylerinde, ZrN kaplamaların sertliğinin bias voltaj değerine ve uygu-

lanan bias voltaj moduna bağımlı olduğu belirlenmiştir. En yüksek sertlik değerine -200 volt asimetrik çift kutuplu değişken bias voltajında ulaşılmıştır. -200 volt asimetrik çift kutuplu değişken bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamaların sertliğinin, -200 volt d.a. bias voltajıyla üretilen kaplamadan %22 oranında daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

- Rockwell C deneyi ve çizik deneyleri sonucunda, değişken bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamaların, d.a. bias voltajıyla üretilenlerden daha yüksek yapışma mukavemetine sahip oldukları belirlenmiştir. -200 volt asimetrik çift kutuplu değişken bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın  $L_{c1}$  kritik yükü, -200 volt d.a. bias voltajıyla üretilenden %43,  $L_{c2}$  kritik yükü ise %32 daha yüksek bulunmuştur. Tek kutuplu değişken bias voltajıyla üretilen ZrN kaplamanın da  $L_{c1}$  ve  $L_{c2}$  kritik yükleri, d.a. bias voltajıyla üretilen kaplamadan ortalama %12 daha yüksektir.
- Asimetrik çift kutuplu değişken bias voltajlarıyla üretilen ZrN filmlerin en yüksek yoğunluğa ve en düşük boşluk konsantrasyonuna sahip kolonsal yapıda olduğu SEM incelemeleri ile tespit edilmiştir.
- Deneysel çalışmalar sonucunda, 8 mtorr azot kısmi basıncında, -200 volt asimetrik çift kutuplu değişken bias voltajıyla üretilen FBB ZrN kaplamanın en iyi mekanik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir.

## Kaynaklar

- Anders, A., (2004). Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing, *Surface and Coatings Technology*, **183**, 301-311.
- Bunshah, R.F., (2001). *Handbook of Hard Coatings -Deposition Technologies, Properties and Applications*, Noyes Publications, 108-229, New Jersey.
- Chou, W.J., Yu, G.P. ve Huang, J.H., (2002). Bias Effect of Ion-plated Zirconium Nitride Film on Si(100), *Thin Solid Films*, **405**, 162-169.
- Frach, P., Goedicke, K., Gottfried, C. ve Bartzsch, H., A., (2000). Versalite coating tool for reactive in-line sputtering in different pulse modes,

*Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 628-634.

- Glocker, D.A. ve Shah, S.I., (1997). *Handbook of Thin Film Process Technology*, Institute of Physics Publishing, X1.5:1-X1.5:4, Philadelphia.
- Gündüz, O., (2004). Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle ZrN kaplamaların farklı bias voltajlarında üretimi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 39-41, İstanbul.
- Hsieh, J. H., Li, C., Wu, W. ve Hochman, R.F., (2003). Effects of energetic particle bombardment on residual stress microstrain and grain size of plasma assisted FBB Cr thin films, *Thin Solid Films*, **424**, 103-106.
- Huang, J.H., Hsu, C.Y., Chen, S.S. ve 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.
- Ikehata, T., Shimatsu, K., Sato, N. Y. ve Mase, H., (2003). Positive pulse bias method in plasma based ion implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B 206**, 782-78
- Kelly, P. J., Hall, R., O'Brien, J., Bradley, J. W., Roche, G. ve Arnell, R. D., (2001). Substrate effects during mid-frequency pulsed DC biasing, *Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 635-641.
- Kusano, E., Kitagawa, M., Kuroda, Y., Nanto, H. ve 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.
- Mattox, D.M., (1998). *Handbook of Physical Vapor Deposition (FBB) Processing - Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, Noyes Publications, 398-495, 588-624, New Jersey.
- Ohring, M., (2002). *Materials Science of Thin Films - Deposition & Structure*, Academic Press, 357-414, 495-556, 723-750, San Diego.
- Olbrich, W. ve Kampschulte, G., (1993). Additional ion bombardment in FBB processes generated by a superimposed pulse bias voltage, *Surface and Coatings Technology*, **61**, p. 262-267.
- Pilloud, D., Dehlinger, A. S., Pierson, J.F., Roman, A. ve Pichon, L., (2003). Reactively sputtered Zirconium Nitride coatings: Structural, mechanical, optical and electrical characteristics, *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 338-344.

- Smith, D.L., (1995). *Thin Film Deposition - Principles & Practice*, McGraw-Hill Inc., 119-215, New York.
- Tokmanoğlu, K., (1992). FBB-ARK Teknik ile yapılan kaplamaların özellikleri ve üretim üzerindeki katkıları, *Makina ve Metal Teknolojisi*, 36-39.
- Zhang, S., Xie, H., Zeng, X., Hing, P., (1999). Residual stress characterization of diamond-like carbon coatings by an X-ray Diffraction Method, *Surface and Coatings Technology*, **122**, 219-224.
- 
- Scholl, R.A., (2001). Power supplies for pulsed plasma technologies. <http://www.aei.com/ae/literature/htmldocs/wht06a.asp>, (10.12.2004).