

Hf ilavesinin ZrN kaplamaların karşılıklı kazımalı aşınma davranışlarına etkisi

Erdem ATAR*, Hüseyin ÇİMENÖĞLU, E. Sabri KAYALI

İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, ZrN ve (Zr, %12 Hf)N kaplamaların aşınma davranışları incelenmiştir. Kaplamalar Zr ve %21Hf alaşımlı Zr katotların kombinasyonu ile üretilmiştir. Üretilen kaplamaların aşınma deneyleri, karşılıklı kazımalı aşınma deney cihazında, 1.5 N sabit yük altında ve 0.02 mm/s deney hızında 10 mm çapındaki Al₂O₃ bilyenin numune yüzeylerine sürütmesi ile gerçekleştirilmiştir. Deney sonrası numune yüzeyinde oluşan aşınma izleri, yüzey profilometresi yardımı ile incelenmiş ve deney sonuçları aşınma iz alanları ölçülerek mm² cinsinden alan kaybına göre değerlendirilmiştir. Deney sonuçları, (Zr, %12 Hf)N kaplamanın ZrN kaplamaya göre daha az aşındığını ve Hf ilavesinin aşınmaya karşı direnci artırdığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kaplama, FBB, ZrN, Hf, aşınma.

Effect of Hf addition on reciprocating wear performance of ZrN coatings

Abstract

In this study, a commercial ZrN and new (Zr, Hf)N coatings by alloying ZrN with Hf were deposited on hardened AISI D2 quality cold work tool steel plates by arc PVD technique. The coatings were prepared using combination of two cathodes under the equivalent PVD process conditions. ZrN and (Zr, %12 Hf)N coatings were obtained by utilising two Zr cathodes and one Zr and one Zr+21% Hf cathodes, respectively. The characterisation of the coatings were made by Scanning Electron Microscopic (SEM) examinations, X-ray diffraction analyses (XRD), hardness and adhesion tests as well as roughness and thickness measurements. Hardness measurements were carried out ultramicrohardness tester with a Vickers pyramid indenter. The indentation procedure consisted of 60 steps, with a waiting period between consecutive steps of 1 s. During the tests, load (P)-indentation depth (h)-time (t) data were recorded. Hardness measurements were performed under constant load of 25 mN. In order to investigate adhesion properties of the ZrN and the (Zr, 12% Hf)N coatings, scratch tests were used. The coatings were scratched up to 100 N normal load by using 10 mm/min scratching speed and 100 N/min loading speed. The dry sliding wear behaviour of ZrN and (Zr, 12% Hf)N were examined by a reciprocating wear tester in ambient atmosphere. Alloying of ZrN coating with 12% Hf did not change the hardness significantly, but achieved an improvement on adhesion strength and wear resistance.

Keywords: Coating, PVD, ZrN, Hf, wear.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Erdem ATAR. atar@gyte.edu.tr; Tel: (262) 653 84 97 dahili: 1492.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Zirkonyum hafniyum nitrür kaplamaların mekanik ve aşınma özelliklerinin incelenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 24.11.2004 tarihinde dergiye ulaşmış, 21.12.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.07.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

İnce sert seramik kaplamalar, üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı teknolojik olarak bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler içerisinde nitrürler ve karbürler, kaplandıkları altlık malzemelerine iyi yapışma özelliği göstermeleri, aşınma ve korozyon özelliklerinin son derece iyi olmasından dolayı teknolojik olarak en çok kullanılan kaplamalardır. İnce sert seramik kaplamaların ticari olarak yaygın ve başarılı bir şekilde üretilmesine olanak sağlayan tekniklerden birisi Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) tekniğidir. Özellikle FBB tekniği ile üretilen sert nitrür kaplamalar, gelişmiş yüzey özellikleri göstermeleri, takım ömrünü ve verimini artırdıklarından dolayı kesme, delme ve işleme alanlarında çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Bunshah, 2000). Günümüz endüstriyel uygulamalarında en yaygın kullanım alanına sahip sert nitrür kaplama, TiN kaplama olarak gözükmektedir, fakat temas yükü, temas geometrisi, kayma hızı ve nem gibi etkenlerden dolayı TiN kaplamaların aşınma davranışları çok değişkenlik göstermektedir. Bu nedenle, belirli tribolojik uygulamalarda ZrN, CrN ve HfN gibi alternatif nitrür kaplamalara ihtiyaç duyulmuştur (Agarwal, 1997).

Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda ZrN kaplamaların TiN kaplamalara göre daha üstün mekanik, korozyon ve aşınma davranışı gösterdiklerinin belirlenmesinden dolayı dekoratif amaçlı uygulamalarda, mikroelektronik sanayinde ısı engelleyici olarak ve özellikle demir dışı metallerin işlenmesinde (Nikel alaşımları, Alüminyum alaşımları gibi) yaygın olarak kullanılmaktadır (Bhushan, 2001). Bununla birlikte daha yüksek sertlik, daha üstün yapışma ve tribolojik özellikler gösteren iki veya daha çok bileşenli nitrür esaslı sert seramik kaplamalar FBB tekniği ile alternatif kaplamalar olarak üretilmekte ve endüstrinin hizmetine sunulmaktadır. Farklı kompozisyonlara ve yapılaraya sahip alternatif kaplamaların üretilmesinin amacı daha önce üretilen kaplamaların zayıf noktalarının giderilmesi ile daha üstün özellikler gösteren yeni kaplamalar üretmektir (Holleck, 1986; Knotek, 1987, Randhawa, 1989).

Literatürde, ZrN kaplamaların aşınma davranışları ile ilgili olarak sınırlı sayıda çalışma bulunmakla birlikte, bu çalışmada üretilen (Zr, %12 Hf)N kaplama yeni bir kaplama olarak literatüre ilk olarak sunulmakta ve aşınma davranışı ile ilgili hiç bir çalışma bulunmamaktadır.

Deneysel çalışmalar

Bu çalışmada, Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemiyle ZrN kaplamalara ağırlıkça %12 Hf elementi ilavesi ile yeni bir kaplama olarak üretilen (Zr, %12 Hf)N kaplama kullanılmıştır.

Ark-FBB tekniği ile üretilen ZrN ve (Zr, %12 Hf)N kaplamaların karakterizasyon çalışmaları EDS üniteli Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) incelemeleri, X-ışınları difraksiyon analizleri, sertlik, yapışma testleri ve pürüzlülük, kalınlık ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların kompozisyonları ve büyüme morfolojileri EDS üniteli SEM kullanılarak belirlenmiştir. Üretilen kaplamaların kristal yapıları ve kaplamalarda bulunan fazlar $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanan ince film ataçmanlı X-ışınları difraksiyon (Philips PW 3710 X-ışınları Difraktometresi) cihazında 3° lik sabit geliş açısına sahip ve 2θ $10-140^\circ$ olacak şekilde analiz edilerek belirlenmiştir. Daha sonra üretilen kaplamaların kalıntı gerilmelerden arındırılmış latis parametreleri, kaplamaların X-ışınları difraksiyon paternlerinin analizleri ve Vegard kanunu kullanılarak hesaplanmıştır.

Üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların yüzey pürüzlülükleri ve kalınlıkları sırası ile optik problu yüzey profilometresi (Mahr Perhen S&P Perthometer) ve kaplama kalınlık ölçüm cihazı (Wirtz Buehler Calotest) kullanılarak belirlenmiştir.

Kaplamaların sertlik ölçümleri Vickers batıcı ucu kullanılan ultramikrosertlik cihazında (Fisher HP 100 XY-PROG) gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri esnasında, uygulanan yük (P)-batma derinliği (h)-zaman (t) bilgisayar ortamında kaydedilmiştir. Sertlik ölçümleri sabit 25 mN indentasyon yükü kullanılarak gerçekleştirilmiş ve her bir kaplama için 10 başarılı ölçümün ortalaması alınmıştır.

Üretilen kaplamaların yapışma özelliklerinin belirlenmesi için çizik testleri yapılmıştır. Çizik yapışma testleri esnasında maksimum çizik yükü olarak 100 N, çizme hızı 10 mm/dak ve yüklenme hızı 100 N/dak olacak şekilde seçilmiştir.

Üretilen ZrN ve (Zr, %12 Hf)N kaplamaların kuru ortam aşınma davranışları, normal atmosferik şartlarda (20 ± 1 °C, 50 ± 5 % Bağıl Nem) karşılıklı kazımalı aşınma deneyleri yapılarak belirlenmiştir. Karşılıklı kazımalı aşınma deneyleri ASTM G133 standardına göre dizayn edilmiş karşılıklı kazımalı aşınma cihazı kullanılarak, plaka üzerinde top düzeneğinde yapılmıştır. Karşılıklı kazımalı aşınma deneyleri, 10 mm çapında Al_2O_3 bilyenin sürtünmesi ile yapılmış olup, hareket uzunluğu ve toplam kayma mesafesi sırasıyla 12 mm ve 37.5 m'dir. Deneyler 0.02 m/s kayma hızında 1.5N yük altında yapılmıştır. Aşınma deneyleri sonrasında kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izleri yüzey profilometresi (Perthometer S8P) kullanılarak belirlenmiştir.

DeneySEL sonuçlar ve irdeleme

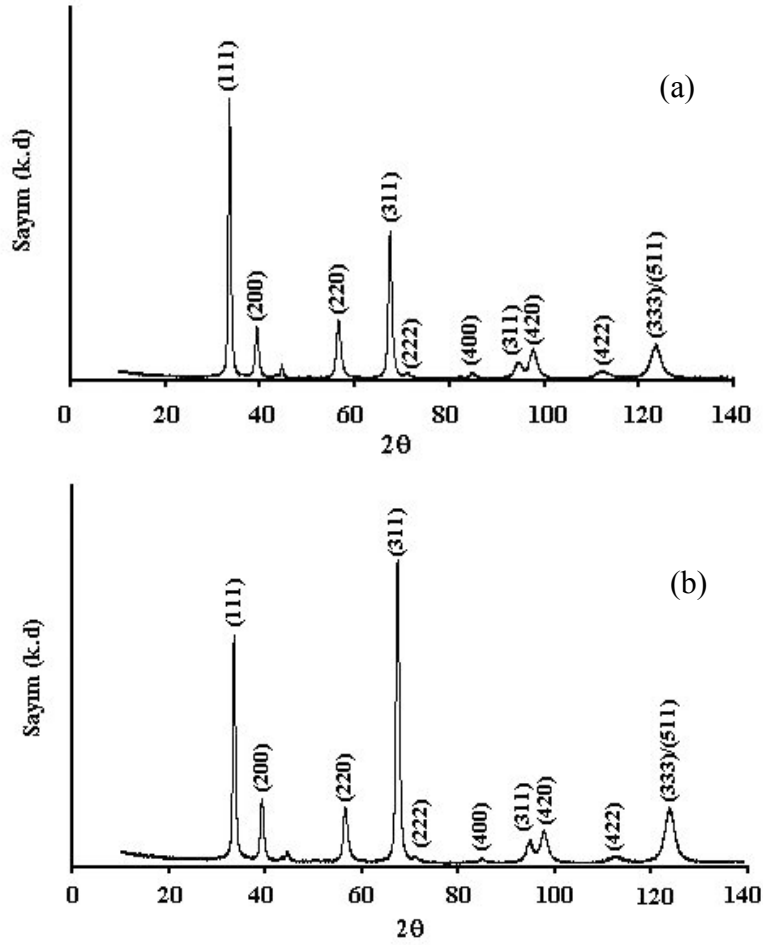
İncelenen kaplamaların içerdikleri fazların ve kristal yapılarının belirlenmesi için yapılan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'den görüleceği gibi üretilen ZrN ve (Zr, %12 Hf)N kaplamaların elde edilen difraksiyon paternlerindeki piklerin çözülmesi ile incelenen (Zr, %12 Hf)N kaplamanın X-ışınları difraksiyon piklerinin yalnızca ZrN'e ait olduğu belirlenmiştir. ZrN ve HfN ikili sistemleri (Zr, Hf)N sisteminde birbiri içerisinde tamamen çözünmekte ve tek fazlı bir yapı oluşmaktadır. Üretilen (Zr, %12Hf)N kaplamanın kristal yapısının, ZrN kaplama gibi NaCl tip kübik yapıda olduğu belirlenmiştir. X-ışınları difraksiyon paternleri ve kalıntı gerilme hesaplamalarında kullanılan veriler değerlendirilerek yapılan hesaplamalar sonucunda kaplamaların kalıntı gerilmelerden arındırılmış latis sabitleri ZrN ve (Zr, %12 Hf)N kaplamalar için sırası ile 4.5966 ve 4.5909 Å olarak hesaplanmıştır. Şekil 2'de kaplamaların büyüme morfolojilerinin belirlenmesi için yapılan SEM çalışmasının sonuçları verilmiştir. Şekil 2'den de görüleceği gibi üretilen

her iki kaplama da kolonsal büyüme morfolojisine sahiptir.

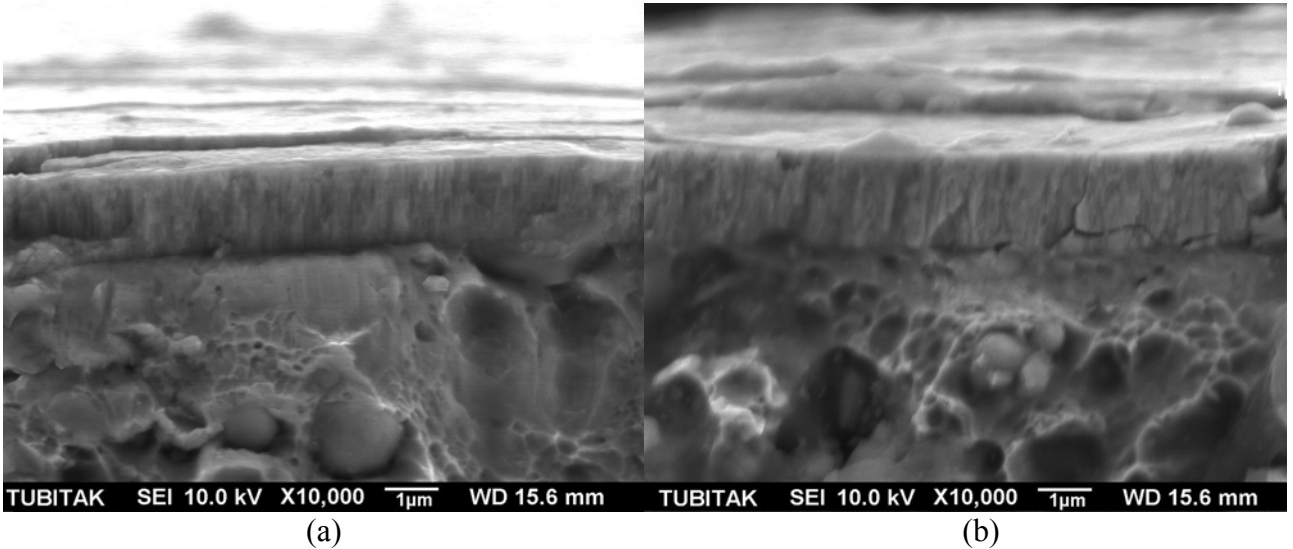
ZrN ve (Zr, %12 Hf)N kaplamaların yüzey pürüzlülükleri, kalınlıkları ve sertlikleri yaklaşık olarak aynı bulunmuştur. İncelenen kaplamaların yüzey pürüzlülükleri 0.2 μ m, kalınlıkları 2 μ m ve sertlikleri 38 GPa olarak belirlenmiştir. ZrN kaplamaya ilave edilen Hf elementi miktarı üretilen kaplamanın kalınlık ve yüzey pürüzlülüğünde her hangi bir değişime neden olmamaktadır. FBB proses parametrelerinden Bias voltajı, N_2 basıncı ve ark akımı gibi proses parametrelerinin sabit tutulması, aynı zamanda kaplama sıcaklık ve sürelerinin çok yakın olmasından dolayı üretilen kaplamaların kalınlıklarında ve yüzey pürüzlülüklerinde dikkate değer bir değişim olmamaktadır. Yukarıda belirtilen FBB proses parametrelerinin sabit tutulması, bu çalışmada ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi ilavesinin etkisinin incelenebilmesi açısından önemli olmaktadır.

ZrN kaplamaya ilave edilen Hf elementi üretilen (Zr, %12 Hf)N kaplamanın sertliğinde her hangi bir artışa neden olmamaktadır. Genel olarak aynı koşullar altında üretilen çok bileşenli kaplamaların, iki bileşenli kaplamalara göre sertliklerinde katı eriyik sertleşme etkisinden dolayı bir artış meydana gelmektedir. Şekil 1'den de görüleceği gibi Zr ve Hf elementleri birbirleri içerisinde tamamen çözünmesi ve aynı zamanda Zr ve Hf elementlerinin atomik yarı çapları arasındaki farkın çok küçük olması, yani Zr ve Hf elementlerinin atomik çaplarının birbirlerine çok yakın olmasından dolayı %12 Hf elementi ilavesi yapılmış (Zr, Hf)N kaplamada katı eriyik sertleşme mekanizması çok önemli bir sertlik artışına neden olmamaktadır.

Kaplamalara uygulanan çizik deneyleri sonuçlarının irdelenmesinde, çizik deneyleri esnasında bir bilgisayar yardımıyla kaydedilen akustik emisyon davranışları, sürtünme kuvvetindeki değişimler ve deney sonrası gerçekleştirilen optik mikroskop incelemeleri birlikte değerlendirilmiştir. ZrN ve (Zr, %12 Hf)N kaplamaların çizik testi sonucunda elde edilen çizik izinin optik



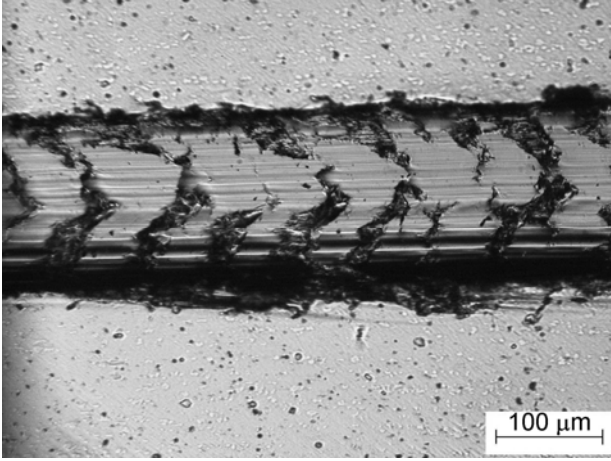
Şekil 1. (a) ZrN ve (b) (Zr, %12 Hf)N kaplamaların XRD paternleri



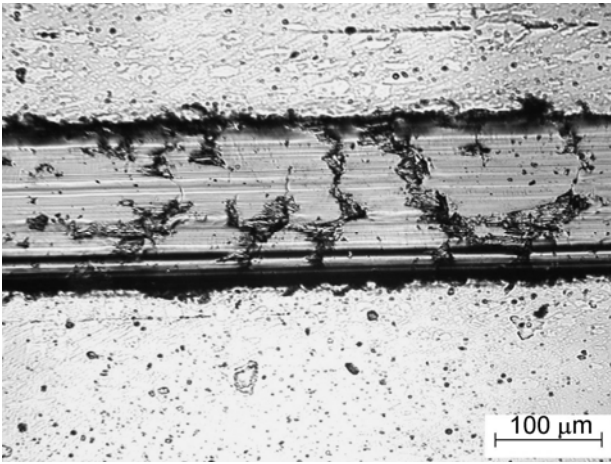
Şekil 2. (a) ZrN ve (b) (Zr, %12 Hf)N kaplamaların kesit mikroyapı SEM resimleri

mikroskop görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'ten de görüleceği gibi çizik deneyleri sonucunda elde edilen çizik izi çatlak paternleri benzer olmakla beraber ZrN kaplamada oluşan

çatlaklar biraz farklılık göstermektedir. Üretilen bütün kaplamalarda oluşan çizik izi çatlak paternleri, standart çizik çatlak paternleri ile karşılaştırılırsa basma yönünde oluşan çatlak moduna

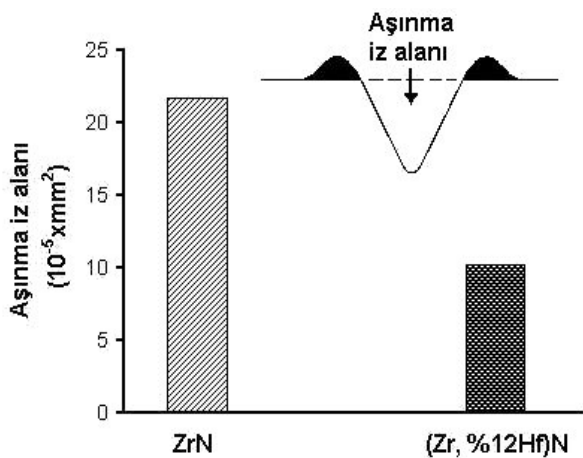


(a)



(b)

Şekil 3. (a) ZrN ve (b) (Zr, %12 Hf)N kaplamaların çizik izi paternlerinin optik mikroskop görüntüleri



Şekil 4. İncelenen kaplamaların aşınma iz alanları

sahip oldukları görülmüştür. Çizik deneyinin başlangıcında yaklaşık olarak 10 N civarında düşük normal çizme yüklerinde üretilen kaplamalardaki çizik izinin içerisinde çok ince ve sık çatlaklar görülürken daha büyük yüklerde (40 ile 60 N arasında) üretilen kaplamalardaki çizik izi içerisindeki çatlak morfolojileri değişmektedir. Şekil 3'te verildiği gibi ZrN kaplamada, Hf ilavesi ile üretilen (Zr, %12 Hf)N kaplamaya göre daha belirgin yani daha büyük yanal çatlaklar oluşmaktadır. Aynı zamanda ZrN kaplamada çizik izinin her iki kenarında kaplamanın küçük parçalar şeklinde koptuğu belirlenmiştir. Çizik deneyine tabi tutulan kaplamalar belirli oranlarda çatlama maruz kalmasına rağmen hiçbir kaplama yüzeyden tamamen kalkmamıştır. Çizik deneyleri sonucunda ZrN ve (Zr, %12 Hf)N kaplamalar için belirlenen kritik çatlak yük (L_c) değerleri sırası ile 45 N ve 55 N olarak bulunmuştur. Çizik yapışma test sonuçları dikkate alındığında ZrN kaplamaya ilave edilen Hf elementi üretilen yeni (Zr, %12 Hf)N kaplamanın yapışma özelliğini oldukça artırmaktadır.

Karşılıklı kazımalı aşınma deneyleri sırasında kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin 2 boyutlu profilometrik görüntülerinden hesaplanan aşınma kaybı, aşınma iz alanı (mm^2) cinsinden Şekil 4'te verilmiştir. Al_2O_3 topraklar ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda optik yüzey profilometresi ile ZrN kaplamada 1.5 μm aşınma iz derinliği ölçülürken (Zr, %12 Hf)N kaplamada bu derinlik 1.1 μm olarak ölçülmüştür. Aşınma deneyleri sonrasında elde edilen aşınma iz derinlikleri kaplama kalınlıklarından daha düşük değerlerdir. Şekil 4'ten de görüleceği gibi Al_2O_3 top ile yapılan aşınma deneyleri sonucunda ZrN kaplamaya Hf elementi ilavesi ile üretilen (Zr, %12 Hf)N kaplamanın, ZrN kaplamaya göre % 47 oranında daha az aşınmasına neden olmaktadır. Diğer bir ifade ile ZrN kaplamaya ilave edilen Hf elementi üretilen (Zr, %12 Hf)N kaplamanın aşınma hızını düşürmekte ve aşınmaya karşı direncini artırmaktadır.

Genel sonuçlar

Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemiyle ZrN kaplamalara ağırlıkça %12 Hf elementi

ilavesi ile yeni bir kaplama olarak üretilen (Zr, %12 Hf)N kaplamalarla yapılan bu çalışmada elde edilen genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1- Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile ZrN kaplamaya ağırlıkça %12 Hf elementi ilavesi ile literatürde bulunmayan yeni (Zr, %12 Hf)N kaplama üretilmiştir.

2- ZrN ve (Zr, %12 Hf)N kaplamalara yapılan X-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda, incelenen kaplamaların X-ışınları difraksiyon piklerinin yalnızca ZrN'e ait olduğu belirlenmiştir. ZrN ve HfN ikili sistemleri, maksimum ağırlıkça %12 Hf elementi içeren üçlü (Zr, Hf)N kaplama sisteminde bir biri içerisinde tamamen çözünmekte ve tek fazlı bir yapı oluşturmaktadır. Üretilen yeni (Zr, %12 Hf)N kaplamaların, ZrN kaplama gibi NaCl tipi kübik yapıda oldukları belirlenmiştir. ZrN kaplamaya ilave edilen ağırlıkça %12 Hf elementi üretilen (Zr, %12 Hf)N kaplamanın latis parametresinin azalmasına neden olmaktadır.

3- Üretilen kaplamaların yapısı, FBB yöntemi üretim proses parametrelerine bağlı olarak kolonsal büyüme morfolojisine sahiptir.

4- ZrN kaplamaya, Hf elementi ilavesi ile üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların kalınlıkları, yüzey pürüzlülükleri ve sertliklerinde dikkate değer bir değişime neden olmamıştır.

5- Çizik yapışma testleri sonuçlarına göre ZrN kaplamaya ağırlıkça %12Hf ilavesi ile üretilen (Zr, Hf)N kaplamanın yapışma özelliği ZrN kaplamaya göre daha iyileşmektedir.

6- Karşılıklı kazımalı aşınma deney sonuçlarına göre ZrN kaplamada, (Zr, %12 Hf)N kaplamaya göre daha fazla aşınma meydana gelmektedir. Diğer bir ifade ile yeni kaplama olarak üretilen (Zr, %12 Hf)N kaplama yaklaşık % 47 oranında daha yüksek aşınma direnci göstermektedir.

Kaynaklar

- Agarwal, R.P., (1997). Surface coatings for advanced materials, Trans Tech Publications, Switzerland.
- Bunshah, R.F., (2000). Handbook of Hard Coatings, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA.
- Bhushan, B., (2001). Modern Tribology Handbook Vol. I and Vol. II, The Mechanics and Materials Science Series, CRC press, New York, USA.
- Holleck, H., (1986). Material selection for hard coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A4**, 6, 2661-2669.
- Randhawa, H., Johnson, P.C. ve Cunningham, R., 1989. Deposition and characterization of ternary nitrides, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A6**, 3, 2136-2139.
- Knotek, O., Münz, W.D., Leyendecker T., (1987). Industrial deposition of binary, ternary and quaternary nitrides of titanium, zirconium and aluminum, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A5**, 4, 2173-2179.