

25217

MOLİBDEN-NİTRÜR İNCE FİLM KAPLAMALARIN

ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Yusuf IŞIK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 19 Ocak 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Şubat 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR

Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI

ŞUBAT 1998

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasında öncelikle, yol göstericiliğiyle danışman hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN' e, daha sonra gerek deneylerin yapılması aşamasında, gerekse deney sonuçlarının yorumlanması ve tez yazımında hiçbir yardımı benden esirgemeyen Araştırma Görevlileri M. Kürşat KAZMANLI, O. Levent ERYILMAZ ve Uğur DEMİRLER' e teşekkürü borç bilirim.

Ve tabii ki beni her zaman destekleyen aileme sonsuz teşekkürler...

Şubat 1998

Yusuf IŞIK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ

ii

SEMBOL LİSTESİ

vi

ŞEKİL LİSTESİ

vii

TABLO LİSTESİ

ix

ÖZET

x

SUMMARY

xi

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1 Giriş ve Amaç	1
BÖLÜM 2. SERT SERAMİK KAPLAMALAR	3
2.1. Sert Seramik Kaplamalar	3
BÖLÜM 3. BUHAR FAZINDAN BİRİKTİRME YÖNTEMLERİ	5
3.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) ve Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) Teknikleri	5
3.1.1 Buharlaştırma tekniği	7

3.1.2 Sıçratma tekniği	7
3.1.3 İyon kaplama (Ion plating)	10
BÖLÜM 4 TİCARİ OLARAK ÜRETİLEN SERT SERAMİK	12
KAPLAMALARIN TANIMI	
4.1 Ticari Olarak Üretilen Sert Seramik Kaplamalar	12
BÖLÜM 5 Mo-N KAPLAMALARIN TANIMI	14
5.1 Mo-N Kaplamalar	14
5.1.1 Mo-N üzerine yapılmış çalışmalar	14
5.1.2 Mo-N ikili denge diyagramı	17
BÖLÜM 6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR, SONUÇLAR	21
VE İRDELEMELER	
6.1 Deneysel Çalışmalar ve Sonuçlar	21
6.1.1 Numune hazırlama ve kaplama	21
6.1.2 Karakterizasyon deneylerinin yapılışı, sonuçlar	23
ve irdelemeler	
6.1.2.1. X-Işınları analizleri	23
6.1.2.2. Kalınlık ölçüm deneyleri	24
6.1.2.3. Mikrosertlik deneyi	26
6.1.2.4. Çizik deneyi	27
6.1.2.5. Aşınma deneyi	36
6.1.2.6. Elektrokimyasal deneyler	38

SONUÇLAR	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	48



SEMBOL LİSTESİ

a	: Latis parametresi (kenar uzunluğu)
c	: Latis parametresi (yükseklik)
c/a	: Yükseklik/kenar uzunluğu oranı
E_{kor}	: Korozyon potansiyeli
i_{kor}	: Korozyon akım yoğunluğu
i_{kr}	: Kritik akım yoğunluğu
L_{K1}	: Alt kritik yük
L_{K2}	: Üst kritik yük
R_a	: Pürüzlülük parametresi
SCE	: Doymuş kalomel elektrot
T_c	: Süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 3.1.1	Kaplama yöntemlerinin şematik gösterimi	5
Şekil 3.1.2	FBB ve KBB yöntemlerinin üç ana adımı	6
Şekil 3.1.2.1	Bir iyonun malzeme yüzeyine çarptığında olması muhtemel olaylar	9
Şekil 5.1.1.1	Rabinowicz' in karşılıklı çözünme diyagramı	15
Şekil 5.1.2.1	Mo-N i,kili denge diyagramı	18
Şekil 6.1.2.1.1	Mo-N kaplamalara ait x-ışını grafikleri	24
Şekil 6.1.2.2.1	Kaplamalara ait krater izleri	25
Şekil 6.1.2.4.1	Çizik deneyi sonrası oluşabilecek çatlak karakteristikleri	29
Şekil 6.1.2.4.2	Mo-N-3 kaplamasına ait yük-% akustik emisyon/sürtünme kuvveti grafiği ve kritik yüklerin ait oldukları bölgeler	32
Şekil 6.1.2.4.3	Mo-N-6 kaplamasına ait yük-% akustik emisyon/sürtünme kuvveti grafiği ve kritik yüklerin ait oldukları bölgeler	33
Şekil 6.1.2.4.4	Mo-N-9 kaplamasına ait yük-% akustik emisyon/sürtünme kuvveti grafiği ve kritik yüklerin ait oldukları bölgeler	34
Şekil 6.1.2.4.5	Mo-N-11 kaplamasına ait yük-% akustik emisyon/sürtünme kuvveti grafiği ve kritik yüklerin ait oldukları bölgeler	35

Şekil 6.1.2.5.1	Kaplamalara ait sürtünme katsayısı- mesafe eğrileri	37
Şekil 6.1.2.6.1	Kaplamalara ait polarizasyon eğrileri	39



TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 3.1.1	FBB bazlı buharlaştırma ve sıçratma tekniklerinin bazı değişkenleri	8
Tablo 4.1.1	TiN, (Ti,Al)N, Ti(C,N) ve CrN' ün bazı özellikleri	12
Tablo 5.1.2.1	Mo ₂ N' ün bazı hacimsel özellikleri	19
Tablo 5.1.2.2	Molibden nitrürlerin kristal yapıları ve latis parametreleri	20
Tablo 6.1.1.1	HSS numunelerinin kaplamasında kullanılan işlem değişkenleri	22
Tablo 6.1.2.2.1	Ölçülen kaplama kalınlıkları	25
Tablo 6.1.2.3.1	Kaplamaların sertlik değerleri	26
Tablo 6.1.2.4.1	Çizik deneyi değişkenleri	27
Tablo 6.1.2.4.2	Kaplamalardan elde edilen ve literatürden derlenen kritik yük değerleri	30
Tablo 6.1.2.5.1	Aşınma deney değişkenleri	36
Tablo 6.1.2.6.1	Kaplamalara ait elektrokimyasal değerler	40

ÖZET

Geçiş metalleri nitrürlerinin ince-film kaplamaları dikkat çekici özelliklere (yüksek sertlik, kimyasal kararlılık, taban malzemeye iyi yapışma, yabancı atomların yayınmasına karşı direnç v.b) sahiptirler. Bu tezin konusu olan molibden nitrürlerin bugün için ticari üretimi söz konusu değildir, ancak aşınmaya dayanıklı sert kaplama olarak kullanım potansiyeli mevcuttur. Mo-N kaplamalar üzerine yapılmış araştırmalar sert kaplama özelliği, süperiletkenlik özelliği, yayınma bariyeri olarak kullanımı ve katalitik özellikleri üzerinedir.

Bu tez çalışmasında dört farklı azot kısmi basıncında (3, 6, 9, 11 mtorr) Mo-N kaplamalar üretilmiş ve bunların tüm-karakterizasyonu yapılmıştır. Farklı azot basınçlarının seçilmesinin sebebi, azot içeriğinin kaplama özelliklerine etkisini anlayabilmektir. Kaplama yöntemi olarak ark-FBB (ark-Fiziksel Buhar Biriktirme) kullanılmıştır. Kaplamaların karakterizasyonu için sırasıyla x-ışınları incelemesi, kalınlık ölçümü, sertlik ölçümü, yapışma ölçümü, aşınma deneyi, elektrokimyasal deneyler ve bakırla dekorasyon deneyini takiben taramalı elektron mikroskobu incelemesi yapılmıştır. X-ışınları incelemesi için bir düşük açılı x-ışını cihazı, kalınlık ölçümü için krater açma yöntemi (Calotest), sertlik ölçümü için bir Vickers mikrosertlik cihazı, yapışma ölçümü için bir çizik cihazı (scratch tester), aşınma deneyi için bir disk-üstünde bilya (ball-on disc) cihazı kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneyler ise 1 N sülfirik asit çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm değerler (32.000-39.000 N/mm² arası değişen sertlik değerleri, 7 N ve >90 N civarında L_{K1} - L_{K2} değerleri ,0,3-0,4 civarı sürtünme katsayısı değerleri) Mo-N ve diğer kaplamalar için literatürde belirtilen değerlerle karşılaştırılabilecek seviyededir.

SUMMARY

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF MOLYBDENUM NITRIDE THIN FILMS

Thin-film coatings of transition metal nitrides have interesting properties like high hardness, good adhesion to the substrate, chemical stability etc. and can find increasing application fields such various machinery tools (cementite-carbide cutting tools, drilling tools, milling tools etc.), various shaping tools (Cu injection dyes, plastic injection dyes), some decorative applications. These thin-film coatings can give some very important properties to the tools such as high hardness, low friction coefficient, oxidation resistance, no effect on tool tolerance so they bring longer lifetimes, longer processing times, lesser cooling liquid. And this means that important economical saves.

Apart from fundamental studies on deposition, characterization and properties, most of the researches are related to their use as wear and friction-reducing coatings for tools. The most investigated and commercially being produced element and hard coating is Ti and it's nitride TiN. Except TiN there are three other types of nitride coatings which are (Ti,Al)N, Ti(C,N) and CrN being produced commercially today. Beside these four type of coatings there are many types of coatings can be produced like ZrN, HfN, Si₃N₄, WC-C, Mo₂N, MoN, C-BN, diamond-like coating (DLC) and a lot of new coating types are added to the previous ones in everyday.

All of these coatings are being produced by using various Chemical Vapour Deposition (CVD) and Physical Vapour Deposition (PVD) techniques. All of CVD and PVD techniques make deposition from gaseous phase. Basically PVD techniques divide into two main groups; sputtering and evaporation. Meanwhile these two techniques have many variations. There are three steps in coating with these techniques which are (a) creation a vapour phase, (b) transport from source to substrate and (c) film growth on substrate. In all of CVD and PVD techniques the article is in a vacuum chamber and coating material such as Ti, Cr or Mo is evaporated

from solid or liquid state. If we add active gas to the chamber like C, B, N technique called “reactive”. Thicknesses of thin-film coatings are vary between 0.1-5 μm values.

Almost 75% of commercially producing coatings are used to coat the metal cutting tools. Now most produced coating is TiN. It is used for metal cutting, drilling, milling tools and some decorative applications like eyeglass frames, pens, wristwatches. (Ti,Al)N has high hardness (3000-3500 HV) and high oxidation temperature (800 $^{\circ}\text{C}$) values so it can be used for tools which are used in fast cutting operations. Ti(C,N) also has high hardness (3000-3500 HV), low friction coefficient- near 0.1- and higher heat conductivity. With these properties it is suitable for mechanically influenced and interval processes. CrN because of lower internal stresses can be coated up until 50 μm thickness. It is used in abrasive wear influenced applications (textile, paper industry) and some metal injection applications like Cu, Al.

Beside above-mentioned coatings Mo-N coatings are less investigated coatings and it has not got any commercial application. But results of these lesser studies tell us that Mo-N coatings have a potential for various applications (superconductivity, diffusion barrier, hard coating) .Most of the studies are related it's superconductivity property and some coating properties (morphology, phase structure, composition). There is only one study on Mo-N as a hard coating.

Mo and N form four stable phases; α solid solution, β and γ nitrides ($\text{Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$) and δ nitride (MoN). β nitride is formed in tetragonal, γ nitride is formed in cubic and δ nitride is formed in hexagonal structure. Preparing δ nitride (MoN) phase is very hard. H. Jehn and P. Ettmayer could not observe this phase up to 300 atm pressure with a high pressure autoclave system. Also too hard with a PVD system, because it requires high ionization degrees and relatively high N_2 partial pressure. Apart from these stable phases Mo-N system forms some metastable phases such ϵ and ζ .

Experimentally at first, coatings realised at four different N_2 partial pressures (3, 6, 9, 11 mtorr) to see the influence of N content on coating properties, and then full characterization of coatings performed.

To make full characterization below the experiments were done;

- (a) XRD investigations to determine the phase structure of the coatings by using a Glancing Angle x-ray device
- (b) Thickness measurements by using ball cratering method
- (c) Hardness measurements by using dynamic Vickers microhardness device
- (d) Measurements of adhesion of the coatings to the substrate by using a scratch tester
- (e) Wear tests and surface roughness measurements by using respectively a ball on disc tribometer and a profilometer device
- (f) Electrochemical tests in 1 N H₂SO₄ solution and copper decoration experiment combined with Scanning Electron Microscopy (SEM) investigation to see the corrosion properties and protective action of coatings

To produce the coatings a arc-PVD coating unit (Model NVT-12, Novatech-SIE, Moscow) was used. As N₂ partial pressure 3, 6, 9, 11 mtorr values were chosen. The aim of choosing this PVD technique and relatively higher N partial pressures than quoted in literature is achieving the preparation of δ nitride, MoN, phase. Before the coatings performed surfaces of all 16 cylindrical High Speed Steel (HSS) samples were cleaned with standard metallographical methods.

After preparation of coatings, firstly XRD investigations were performed with Glancing Angle XRD (Philips Model PW 3710 Based). Cu Kalpha radiation was used. Angle of incidence was 0.5°. Results of these investigations show that the coatings which were prepared at 3 and 6 mtorr N₂ partial pressures consisted of cubic γ -Mo₂N structure. The other samples Mo-N-9 and Mo-N-11 consisted of hexagonal δ -MoN structure.

Secondly coating thickness measurement experiments were done. The method is ball cratering technique. In experiments 20 mm radius ball were turned at 30 seconds with 30 rpm turning speed. The thicknesses vary between 1.5-2.3 μm .

The hardness of the samples was determined by dynamic microhardness tester (Fischer H100 XYPROG). A Vickers type indenter was used and 10 mN total load was applied in 50 steps with time interval of 0.1 sec. Hardness values vary between 32000-39000 N/mm^2 and increase with N content and $\delta\text{-MoN}$ phase is harder than $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ phase. These hardness values are better than the literature values.

The adhesion of the coatings was tested by a Acoustic Emission detector equipped IPA scratch tester. Rockwell C indenter was used to scratch the coatings. The test parameters were 150 N maximum load, 100 N/min loading rate and 10 mm/min table speed. With this technique the lower and upper critical loads (L_{K1} and L_{K2}) were determined. L_{K1} and L_{K2} values determined by evaluating either acoustic emission signals and optical microscopy images of the scratch tracks. L_{K1} is a load value which first acoustic emission signal/first crack appeared and L_{K2} is also a load value where the all of coating spalled/sudden increase at "load-friction force" curve. L_{K1} and L_{K2} values of coatings are respectively near 7 N and higher than 80 N. These L_K values, especially L_{K2} values are very good in comparison with literature values of either Mo-N and other coatings like TiN, CrN.

In order to investigate the wear behaviour of Mo-N coatings, a ball on disc type Tribometer (TE 79 Plint and Partners) was used. The parameters are 0.2 m/s sliding speed, 7 N and 10 N normal load and 500 m sliding distance. The surface roughnesses of the coatings determined with a profilometer (Feinprüf-Perthen S&P) and R_a values vary between 0.02-0.035. Friction coefficient of coatings change between 0.25-0.4. When the normal load has increased to 10 N an increase in friction coefficient of all samples up to 0.4. For a comparison friction coefficient value of TiN coating which is produced with arc-PVD technique is in the range of 0.6-0.7 that is 2 or 3 times higher than Mo-N coatings.

The electrochemical experiments were done in 1 N sulphuric acid solution. The measurement system consisted of a potentiostat (EG&G M273) controlled by an Apple IIe computer. The scan rate was 120 mV/min. Copper decoration experiments realized in 0.1 g/lit Cu^{2+} copper sulfate solution at pH=1. Samples were dipped for 60 sec. Mo-N-3 coated sample has the lowest i_{cr} value. Scanning Electron Microscopy (SEM) investigations performed after copper decoration experiment shows that Mo-N-3 coated sample also has the lowest amount of defects. So it can be argued that the Mo-N-3 coating has better protective action than the Mo-N-6, Mo-N-9 and Mo-N-11 coatings.



BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

1.1.GİRİŞ VE AMAÇ

Geçiş metalleri nitrürlerinin ince filmleri ve kaplamaları dikkat çekici özellikleri ile bilinmekte ve teknolojinin birçok alanında artan kullanım sahası bulmaktadır[1]. Bunların başında çeşitli kesici takımların (torna kalemeleri, matkap uçları, freze çakıları v.b.) kaplanması gelmektedir. Kesici takımların dışında şekillendirme kalıpları (derin çekme, sıvama, plastik enjeksiyonu v.b.), tekstil ve kağıt sektöründe abrazif aşınmaya maruz kalan makaslar sert seramik kaplamalar için birer kullanım alanıdır. Biriktirme, karakterizasyon ve özellikler gibi temel çalışmalar dışında, yapılan araştırmaların çoğu bu nitrürlerin takım malzemelerinde aşınmayı ve sürtünmeyi azaltıcı kaplamalarının geliştirilmesi üzerinedir[1]. Üzerinde en çok çalışma yapılmış geçiş elementi IVB grubundan Ti' dur. Bugün ticari anlamda yaygın olarak üretilen sert seramik kaplamalar TiN başta olmak üzere (Ti,Al)N, Ti(C,N) ve CrN' dür. Bu tezin konusu olan molibden nitrürlerinin, sert kaplamalar olarak, üzerine yapılan araştırmalar[2,3] oldukça azdır. Mo-N üzerine yapılan araştırmalar daha çok süperiletkenlik özellikleri[4,5], difüzyon bariyeri olarak kullanımı[6] ve katalitik özellikleri[7,8] üzerinedir.

Yukarıda bahsi geçen kaplamalar çeşitli "Fiziksel Buhar Biriktirme" (FBB) ve "Kimyasal Buhar Biriktirme" (KBB) yöntemleriyle üretilirler. Bu çalışmada karakterizasyonu yapılan Mo-N kaplamalar ark-FBB tekniği kullanılarak üretilmiştir.

Bu tez çalışması teorik çalışmalar ve deneysel çalışmalar olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Teorik bölümde sert seramik kaplamaların ne olduğu, hangi tekniklerle üretildikleri, nerelerde kullanıldıkları ve ayrı olarak Mo-N kaplamalardan (literatür araştırması, hacimsel özellikleri, Mo-N ikili

denge diyagramı) bahsedilmiştir. Deneysel bölümde ise Mo-N kaplamaların niçin hangi deney koşullarında üretildikleri, karakterizasyon amacıyla hangi deneylerin yapıldığı ve elde edilen sonuçların irdelenmesi yer almaktadır.



BÖLÜM 2

SERT SERAMİK KAPLAMALAR

2.1. SERT SERAMİK KAPLAMALAR

Sert seramik kaplamalar olarak bilinen kaplamalar Ti, Cr, Hf, Zr, Nb, Mo gibi çeşitli geçiş elementlerinin karbür, borür ve nitrürlerinin kaplamalarından oluşmaktadır. Sert seramik kaplamalar öylesine ilgi çekici özelliklere (yüksek sertlik, kimyasal kararlılık, süperiletkenlik v.b.) sahiptirler ki bu alanda yapılan çalışmalar hızla artmakta ve her geçen gün yeni bir kaplama türü öncekilere eklenmektedir.

Sert seramik kaplamalar çeşitli “ buhar fazından biriktirme ” teknikleriyle hazırlanmaktadır. Kullanılan teknikler “ FBB ” (Fiziksel Buhar Biriktirme) ve “ KBB ” (Kimyasal Buhar Biriktirme) olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir. Her iki tekniğinde birçok farklı varyasyonları mevcuttur. Bu yöntemlerin hepsinde kaplanacak parça vakum ortamındadır ve kaplama malzemesi sıvı veya katı halden buharlaştırılarak, malzeme yüzeyine birikmesi sağlanır. C, B, N gibi kaplamaya seramik özelliğini veren bileşenler ise ortama gaz halinde verilir. Buhar fazından biriktirilerek hazırlanan kaplamaların kalınlıkları genellikle 0.1-5 µm arasındadır.

Şu anda çeşitli FBB ve KBB teknikleriyle üretilebilen birçok kaplama türü vardır. Bunlar TiN, TiC, CrN, (Ti,Al)N, Ti(C,N), HfN, ZrN, Mo₂N, MoN, WC-C, Si₃N₄, C-BN ve elmas benzeri kaplamalardır (DLC). Bu kaplamalardan dört tanesinin (TiN, (Ti,Al)N, Ti(C,N), CrN) yaygın olarak ticari üretimi yapılmaktadır. Ticari olarak üretilen bu kaplamaların yaklaşık % 75' i talaşlı imalatla kullanılan çeşitli kesme takımlarını kaplamak için kullanılır [38]. Metal kesme takımlarının sert seramik kaplama pazarının çok büyük bir bölümünü oluşturması, bu kaplamaların takımlara sağladığı yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı, kimyasal kararlılık, oksidasyon direnci, toleransı etkilememe (ince olmaları sebebiyle) gibi metal kesme

işlemlerinde çok önemli özellikler sağlamasıyla açıklanabilir. Bu özellikler üretim sürecinde kullanıcıya daha uzun takım ömrü, daha uzun işlem süreleri, daha az soğutma sıvısı gibi çeşitli ekonomik getiriler sağlar.

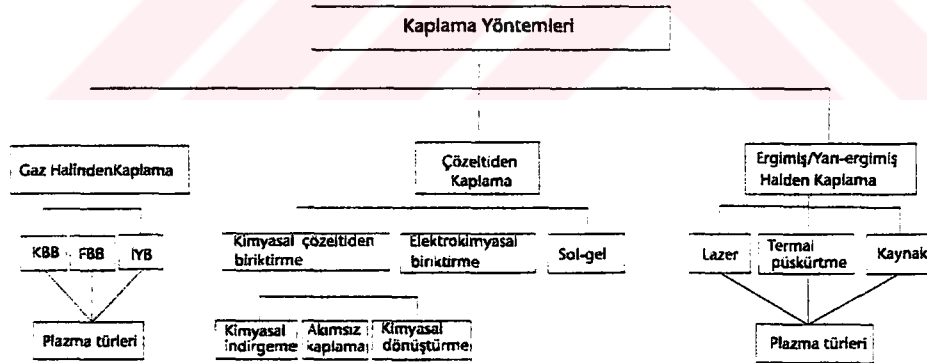


BÖLÜM 3

BUHAR FAZINDAN BİRİKTİRME YÖNTEMLERİ

3.1. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (FBB) VE KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME (KBB) TEKNİKLERİ

Aşınmaya dayanıklı sert kaplamaların üretiminde kullanılan en önemli yöntemler, kaplamanın buhar veya gaz fazından yapıldığı FBB (Fiziksel Buhar Biriktirme) ve KBB (Kimyasal Buhar Biriktirme) yöntemleridir. Bu yöntemlerin dışında çözeltiden veya ergimiş/yarı-ergimiş halden kaplama yapılan yöntemler de vardır. Çeşitli kaplama yöntemleri özetle Şekil 3.1' de gösterilmiştir.

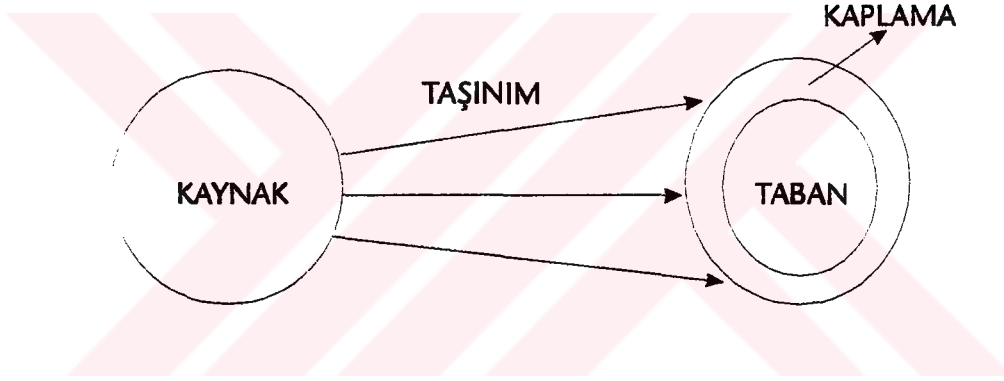


Şekil 3.1.1 Kaplama yöntemlerinin şematik gösterimi (KBB; kimyasal buhar biriktirme, FBB; fiziksel buhar biriktirme, İYB; iyon yardımcı biriktirme) [15]

FBB ve KBB yöntemleri temelde üç ana adımdan oluşur. Bunlar;

1. Adım: buhar fazının oluşturulması (buharlaştırma, sıçratma, gazlar...) [9,s840]
2. Adım: oluşturulan buhar fazındaki parçacıkların kaplanacak malzeme yüzeyine taşınması [9,s840]
3. Adım: taban malzemesi yüzeyinde film gelişimi [9,s840]

Bu adımların şematik gösterimi Şekil 3.1.2' de verilmiştir. Bu üç adımın birbirinden bağımsız ne kadar kontrol edilebildiği kaplama yönteminin esnekliğinin bir ölçüsüdür.Örneğin FBB yönteminde bu üç adım birbirinden bağımsız kontrol edilebilir ve böylece kaplamanın yapısı, özellikleri ve kaplama hızı kolayca ayarlanabilir[9,s840].



Şekil 3.1.2 FBB ve KBB yöntemlerinin üç ana adımı [10]

FBB teknikleri temelde iki gruba ayrılabilir.Bunlar;

•Buharlaştırma

•Sıçratma,

teknikleridir. Bu iki tekniğin dışında çeşitli hibrit tekniklerde vardır. Bunların en önemlisi iyon kaplama tekniğidir. Buharlaştırma ve sıçratma tekniklerinin bazı işlem değişkenleri Tablo 3.1.1' de verilmiştir.

3.1.1 Buharlaştırma Tekniği

Bu teknikte kaplama malzemesi çeşitli yöntemlerle ısıtılarak buharlaştırılır ve taban malzeme yüzeyine birikmesi sağlanır. Çalışma basınçları 10^{-8} - 10^{-2} torr arasındadır. Isıtma direnç, indüksiyon, ark, elektron bombardımanı ile sağlanabilir[9,s843]. Direnç yönteminde buharlaştırılacak malzemenin içinde bulunduğu pota, etrafındaki direnç telleri yardımıyla ısıtılır. Eğer buharlaştırma indüksiyon ile gerçekleştiriliyorsa, su soğutmalı bakır tel sarılmış, sıcaklığa dayanıklı potalara r.f. akımı uygulanarak buharlaştırma sağlanır[11,s6]. Elektron bombardımanı ile ısıtmada ise bir elektron kaynağı ile üretilen elektronlar buharlaştırılacak malzeme üzerine yönlendirilerek işlem gerçekleştirilir. Kaplama işleminden önce taban malzeme, daha iyi film özellikleri sağlamak için ısıtılır. Genel olarak buharlaştırma yöntemi diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında oldukça basit ve ucuz bir yöntemdir. Ayrıca buharlaştırılan parçacıkların görece düşük enerjisi yüzünden genellikle kötü yapışma gösterir. Bu sebeple aşınmaya dayanıklı kaplamalar üretimine pek uygun değilsede, taban malzemeye negatif voltaj (bias) uygulama, reaktif gaz kullanma, buharlaştırılan atomları iyonize etme gibi uygulamalarla aşınmaya dayanıklı, sert kaplamalar üretilir.

3.1.2 Sıçratma Tekniği

Bu tekniğin temelinde "momentum transferi" mekanizması yatmaktadır. Katı ya da sıvı hedef malzeme yüzeyinin pozitif iyonlar tarafından bombardımanı sonucu yüzeyden sıçratılan atomlar veya moleküller taban malzeme yüzeyi üzerinde biriktirilerek, kaplama yapılır. Sıçratma işlemi için, hedef malzeme veya diğer malzemelerle etkileşime girmeyecek inert gaz iyonları kullanılmalıdır. İyon kaynağı olarak genellikle argon gazı kullanılır. Sıçratma işlemi vakum altında yapılır ve hedef malzeme negatif voltajla yüklenir. Tipik argon basınçları 20-150 mtorr arasında değişir [9,s840].

Sıçratmada iyon, hedef malzeme yüzeyine çarptığında üç olayın gerçekleşme ihtimali vardır. Bunlar;

1. İyon malzeme içine girerek enerjisini kaybeder ve yokolur

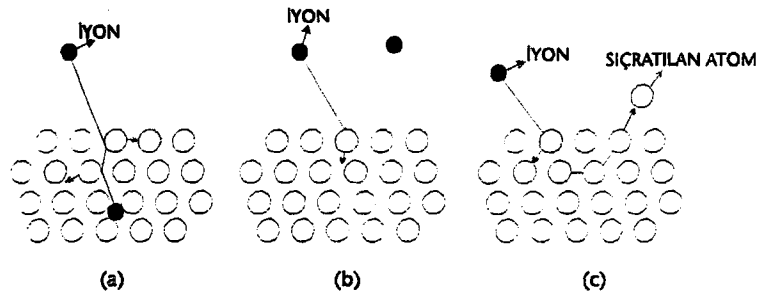
2. İyon malzeme içine girmeden geriye yansır ve malzemenin ısınmasını sağlar

3. İyon yüzeyden bir atom koparır

Yukarıda bahsedilen bu üç olayın şematik gösterimi Şekil 3.1.2.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1.1 FBB bazlı buharlaştırma ve sıçratma tekniklerinin bazı değişkenleri [9]

Değişkenler	Buharlaştırma	Sıçratma
Biriktirme mekanizması	Isısal enerji	Momentum transferi
Biriktirme hızı	Çok yüksek olabilir ($\rightarrow 7.5 \times 10^5$ Å/dk)	Saf metaller hariç düşük
Biriktirilen parçacık türü	Atomlar ve iyonlar	Atomlar ve iyonlar
Metal biriktirme	Evet	Evet
Alaşım biriktirme	Evet	Evet
Refrakter bileşik biriktirme	Evet	Evet
Biriktirilen parçacıkların enerjisi	Düşük (1.6×10^{-20} - 8×10^{-20} J)	Yüksek olabilir (1.6×10^{-19} - 1.6×10^{-17} J)
Taban malzeme ısıtması	200-600 °C	100-300 °C



Şekil 3.1.2.1 (a) iyonun latis içinde yok olması, (b) iyonun geri saçılması, (c) iyonun atomu sıçratması

Sıçratma teknikleri diyot sıçratma, triyot sıçratma ve manyetik alanda sıçratma olarak üç gruba ayrılabilir. Tüm bu FBB yöntemleri hakkında geniş bilgi literatürde bulunabilir [9,11,12,15].

Yukarıda bahsedilen çeşitli buharlaştırma ve sıçratma tekniklerinden en yaygın olarak kullanılan iki tanesi; ark-FBB (arc-PVD) ile manyetik alanda sıçratma (magnetron sputtering) yöntemidir. Her iki yöntem de, birbiriyle karşılaştırıldığında çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Ark-FBB yöntemi manyetik sıçratmaya göre yüksek iyonizasyon, daha yoğun yapılı kaplama yapabilme, daha büyük biriktirme hızı, düşük sıcaklıklarda biriktirme yapabilme, karmaşık şekilli parçalarda homojen kaplama yapabilme ve stokiometresini bozmadan alaşım buharlaştırabilme gibi avantajlara sahiptir. Ark-FBB yönteminde kaplama yapılmadan önce metal iyonlarıyla temizleme ve ısıtma yapıldığında, kaplamanın taban malzemeye yapışması oldukça iyi olmaktadır. Ayrıca bu yöntemde, kullanılan reaktif gaz (azot gibi) katot yüzeyinde bileşik oluşturarak, buharlaştırma oranını etkilemez. Ark-FBB yönteminin en büyük dezavantajı damlacık (droplet) oluşumudur. Kaplama içinde bulunabilecek damlacıklar yüzey pürüzlülüğü, morfoloji, yapışma, korozyon dayanımı gibi çeşitli kaplama özelliklerine kötü etki yapabilir. Sıçratma yönteminde taban malzeme-kaynak arasındaki mesafe oldukça kritiktir ve sıçratma yapabilmek için sürekli argon gazı verilmesi gerektiğinden kaplama her zaman, çok az bile olsa, argon içerir.

3.1.3 İyon Kaplama (Ion Plating)

İyon kaplama yöntemi (akkor deşarjı kullanılarak) ilk olarak Mattox (1964) tarafından ortaya konmuştur [12, s.9.33]. Bu yöntemde metal buharının kısmi iyonizasyonu kullanılarak kaplamanın taban malzemeye yapışması artırılır. Kaplama işleminden önce taban malzeme yüzeyi inert gaz iyonlarıyla bombardıman edilerek temizlenir ve kaplama işlemi iyon bombardımanı sürdürülürken gerçekleştirilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta biriktirme hızının sıçratma hızından büyük olması gerekliliğidir.

İyon kaplama yöntemi kabaca iki gruba ayrılır; akkor deşarjı ile kaplama (glow discharge ion plating) ve iyon demeti ile kaplama (ion beam plating). Akkor deşarjı ile kaplamada kaplama malzemesi, buharlaştırma tekniğindeki benzer şekillerde buharlaştırılır. Daha sonra bu buhar, taban malzemeye çok yüksek negatif voltajlar (2-5 kV) uygulanarak oluşturulan akkor deşarjından geçerek iyonize olur ve taban malzeme yüzeyinde birikir. Bu yöntemde taban malzemesi yüzeyine çok yüksek enerjili iyonlar çarpar. Bu durum daha temiz ve düzgün bir yüzey elde edilmesini sağlayabileceği gibi, oluşmuş kaplamanın sıçratılmasına ve taban malzemesinin aşırı ısınmasına sebep olabilir. Bu yüzden kaplama değişkenleri dikkatli seçilmelidir.

İyon demeti ile kaplamada iyonizasyon için harici bir iyon bombardıman kaynağı (tabanca) kullanılır. İyon demetleri inert gaz iyonlarından veya kaplama malzemesinin iyonize parçacıklarından oluşabilir. İyon demeti ile kaplama yüksek vakum ortamında (10^{-7} - 10^{-4} torr) yapıldığı için “vakum iyon kaplama” olarak da bilinir [12, s.9.45].

Kullanılan iyon kaplama tekniğine göre çeşitli buharlaştırma yöntemleri vardır. Bunlar; elektrik direnci ile ısıtarak, r.f. indüksiyonu (radyo frekansı indüksiyonu) ile ısıtarak, elektron demeti kullanarak, oyuk katot kullanarak veya katodik ark kullanarak buharlaştırmadır. Elektron demeti kullanarak buharlaştırma ergime derecesi 3500°C 'ye kadar olan malzemelerin buharlaştırılabilmesine olanak sağlar [12, s.9.33]. İyon kaplama tekniği ile oldukça iyi yapışma özelliği sağlanabilir ve biriktirme hızı yüksektir. Taban malzemesi yüksek enerjili iyonların bombardımanı ile

ısıtıldığından harici ısıtmaya gerek yoktur. Yöntem tüp içlerinin kaplanmasına olanak tanımaz.



BÖLÜM 4

TİCARİ OLARAK ÜRETİLEN SERT SERAMİK KAPLAMALARIN TANIMI

4.1 TİCARİ OLARAK ÜRETİLEN SERT SERAMİK KAPLAMALAR

TiN, CrN, (Ti,Al)N ve Ti(C,N) ticari olarak yaygın üretilen sert seramik kaplamalardır. Bu kaplamaların büyük çoğunluğu başta talaşlı imalatta kullanılan çeşitli kesme takımları olmak üzere; kesme ve derin çekme-sıvama kalıplarında, metal enjeksiyonunda kovan ve kalıp iç yüzeylerinde, plastik enjeksiyonda da yine kalıpta kullanılır. TiN, CrN, (Ti,Al)N ve Ti(C,N)'ün bazı özellikleri Tablo 4.1' de verilmektedir. Tablo 4.1' den görülebileceği gibi

Tablo 4.1.1 TiN, (Ti,Al)N, Ti(C,N) ve CrN'ün bazı özellikleri [40]

	TiN	(Ti,Al)N	Ti(C,N)	CrN
Sertlik, HV	2200-3300	3000-3500	3000-3500	2000-2500
Sürtünme Katsayısı (çeliğe karşı)	0.4	0.3	0.1	0.5
Isıl İletkenlik, W/mK	30	22	43	—
Oksidasyon Sıcaklığı, °C	600	800	—	700

(Ti,Al)N yüksek sertlik, düşük ısı iletkenlik yüksek oksidasyon direnci gibi özellikleriyle dikkat çekmektedir. (Ti,Al)N bu özellikleriyle yüksek hızlı kesme işlemlerinde kullanılan takımlar için bir kaplama malzemesi olabilir. Yine Tablo 4.1' e göz atacak olursak Ti(C,N)' ün yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı, yüksek ısı iletkenlik gibi özelliklere sahip olduğunu görürüz. Yüksek ısı iletkenlik yüzünden, sürekli kesme işlemlerinde, kesme takımına yüksek miktarda ısı akışı olacağından, Ti(C,N)' ün frezeleme gibi süreksiz kesmenin ve mekanik etkilerin yer aldığı uygulamalarda kullanılması uygundur. Tablo 4.1' de belirtilen özellikler bakımından TiN' ü değerlendirecek olursak, (Ti,Al)N ile Ti(C,N) arasında bir yerde olduğunu söyleyebiliriz. Bu özelliği ve üretim maliyetinin daha düşük olması sebebiyle TiN, (Ti,Al)N ile Ti(C,N)' e göre daha geniş bir kullanım alanına sahiptir. TiN, talaşlı imalatta kullanılan kesme ve form kalemleri, kılavuzlar, matkap uçları, azdırma çakıları gibi birçok takım malzemesinin kaplanmasında kullanılır. TiN bunların dışında kesme kalıplarının ve sert metalden yapılmış derin çekme ve sıvama kalıplarının kaplanmasında da kullanılır [40]. Ayrıca TiN altın sarısı görünümü ile saatler, gözlük çerçeveleri, kalemler gibi çeşitli dekoratif amaçlı uygulamalara da sahiptir.

Tablo 4.1' deki son kaplama türü olan CrN düşük iç gerilmeler sebebiyle diğerlerine göre daha kalın (50 μm 'e kadar) kaplanabilir ve korozyon ortamlara karşı oldukça dirençlidir. CrN abrazyon aşındırıcı etkilerin baskın olduğu kağıt, tekstil, plastik, metal enjeksiyonu gibi uygulamalarda kullanılır. Al, Cu, Ti alaşımlarının enjeksiyonunda kovan ve kalıplar, plastik enjeksiyonda kullanılan kalıplar CrN ile kaplandığında oldukça önemli performans artışları sağlanmıştır[40]. CrN ayrıca tekstil sektöründe kullanılan makasların kaplanmasında da kullanılır.

BÖLÜM 5

Mo-N KAPLAMALARIN TANIMI

5.1. Mo-N KAPLAMALAR

Mo-N kaplamalar, diğer geçiş elementleri nitrürlerinin kaplamaları kadar üzerinde araştırma yapılmış kaplamalar değildir ve dolayısıyla şu an için ticari uygulamaları yoktur. Üzerinde oldukça az çalışma yapılmış olmasına karşın Mo-N kaplama çeşitli amaçlar (yayınma bariyeri, süperiletken malzeme, sert kaplama) için kullanım potansiyeli olan bir kaplama türüdür

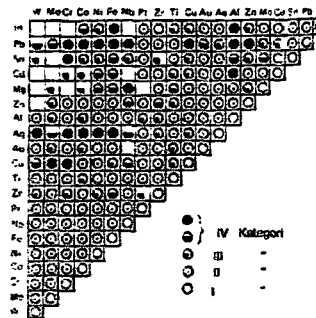
Bu tez çalışmasında karakterizasyonu yapılan Mo-N kaplamalar ark-FBB tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Kaplama tekniği olarak ark-FBB tekniğinin seçilmesinin nedeni δ -MoN kaplamanın hazırlanmasındaki güçlüğü aşabilmektir. [4] ve [23] nolu çalışmalarda belirtildiği gibi δ -MoN hazırlayabilmek için yüksek azot kısmi basıncı ve biriktirilen parçacıkların yüksek iyonizasyon derecesine sahip olmaları gerekmektedir. Bu sebeple literatürde belirtilen azot kısmi basınçlarından daha yüksek kısmi basınçlar ve yüksek iyonizasyonu sağlayabilecek ark-FBB tekniği seçilmiştir.

5.1.1 Mo-N Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Yapılan literatür taramasında sadece Mo-N ince filmlerin ele alındığı 11 adet çalışma bulunmuştur. Bunların dışında, Mo-N ince filmlerin diğer bazı ince filmlerle birlikte ele alındığı 3 adet çalışma, toz molibden nitrür üzerine 1 adet çalışmalar da vardır. Mo-N ince filmlerin tek olarak ele alındığı çalışmalardan bir tanesi bakırla temastaki MoN_x kaplamaların aşınma özellikleri [2] üzerine, bir tanesi sıçratma yöntemi ile elde edilmiş molibden nitrür kaplamanın yayınma bariyeri olarak kullanımı [6] üzerine, bir tanesi reaktif sıçratma ile hazırlanmış γ - Mo_2N sert kaplamanın kristal

yapısı ve özellikleri [30] üzerine, üç tanesi molibden nitrürün elektronik özellikleri [4,13,14] üzerine, geriye kalan çalışmalar ise [7,23,31,32,33] çeşitli yöntemlerle (iyon kaplama, r.f. reaktif manyetik sıçratma v.b.) hazırlanan Mo-N ince filmlerin kristal yapısı, bileşimi gibi özellikleri veya kullanılan yöntemlerin çeşitli işlem değişkenlerinin kaplama özelliklerine etkisi, üzerinedir. Mo-N ince filmlerin başka ince filmlerle ele alındığı çalışmalar ise; ZrN_x , NbN_x , MoN_x ince filmlerin bileşim ve özellikleri [1], FBB ile üretilen sert krom ve molibden kaplamaların özellikleri [3] ve reaktif dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma ile üretilmiş Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, Ti-Al, Ti-Zr-B, Ti-Al-V nitrürlerin özellikleri [34] üzerinedir. Geriye kalan iki çalışma ise geniş yüzey alanlı molibden nitrürlerin yüzey yapısı ve bileşimi [35] ile Mo-N faz diyagramıdır [16].

Bu çalışmalardan J. Valli ve arkadaşlarının [2] yaptığı çalışmada molibden nitrürün, bakır şekillendirmede kullanılan takımlar için iyi bir kaplama malzemesi olabileceği belirtilmiştir. Çalışmada Rabinowicz' in karşılıklı çözünme diyagramından yola çıkılarak titanyum nitrür ve elektrolitik sert krom kaplamaların bazı dezavantajlar (bakırla yüksek karşılıklı çözünme, düşük aşınma dayanımı gibi) yüzünden bakır şekillendirmede kullanıma uygun olmadığı belirtilmiş ve bakırla düşük karşılıklı çözünme gösteren molibden nitrürlerinin bu uygulama için bir alternatif olabileceği belirtilmiştir. Rabinowicz' in karşılıklı çözünme diyagramı Şekil 5.1.1' de gösterilmektedir. Çalışmanın deneysel kısmında düzlemsel-manyetik alanda (planar magnetron sputtering) sıçratma tekniği ile hazırlanan molibden nitrür kaplamaların aşınma özellikleri bir " disk üstünde pim " cihazı ile belirlenmeye çalışılmış. Sonuç kısmında ise elde edilen değerlerin ümit vaadedici olduğu belirtilmiştir.



Şekil 5.1.1.1 Rabinowicz' in karşılıklı çözünme diyagramı, I; yüksek karşılıklı çözünürlük, IV; düşük karşılıklı çözünürlük [2]

V. P. Anitha ve arkadaşlarının [6] yaptığı bir başka çalışmada ise sıçratma yöntemi ile hazırlanmış molibden nitrür kaplamanın yayınma bariyeri olarak kullanılıp kullanılamayacağı incelenmiştir. Çalışmada geçiş metali nitrürlerinin yüksek iletkenlik, yüksek kararlılık ve yabancı atomların yayınmasına karşı direnç gibi çeşitli özellikleriyle bu tür bir kullanıma uygun oldukları belirtilmektedir. Molibden nitrür kaplamalar reaktif r.f. manyetik sıçratma yöntemi ile hazırlanmış ve kaplamanın yapısı ile elektriksel özellikleri belirlenmiş ve $\text{Mo}_2\text{N}'$ ün Al-Si yapılarında yayınma bariyeri olarak kullanımı, TEM (taramalı elektron mikroskobu) çalışmalarıyla birlikte ele alınmıştır. Sonuçlar kısmında Mo_2N ince filmlerin Al-Si yapılarında yayınma bariyeri olarak kullanım potansiyeli olduğu belirtilmiştir.

V. P. Anitha ve arkadaşlarının [30] çalışmasında reaktif sıçratma yöntemi ile hazırladıkları $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ sert kaplamaların yapısı ve özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmada, elde edilen sertlik değerlerinin Ti-N ve Ti-Al-N kaplamalar ile karşılaştırılabilir olduğu ve daha önce yayınma bariyeri olarak kullanımı araştırılmış $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}'$ ün sert kaplama olarak da kullanılabileceği belirtilmiştir.

Kübik MoN' ün hesaplanmış süperiletkenliğe geçiş sıcaklığı, T_c , yaklaşık 29 K' dir. Bu değer bilinen en yüksek değer olan $T_{c,\text{Nb,Ge}}=23$ K ile karşılaştırıldığında oldukça önemlidir ve dolayısıyla üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır[4,13,14]. Bunlardan bir tanesi, D.A. Papaconstantopoulos ve W.E. Pickett [14] çeşitli hesaplamaların yapıldığı, teorik bir çalışmadır. Diğer iki çalışmada [4,13] ise düşük-enerjili-iyon destekli kaplama ve reaktif d.a. sıçratma yöntemleriyle hazırlanmış molibden nitrür kaplamaların elektronik özellikleri incelenmiştir. Her üç çalışmada da molibden nitrürün yüksek geçiş sıcaklığına, T_c , sahip, süperiletken bir malzeme olabileceği belirtilmektedir.

H. Jehn ve arkadaşları [1] reaktif d.a. (reaktif doğru akım) manyetik sıçratma tekniğini kullanarak hazırladıkları ZrN_x , NbN_x ve MoN_x ince filmlerin morfoloji, bileşim, sertlik, fazlar gibi çeşitli özelliklerini belirlemişlerdir. Çalışma, ince filmlerin tek tek üzerine eğilmek yerine, periyodik cetvelde aynı sırada bulunan Zr, Nb ve Mo geçiş elementlerinin azotla nasıl bir ilişki içinde olduğunu belirlemeye yöneliktir. Çalışmanın sonuçlar kısmında, biriktirme hızının artan azot kısmi basıncıyla düştüğü, filmlerin morfolojisinin sıcaklık ve bias voltajı tarafından etkilendiği ve

filmlerin azot içeriklerinin ZrN_x , NbN_x , MoN_x sırasına göre azaldığı belirtilmiştir.

A. Aubert ve arkadaşlarının [3] yaptığı çalışmada katodik manyetik sıçratma yöntemi ile hazırladıkları krom nitrür ve molibde nitrür kaplamaların karakterizasyonu (bileşim, morfoloji, sertlik, aşınma) yapılmıştır. Sonuçlar kısmında, bu çalışma ile karbon ve azotun kaplama ortamına gaz halinde verilmesi dışında, sinterlenmiş kompozit hedef malzemelerden sıçratma ile de verilebileceği belirtilmiştir. Ayrıca çelik ve alüminyuma iyi yapışma gösteren sert krom ve molibden kaplamaların aşınma direnci gerektiren uygulamalarda kullanılabileceği de belirtilmiştir.

W. D. Sproul ve arkadaşları [34] reaktif dengelenmemiş manyetik sıçratma ile sekiz farklı ince film nitrürü (Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, Ti-Al, Ti-Zr, Ti-Al-V) yorulma numuneleri üzerine kaplamıştır. Çalışmada β - Mo_2N ' ün en yüksek biriktirme hızına ve iyi sertlik ve kritik yük değerlerine sahip olduğu belirtilmektedir.

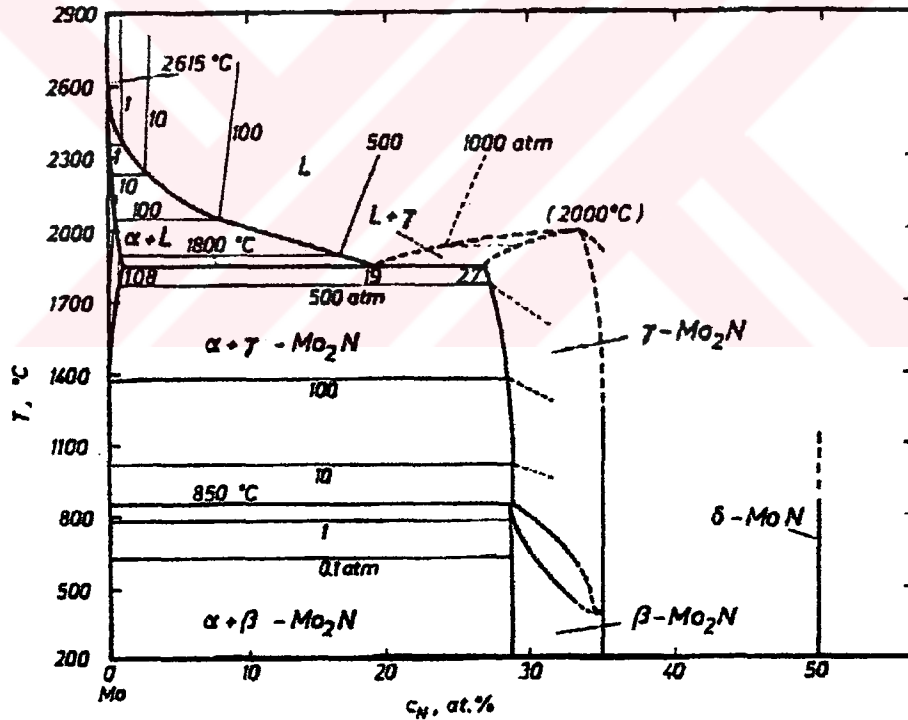
5.1.2 Mo-N İkili Denge Diyagramı

Mo-N ikili denge diyagramında α katı çözeltisi, β - ve γ -nitrürler (Mo_2N_{1+x}) ve δ -nitrür (MoN) fazları yer almaktadır.

H.m.k. molibden kristalleri yaklaşık $1000^\circ C$ ' ye kadar oldukça düşük azot çözünürlüğüne sahiptir[16]. $1000^\circ C$ ' in üstünde, sıcaklık artışı ile birlikte molibden içinde azot çözünürlüğü artmakta ve $1860^\circ C$ ' de %1.08 ile bir maksimuma ulaşmaktadır. Bu nokta diyagramdaki ötektik noktasıdır.

Mo_2N_{1-x} bileşiği iki farklı halde kristalleşir. Bunlar tetragonal yapıdaki, düşük sıcaklık formu β - Mo_2N ve kübik yapıdaki, yüksek sıcaklık formu γ - Mo_2N ' dir. β - Mo_2N bileşiğinde azot atomları düzenli halde yer alırlarken γ - Mo_2N ' de oktahedral boşluklara rastgele dağılmışlardır. γ - Mo_2N fazı, su verme ile oda sıcaklığında elde edilebilir[16]. Bu iki fazın birbirine dönüşümü stokiyometriye bağlıdır ve $400-850^\circ C$ sıcaklık aralığında gerçekleşir; γ - β dönüşümü kısmen martenzitik olup bir miktar yayınmanın gerçekleşmesini gerektirir ve eşsıcaklıkta gerçekleşmez[18].

Stokiyometrik yapıdaki δ -MoN hekzagonal yapıdadır. δ -MoN, Mo-N denge diyagramında görülmemekle birlikte bazı araştırmacılar [22,39] δ -MoN' ün varlığını belirtmişlerdir. δ -MoN fazı, Mo-N ikili denge diyagramında tam olarak yer almamasından tahmin edilebileceği gibi, elde edilmesi oldukça zor bir fazdır. H. Jehn ve P. Ettmayer' in [16] çalışmasında belirtildiği üzere moleküler azottan δ -MoN hazırlama girişimi 300 atm basınçta bile başarılı olmamış, sadece 700-1000°C sıcaklıklar arasında, molibden tozu üzerinden amonyak gazı geçirilmesiyle başarılabilmektedir. Çeşitli fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle δ -MoN fazının hazırlanması da oldukça zordur. [4] ve [29] nolu çalışmalarda belirtildiği gibi, δ -MoN hazırlayabilmek için yüksek azot kısmi basıncı ve biriktirilen parçacıkların yüksek iyonizasyon derecesine sahip olmaları gerekir.



Şekil 5.1.2.1 Mo-N ikili denge diyagramı[16]

Yukarıda belirtilen kararlı fazların dışında, Mo-N sisteminde kararsız bazı fazlar da oluşabilmektedir. Bu fazlar literatürde hekzagonal yapıllı,

$\text{MoN}_{0.38}$ bileşiminde ε fazı [18], yine hekzagonal yapıdaki $\delta''\text{-MoN}_x$ fazı ($1.17 \leq x \leq 1.22$) [19,20] ve NaCl B1 kübik yapısındaki $\zeta\text{-MoN}$ fazı [4,13,21,22] olarak belirtilmektedir. $\text{Mo}_2\text{N}'$ ün bazı hacimsel özellikleri Tablo 5.2.1' de, molibden nitrür fazlarının kristal yapıları ve latis parametreleri ise Tablo 5.2.2' de verilmiştir. Mo-N ikili denge diyagramı ise Şekil 5.2.1' de verilmiştir.

Burada şu da belirtilmelidir ki A.J. Perry ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada[23] $\zeta\text{-MoN}$ fazının tek başına ayrı bir faz olmadığı, $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazının azota aşırı doymuş hali olduğu söylenmektedir.

Tablo 5.1.2.1 $\text{Mo}_2\text{N}'$ ün bazı hacimsel özellikleri [12,s.4.54]

Malzeme	Mo_2N
Kristal Yapı	Kübik
Yoğunluk, kg/m^3	8.040
Knoop Mikrosertlik, Gpa (kg/mm^2)	6.4 (650)
Ergime veya Bozunma Sıc./Azami Çalışma Sıc., $^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C}$	900/çok düşük
Isısal İletkenlik, W/mK	17
Spesifik Isı, J/kgK	290
Isısal Genleşme Katsayısı, $\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$	1.8
Elektrik Direnci, $\mu\Omega/\text{cm}$	20

Tablo 5.1.2.2. Molibden nitrürlerin kristal yapıları ve latis parametreleri[23]

Fazlar	Yapı	a	c	c/a	Kaynak
β -Mo ₂ N	Tetragonal	0.4200	0.801	1.907	18
		0.4210	0.8060	1.9145	24
γ -Mo ₂ N	B1 kübik	0.4136-0.4168			25
		0.415-0.423			26
		0.4137-0.4157			18
		0.4163			24
		0.4162			21
		0.4165			27
δ -MoN	Hekzagonal	0.572	0.5608	0.9796	17,24
		0.572	0.560		4,19,20
* δ'' -MoN	Hekzagonal	0.566	0.552		19,20
		0.286	1.120		28
* ζ -MoN	B1 kübik	0.412			22
		0.4190-0.4253			23
		0.4190-0.4200			21
		0.420-0.427			4

* Literatürde kararsız olarak belirtilen fazlar

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR, SONUÇLAR VE İRDELEMELER

6.1 DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar iki ana başlık altında toplanabilir. Bunlar;

1. *Kaplamaların hazırlanması*; numunelerin yüzeylerinin parlatılması, temizlenmesi ve kaplama işleminin gerçekleştirilmesi...
2. *Kaplamaların karakterizasyonu*; kaplamaların faz yapısını belirleyebilmek için X-ışınları analizi, kalınlık ölçümü, sertlik ölçümü, yapışma ölçümü, aşınma deneyleri, elektrokimyasal deneyler ve bakırla dekorasyon deneyini takiben taramalı elektron mikroskobu incelemesi...

6.1.1 Numune Hazırlama ve Kaplama

Taban malzemesi olarak 18 mm çapında ve 10 mm yüksekliğinde 16 adet yüksek hız çeliği (HSS) numune kullanılmıştır. Numunelerin kaplanacak yüzeyleri standart metalografik yöntemlerle hazırlanmıştır. Daha sonra 1µ' luk elmas pasta ile parlatma yapılmıştır. Numuneler kaplanmadan önce sıcak alkali banyoda ultrasonik yöntemle yüzeyindeki yağdan temizlenmiş ve deiyonize suya batırıldıktan sonra propanolde kurutulmuştur.

Kaplama işlemi bir ark-FBB cihazı (Model NVT-12, Novatech-SIE, Moscow) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı azot basınçlarında, dört grup numune Mo-N ile kaplanmıştır. Kaplama gerçekleştirilmeden önce numunelerin yüzeyleri Metel model 10 KV nötral molekül kaynağı ile sıçratma yapılarak temizlenmiş ve -1000 V negatif voltaj (bias) uygulayarak molibden iyonlarıyla ısıtılmıştır. Kaplama işlemi değişkenleri Tablo 6.1.1' de

verilmiştir. Farklı azot basınçlarının seçilmesinin nedeni Mo-N kaplamaların hangi şartlarda üretilip üretilmeyeceğinin anlaşılması ve azot içeriği ile kaplama özelliklerinin (sertlik, yapışma v.b.) nasıl değiştiğinin gözlenmesidir. 9 ve 11 mtorr gibi literatürdeki azot basınçlarıyla karşılaştırıldığında oldukça yüksek görünen azot kısmi basınçlarının seçilmesinin sebebi ise δ -MoN fazını elde etmektir.

Tablo 6.1.1.1 HSS numunelerin kaplanmasında kullanılan işlem değişkenleri .

	Mo-N-3	Mo-N-6	Mo-N-9	Mo-N-11
TEMİZLEME VE ISITMA				
Ar plazmasında nötral moleküllerle temizleme	4000 V hızlandırma voltajı ile 4×10^{-3} mtorr Ar basıncında 15 dk			
Mo iyonlarıyla temizleme ve ısıtma	120 A katot akımı, -1000 V bias, 4 dk			
KAPLAMA				
Süre (dk)	10	10	10	10
N ₂ Basıncı (mtorr)	3	6	9	11
Sıcaklık (°C)	450-500	450-500	450-500	450-500
Bias (V)	-50	-50	-50	-50
Ark Akımı (A)	120	120	120	120
Numunenin Konumu	Sabit, katotla yüzyüze	Sabit, katotla yüzyüze	Sabit, katotla yüzyüze	Sabit, katotla yüzyüze

6.1.2. Karakterizasyon Deneylerinin Yapılışı, Sonuçlar ve İrdelemeler

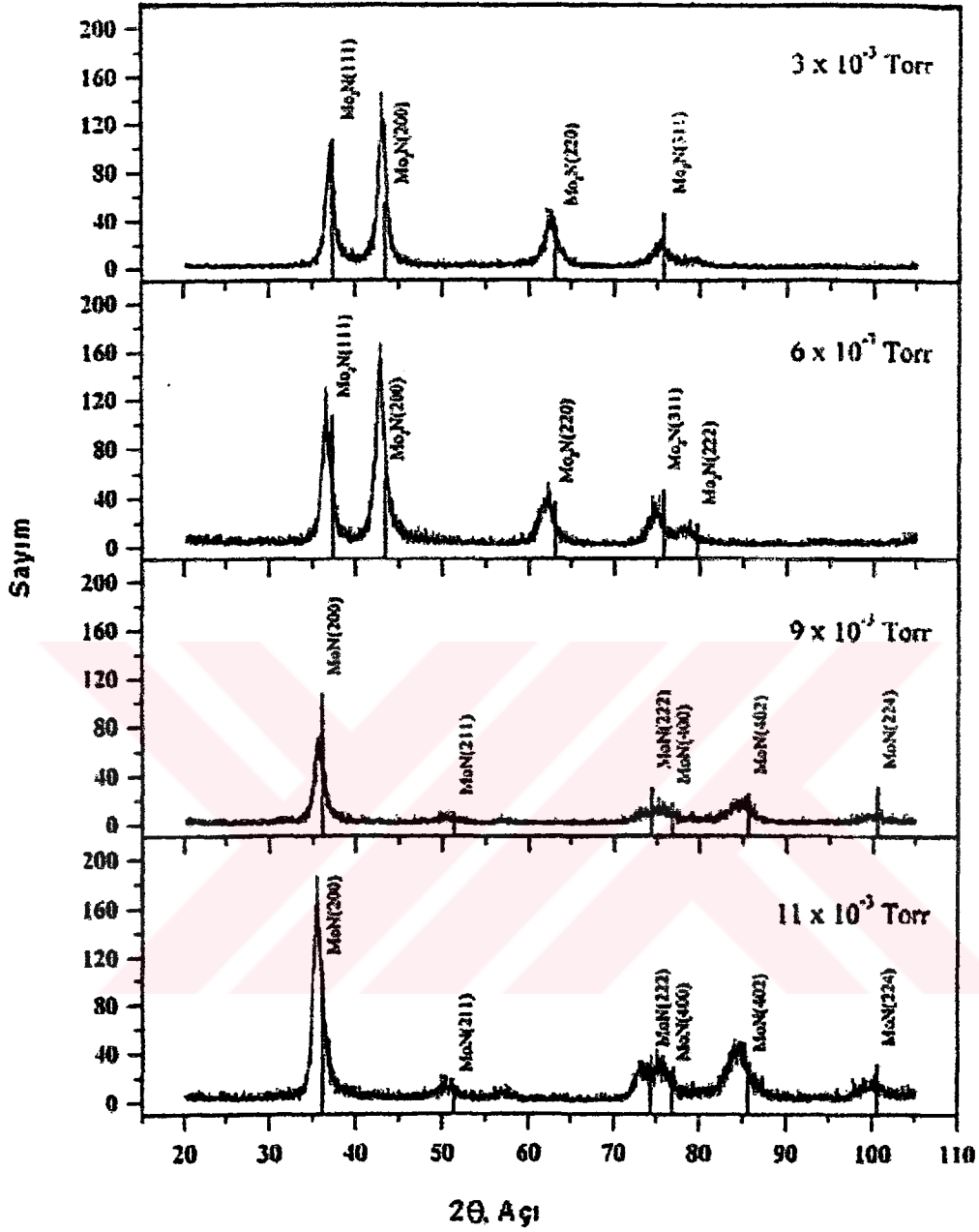
Çeşitli azot kısmi basınçlarında üretilen kaplamaların karakterizasyonu amacıyla aşağıda sıralanan deneyler gerçekleştirilmiştir.

1. *X-ışınları analizleri,*
2. *Kalınlık ölçüm deneyleri,*
3. *Dinamik mikrosertlik deneyleri,*
4. *Çizik testi deneyleri;* kaplamaların yapışma özelliklerinin belirlenmesi için,
5. *Aşınma deneyleri;* kaplamaların sürtünme katsayılarını ve aşınma miktarını bulabilmek için,
6. *Elektrokimyasal deneyler,* kaplamaların korozyon özelliklerinin belirlenmesi için...

6.1.2.1. X-ışınları analizleri

Kaplamaların kristal yapılarını belirlemek için “Düşük Açılı XRD” (Philips Model PW3710 Based) X-ışınları cihazından yararlanılmıştır. Cu K α ışıması ve 0.5° gelme açısı kullanılmıştır. Kaplamalara ait spektrumlar Şekil 6.2.1.1’ de verilmiştir. Bu spektrumların değerlendirilmesi, molibden ve nitrürleri için hazırlanmış JCPDS verilerine göre yapılmıştır.

Yapılan değerlendirmeler sonucu Mo-N-3 ve Mo-N-6 numunelerinin ağırlıklı olarak kübik γ -Mo₂N, Mo-N-9 ve Mo-N-11 numunelerinin ise hekzagonal ağırlıklı olarak δ -MoN yapısında olduğu görülmüştür. Kaplamaların azot içeriğinin artışı ile yapının, beklendiği gibi, azotça zengin MoN yapısına dönüştüğü görülmüştür. Literatürde belirtilen kararsız fazlar, bu çalışmanın amacı dışında kaldığı için araştırılmamıştır.

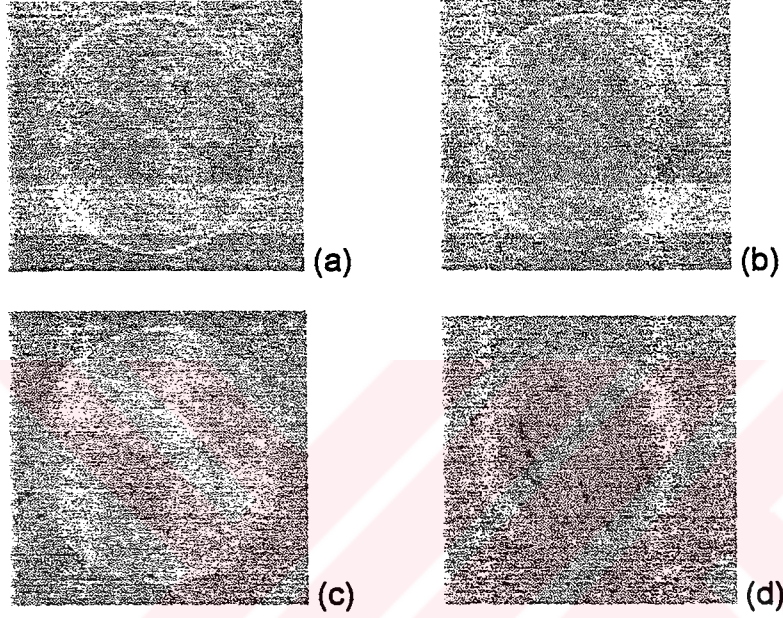


Şekil 6.1.2.1.1 Mo-N kaplamalara ait X-ışını grafikleri

6.1.2.2. Kalınlık ölçüm deneyleri

Kaplamaların kalınlıkları krater açma (Calotest) yöntemi ile belirlenmiştir. Krater açmada kullanılan çelik bilyanın çapı 20 mm' dir. Çelik

bilya 30 sn süreyle, 30 devir/dakika hızında döndürülmüştür. Elde edilen krater izleri ve kalınlık değerleri, sırasıyla Şekil 6.1.2.2.1 ve Tablo 6.1.2.2.1' de verilmiştir.



Şekil 6.1.2.2.1 Kaplamalara ait krater izleri; (a) Mo-N-3, (b) Mo-N-6, (c) Mo-N-9, (d) Mo-N-11

Tablo 6.1.2.2.1 Ölçülen kaplama kalınlıkları

Kaplama	Mo-N-3	Mo-N-6	Mo-N-9	Mo-N-11
Kalınlık, μm	1.5	2.0	2.3	1.65

6.1.2.3. Mikrosertlik deneyi

Mikrosertlik deneyleri bir dinamik mikrosertlik cihazı ile (Fischer H100 XYPROG), Vickers batıcı uç kullanarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 10 mN' luk yük, 50 adımda, 0.1 saniye aralıkla uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.1.2.3.1' de verilmiştir.

Tablo 6.1.2.3.1 Numunelerin N/mm² cinsinden sertlik değerleri

Numune	Mo-N-3	Mo-N-6	Mo-N-9	Mo-N-11
Sertlik, N/mm ²	32399±1353	35681±1835	37996±666	38479±635

Yukarıdaki mikrosertlik deneyi sonuçlarına göre, kaplama sertliği içerdiği azot miktarıyla birlikte artmaktadır. Bu artışın derecesi 3-6 mtorr geçişinde 3000 N/mm² seviyesinde, 6-9 mtorr geçişinde 2300 N/mm² seviyesinde, 9-11 mtorr geçişinde ise 500 N/mm² seviyesindedir. 3 ve 6 mtorr azot kısmi basınçlarında yapılan kaplamalar kübik γ -Mo₂N, 9 ve 11 mtorr azot kısmi basınçlarında yapılan kaplamalar hekzagonal δ -MoN kristal yapısındadır. Görülmektedir ki hekzagonal δ -MoN fazı kübik γ -Mo₂N fazından daha serttir. Literatürden elde edilen çeşitli sertlik değerleri ile azot kısmi basınçları arasında, bu çalışmada ortaya çıktığı kadar sıkı bir ilişki yoktur. Ancak bu çalışmalarda [1,2,30,31,34] kullanılan azot kısmi basınçları ve bu basınçlardaki artış dereceleri, bu tez çalışmasındakine oranla oldukça küçüktür (azami 4 mtorr basınç ve 1-1.2 mtorr artış). Dolayısıyla ortaya sertlik değerlerindeki artışın çok belirgin olmaması sonucu çıkabilir. Ayrıca literatürden elde edilen sertlik değerleri bu çalışmada elde edilen sertlik değerlerine yakın veya daha düşüktür. Literatürdeki sertlik değerlerinin bu çalışmada elde edilenlerden daha düşük olmasının çeşitli sebepleri olabilir. Örneğin, literatürdeki çalışmalarda kullanılan yöntemler çeşitli sıçratma teknikleridir (manyetik sıçratma, reaktif sıçratma gibi). Dolayısıyla kullanılan yöntem kaplamanın niteliğini etkilemiş olabilir. Bölüm 3.2' de de belirtildiği gibi ark-FBB yönteminde iyonizasyon sıçratma yöntemine göre daha yüksektir. İyonizasyonun yüksek olması yapılan kaplamanın daha yoğun yapılı, daha

az hatalı olmasını sağlar. Bir başka sebepte litetratürde kullanılan sertlik ölçme yöntemlerinin bu çalışmada kullanılan yöntemden farklı olması olabilir. Literatürde belirtilen yöntemler büyük çoğunlukta Vickers mikrosertlik yöntemidir. Vickers mikrosertlik yöntemindeki yükler bu çalışmada kullanılan sertlik ölçme yöntemindeki yüklerden çok daha büyüktür. Bu yüzden ölçülen sertlik değerleri taban malzemesinin etkilerini de içeriyor olabilir.

6.1.2.4. Çizik deneyi

Çizik deneyleri bir IPA çizik deneyi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz akustik emisyon sinyallerini ve sürtünme kuvvetini verecek şekilde donanımlıdır. Çizici uç olarak Rockwell C ucu kullanılmıştır. Deney değişkenleri Tablo 6.1.2.4.1' de görülmektedir.

Tablo 6.1.2.4.1 Çizik deneyi değişkenleri

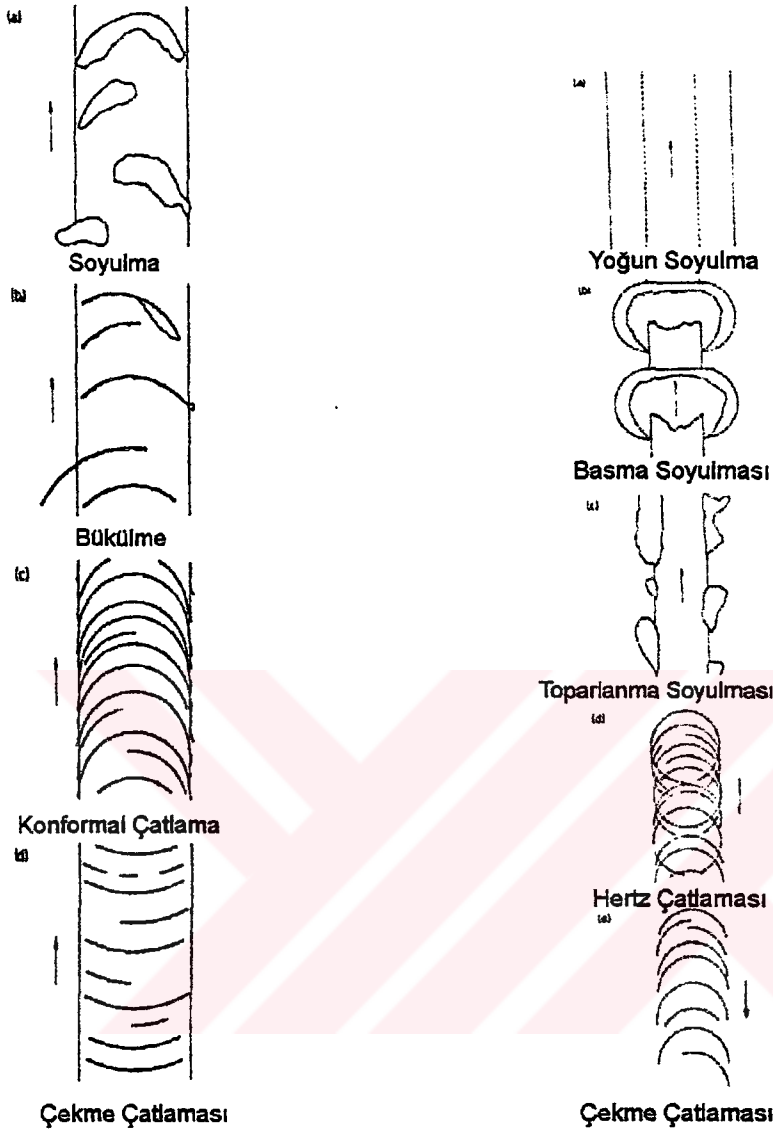
Uç	Azami yük, N	Yüklemeye N/dk	hızı, Tabla mm/dk	hızı,
Rockwell C	150	100	10	

Çizik deneyleri ile kaplamalara ait L_{K1} ve L_{K2} olmak üzere iki kritik yük tespit edilmiştir. L_{K1} , kaplamada ilk hasarın olduğu yük değeridir ve bu değer genellikle, yük-% akustik emisyon/sürtünme kuvveti grafiğindeki ilk akustik emisyon sinyalinin ortaya çıktığı yük ile aynıdır. L_{K2} ise, kaplamanın tabandan büyük ölçüde veya tamamen ayrıldığı yüküdür ve sürtünme kuvveti eğrisindeki ani artışın olduğu bölgeye denk düşer. Tüm L_{K1} ve L_{K2} değerleri hem oluşturulan çiziklerin optik mikroskopta incelenmesiyle hem de akustik emisyon sinyallerinin ve sürtünme eğrisinin değerlendirilmesiyle belirlenmiştir. Elde edilen kritik yük değerleri ve literatürden derlenen değerler Tablo 6.1.2.4.2' de verilmiştir. Tablo' dan da görülebileceği gibi L_{K1} değerleri azot kısmi basıncı artışı ile önemli değişiklikler göstermemekte, 7 N civarında kalmaktadır. L_{K2} değerlerinin tümü ise 80 N' un üzerindedir. Elde edilen bu L_{K1} değerleri P.J. Rudnik ve arkadaşları [31] ile W.D. Sproul

ve arkadaşlarının [34] elde ettiği L_{K1} değerlerine göre daha iyiye, J. Valli ve arkadaşlarının [2] elde ettiği L_{K1} değerlerine yaklaşık, L_{K2} değerlerinden ise daha iyidir. Mo-N numunelerin kritik yük değerleri TiN, (Ti,Al)N, CrN gibi kaplamalarla karşılaştırıldığında, özellikle L_{K2} değerleri oldukça iyidir. L_{K1} değerleri ise bu kaplamalarla aynı seviyededir.

Kaplamanın taban malzemesine yapışmasını etkileyen çeşitli faktörler vardır. Kritik yük, bu faktörlerden taban malzemesinin sertliği ve kaplama kalınlığı ile doğrudan ilişkilidir. Yani taban malzemesinin sertliğinin artmasıyla kritik yük değeri artar [37]. Kaplama kalınlığının artışı da aynı şekilde kritik yük değerinin artışına yol açar. Bir başka önemli faktörde çizici uç ile kaplama arasındaki sürtünmedir. Tahmin edilebileceği gibi çizici uç ile kaplama arasındaki sürtünme katsayısı düşük olursa, ölçülen L_{K1} değeri daha yüksek olur. Bunların dışında çizik deneyine etki eden, kaplamanın yüzey pürüzlülüğü, çizme hızı, yükleme hızı, çizici ucun çapı gibi diğer bazı faktörler de söz konusudur. Ancak bu faktörler elde edilen sonuçlarla doğrudan bir azalma/artış ilişkisi içinde olmayıp, daha çok çizik deneyinin hassasiyeti ve doğru yapılıp yapılmadığıyla ilgilidir. Tüm bu faktörler hakkında ayrıntılı bilgi [37,41,48] nolu kaynaklarda bulunabilir.

Çizik deneyi ile oluşturulan çizik izindeki çatlaklar bazı karakteristik özellikler gösterirler. S. J. Bull' un [41] yaptığı bir çalışmada çizik deneyi sonunda kaplamada oluşan hasarlar sınıflandırılmıştır. Buna göre hasarlar gevrek ve sünek karakterli olmak üzere iki türdür. Bu her iki hasar modunda da çeşitli karakteristik çatlak oluşumları ve kaplama kalkmaları vardır. Her iki moddaki karakteristik hasar türleri Şekil 6.2.4.1' de gösterilmektedir. Şekil 6.2.4.1' e göre yapılan bir değerlendirme ile Mo-N kaplamalarda oluşan çatlakların "konformal" karakterli çatlaklar olduğu görülmüştür. Bu genel tarifin haricinde, numunelerde oluşan çatlaklar aşağıda tarif edilmektedir. Ayrıca tüm numunelerin çizik deneylerine ait yük-sürtünme kuvveti/% akustik emisyon grafikleri, L_{K1} ve L_{K2} değerlerinin ait oldukları bölgelerin görüntüleri ile birlikte Şekil 6.2.4.2,3,4,5' de gösterilmektedir.



Şekil 6.1.2.4.1 Çizik deneyi sonucu oluşan çatlak karakteristikleri (soldaki sünek çatlak, sağdaki gevrek çatlak karakteristikleridir) [41]

Tablo 6.1.2.4.2 Numunelerden elde edilen ve literatürden derlenen kritik yük değerleri

Azot Basıncı, mtorr	L_{K1} , N	L_{K2} , N	Kalınlık, μm	Kaynak
3	7	>100	1.5	-
6	7	>100	2.0	-
9	7	>80	2.3	-
11	7	>90	1.65	-
1	5• 6.5 Δ 5.5 $\diamond$	-	5	31
1.25	5.5 Δ	-	5	31
1.3	4•	-	5	31
1.5	6 Δ 5.5 $\diamond$	-	5	31
1.6	4•	-	5	31
2	5• 5 Δ 5 $\diamond$	-	5	31
3	5• 6 Δ	-	5	31
4	6•	-	5	31
1	5	-	-	34
1.43	17 $\pm$ 8	58 $\pm$ 10	3.13 $\pm$ 0.14	2
2.25	27 $\pm$ 4	41 $\pm$ 4	2.80 $\pm$ 0.16	2
3.45	24 $\pm$ 5	36 $\pm$ 3	2.75 $\pm$ 0.17	2

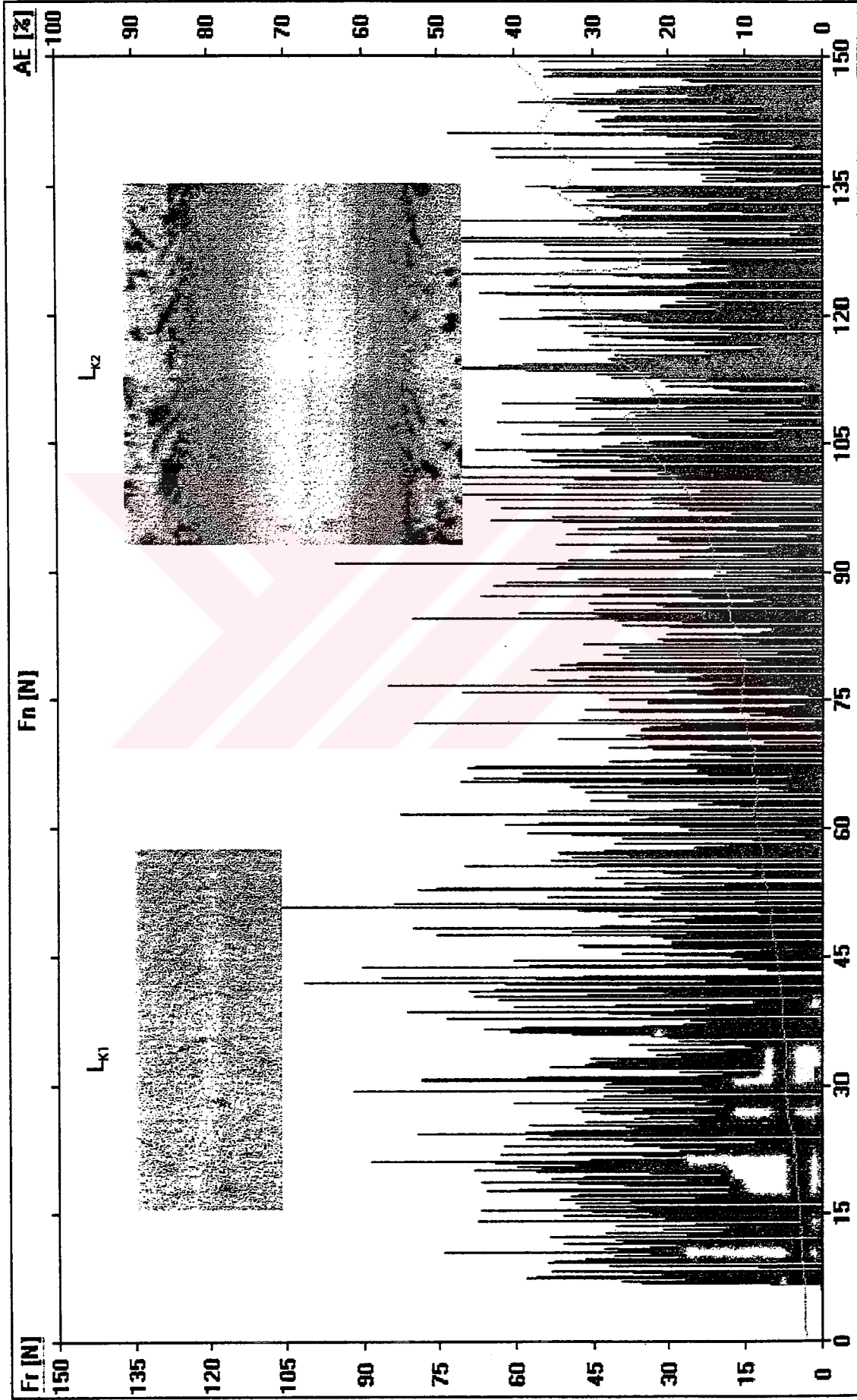
• 5 kW hedef malz. gücü Δ 7.5 kW hedef malz. gücü $\diamond$ 10 kW hedef malz. gücü

Mo-N-3 kaplamasının çizik deneyinde ilk çatlaklar, çizik kenarından içeriye doğru çaprazlama biçimde ve seyrek olarak oluşmaktadır. Daha sonra, yine çizik içinde kalan konformal çatlaklar oluşmaktadır. Bundan sonraki aşamada çizik içindeki konformal çatlaklar çizik dışına taşarak büyümeye ve daha sonrada dallanmaya başlamaktadır. Dallanmanın başladığı yerden çizik sonuna kadar ise çatlak dallarının büyümesi ve kaplama kalkmaları yer almaktadır.

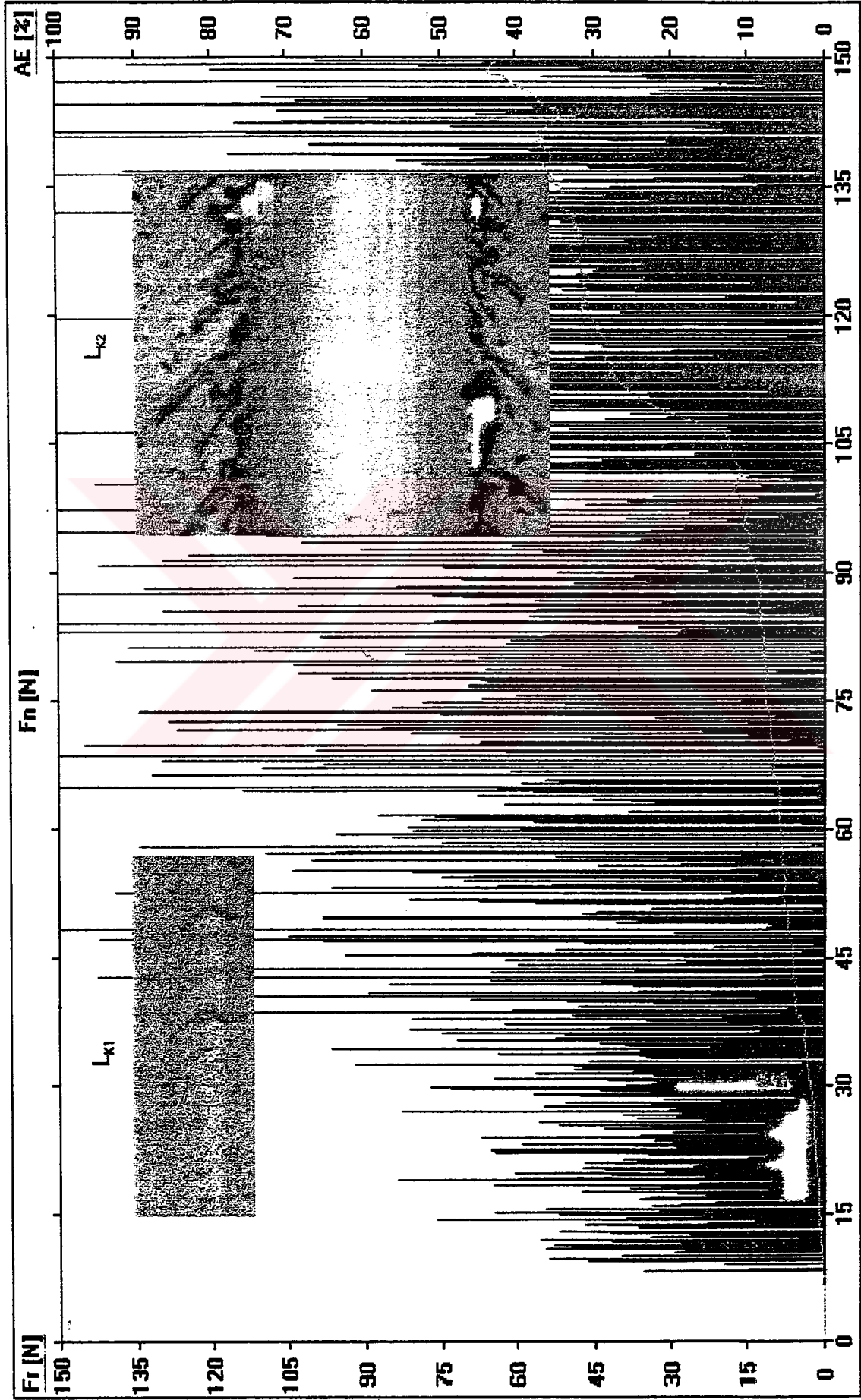
Mo-N-6 kaplamasında oluşan ilk çatlaklar Mo-N-3 numunesinin aksine, hafifçe çizik izi dışına taşan, seyrek konformal çatlaklardır. Çiziğin ileriki kısımlarında konformal çatlaklar sıklaşmakta ve çizik dışında kalan parçaları büyümektedir. Daha ileriki kısımlarda ise çizik dışına doğru büyüyen çatlaklar kalınlaşmakta ve çizik sonuna kadar artarak dallanmaktadır.

Mo-N-9 kaplamasında ilk çatlaklar, büyük kısmı çizik izi dışında kalan ve tam karakteristik olmayan konformal çatlaklardır. Çiziğin daha ileriki kısımlarında Mo-N-3 ve Mo-N-6 numunelerinin aksine, konformal çatlakların daha bir çatlak içine hapsedilmeye başladığı görülmektedir. Bu kısmın hemen ilerisinde ise çizik kenarlarında kısa ve seyrek, çapraz çatlaklar yer almaktadır. Bundan sonraki kısımlarda ise ilk iki kaplamada olduğu gibi çizik kenarındaki bu çatlakların büyümesi ve dallanması yer almaktadır.

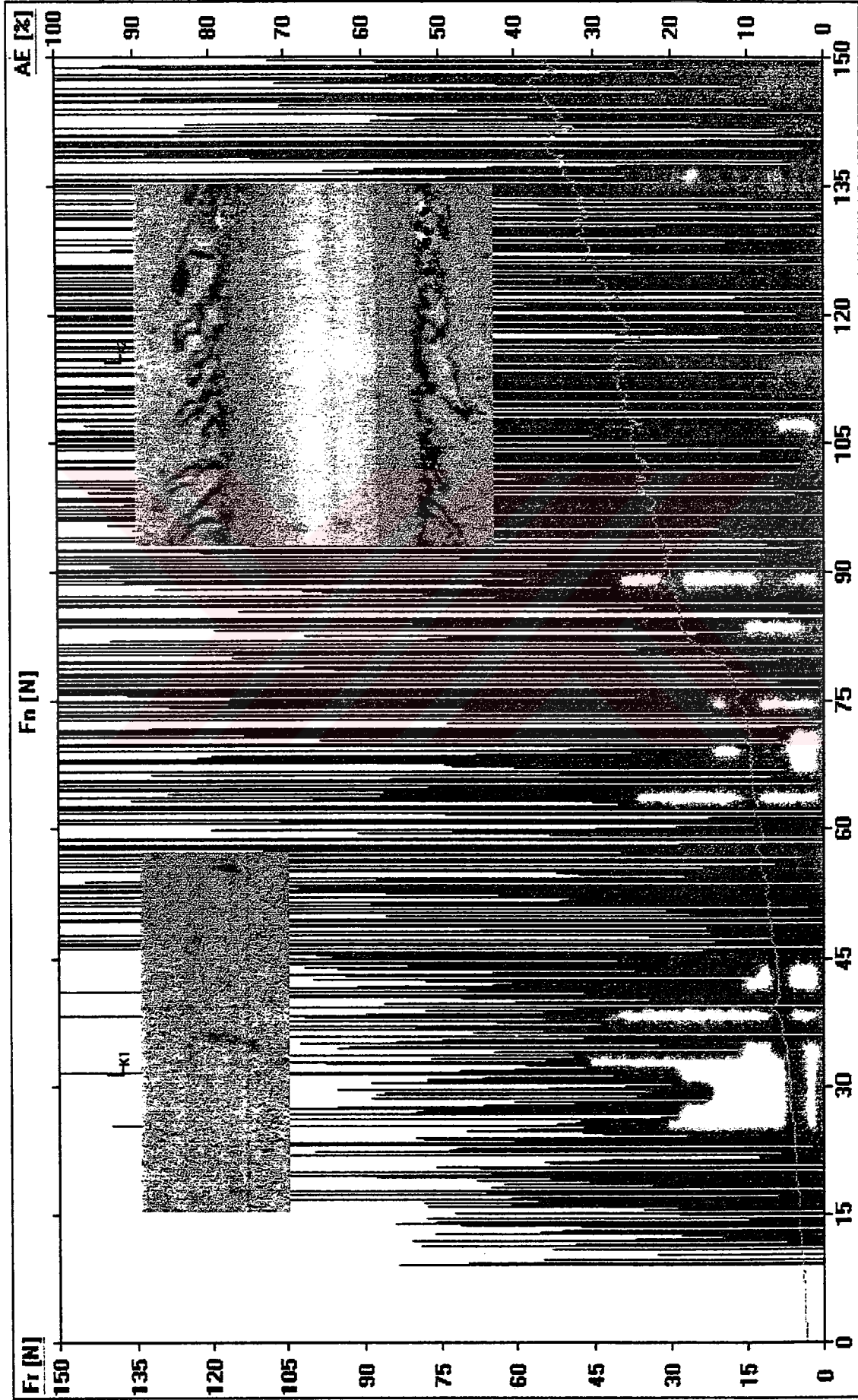
Mo-N-11 kaplamasındaki ilk çatlaklar, ucu çizik dışına taşan, seyrek ve tam belirgin olmayan konformal çatlaklardır. Çiziğin ileriki kısımlarında ise diğer numunelerde olduğu gibi çizik kenarında çatlakların oluşması, büyümesi ve dallanması yer almaktadır. Ancak diğer kaplamalardan farklı olarak çizik kenarındaki bu çatlaklar daha küçüktür ve daha az dallanma göstermektedir.



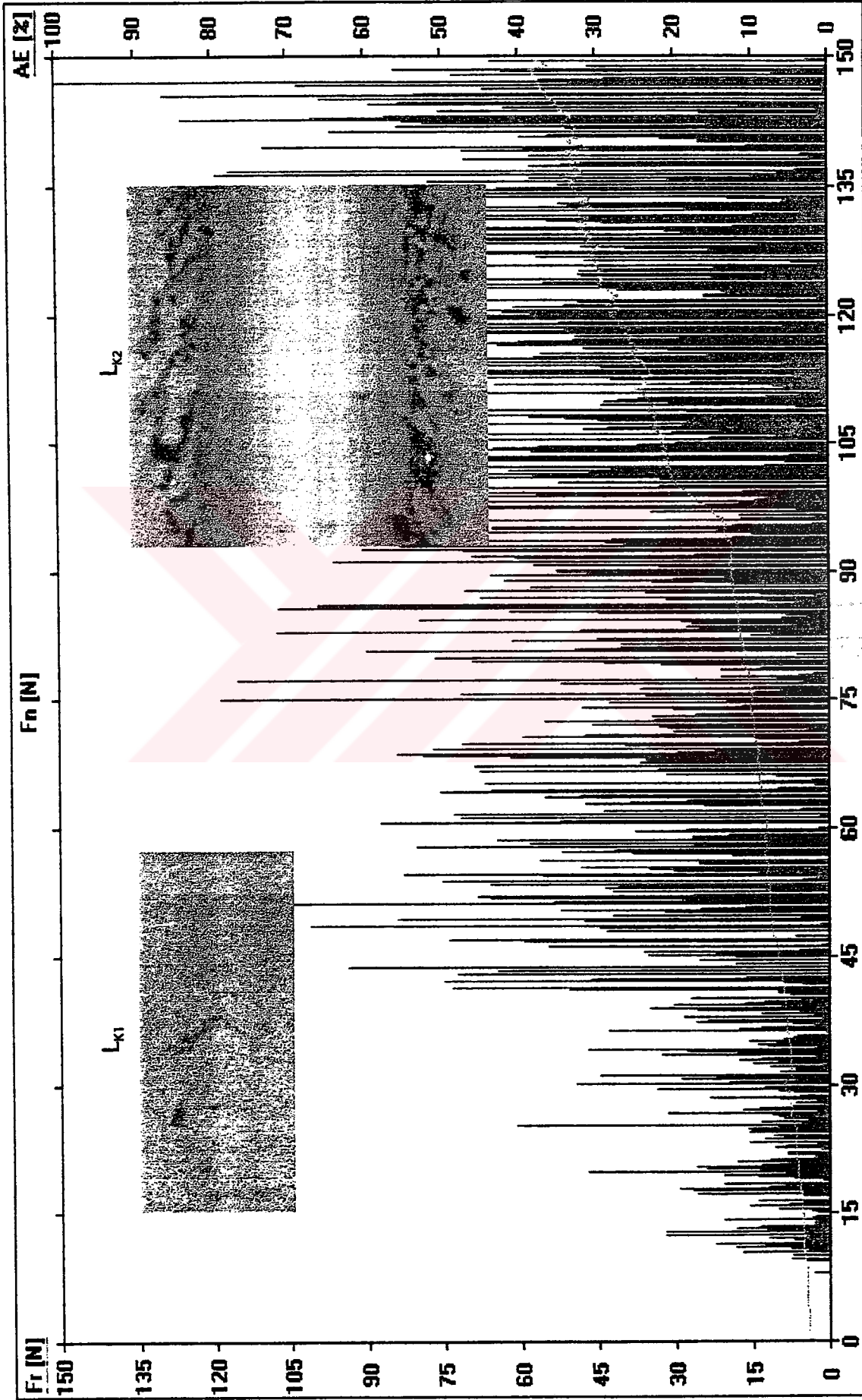
Şekil 6.1.2.4.2. Mo-N-3 numunesine ait yük-% akustik emisyon/sürtünme eğrisi grafiği ve kritik yüklerin ait oldukları bölgeler



Şekil 6.1.2.4.3 . Mo-N-6 numunesine ait yük-% akustik emisyon/sürtünme eğrisi grafiği ve kritik yüklerin ait olduğu bölgeler



Şekil 6.1.2.4.4 Mo-N-9 numunesine ait yük-% akustik emisyon/sürtünme eğrisi grafiği ve kritik yüklerin ait olduğu bölgeler



Şekil 6.1.2.4.5Mo-N-11 numunesine ait yük-% akustik emisyon/sürtünme kuvveti eğrisi ve kritik yüklerin ait oldukları bölgeler

6.1.2.5. Aşınma deneyi

Kaplamaların sürtünme katsayılarının artan azot içeriğiyle değişimini saptamak için disk üstünde bilya (ball on disk) aşınma deneyleri yapılmıştır. Deneylerde TE 79 Plint and Partners aşınma cihazı kullanılmıştır. Deney değişkenleri Tablo 6.1.2.5.1' de verilmiştir. Numunelerin yüzey pürüzlülükleri ile aşınma izleri bir yüzey pürüzlülüğü cihazı (profilometer, Feinprüf-Perthen S8P) ile belirlenmiştir. Numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri 0.02-0.035 Ra arasında değişmektedir.

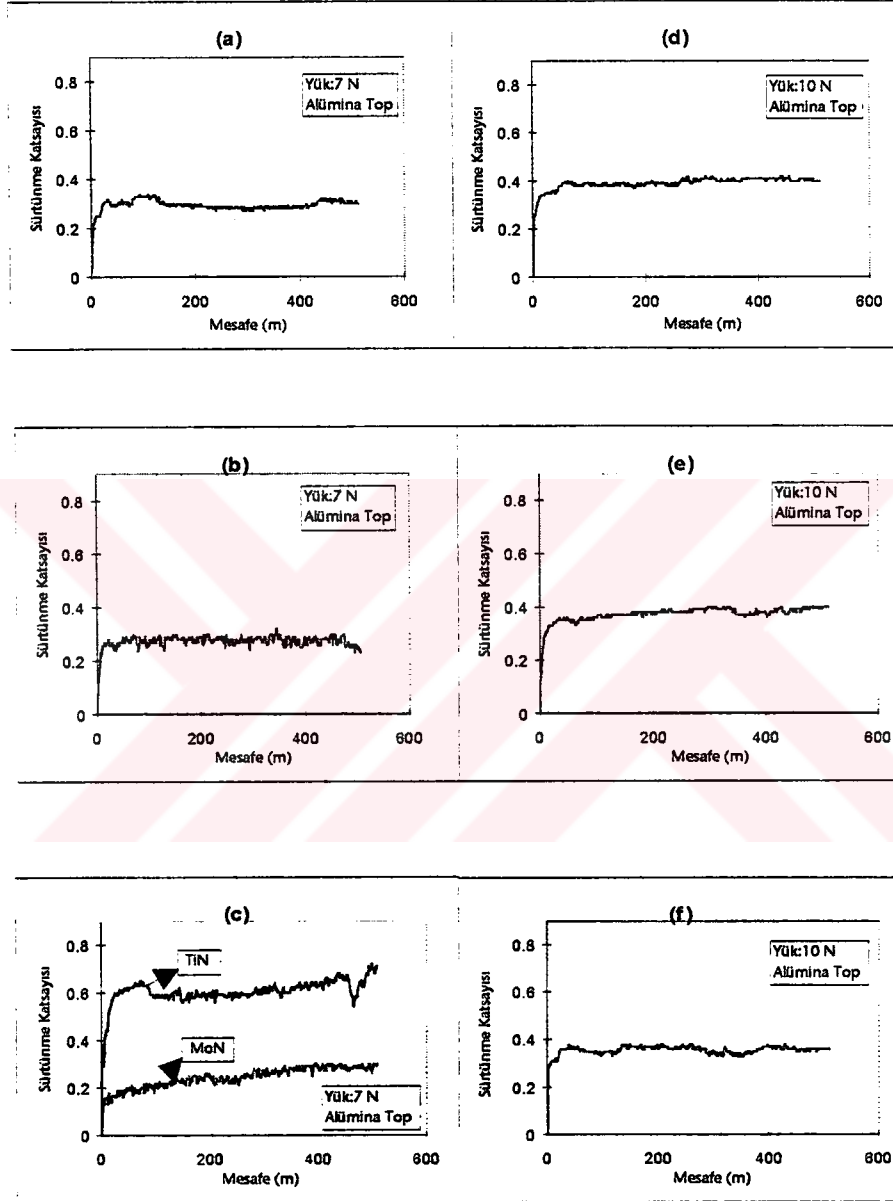
Tablo 6.1.2.5.1 Aşınma deney değişkenleri

Bilya- Çap, mm	Normal Yük, N	Kayma Hızı, m/sn	Kayma Mesafesi, m	Görelî Nem	Yağlayıcı
Al ₂ O ₃ -9.5	7 ve 10	0.2	500	%35	Yok

Elde edilen "mesafe-sürtünme katsayısı" eğrileri Şekil 6.1.2.5.1' de verilmiştir. Bulunan sürtünme katsayısı değerleri 0.25-0.40 arasında değişmektedir ve azot içeriğinin artışıyla ters bir orantı göstermektedir. Yük 7 N' ken Mo-N-3 numunesinin sürtünme katsayısı 0.3, Mo-N-11 numunesinin ise 0.25' tir. Ancak yük 7 N' dan 10 N'a arttırıldığında tüm numunelerin sürtünme katsayıları artmakta ama aralarında bariz farklar oluşmamaktadır.

Karşılaştırma amacıyla ark-FBB yöntemiyle TiN kaplanmış numune aynı deney şartlarında aşınma deneyine tabi tutulmuştur ve elde edilen eğri Mo-N' e ait eğri ile birlikte Şekil 6.2.5.1.c' de verilmiştir. TiN kaplı numunenin sürtünme katsayısı 0.6-0.7 civarındadır ki bu değer Mo-N kaplamaların sürtünme katsayısı değerlerinin 2-3 katıdır. Aşınma izinin, bir yüzey pürüzlülüğü cihazıyla incelenmesi sonucu belirlenebilir bir aşınma gözlenememiştir. Bunun yerine sadece bir düzlenme belirlenmiştir. Oysa TiN kaplı numunede yaklaşık 1 µm derinlikte bir iz oluşmuştur. Mo-N-3 numunesinde, aşınma izi kenarlarında, yük 7 N' ken süreksiz ve rastgele

gelişen çatlaklar gözlenmiştir. Yük 10 N' a artırıldığında ise çatlaklar sürekli hale gelmiştir. Mo-N-6 ve Mo-N-11 numunelerinde ise her iki yükte de bu çatlaklar gözlenmemiştir.



Şekil 6.1.2.5.1 Kaplamalara ait sürtünme katsayısı-mesafe eğrileri; (a) ve (d) Mo-N-3, (b) ve (e) Mo-N-6, (c) ve (f) Mo-N-11

6.1.2.6. Elektrokimyasal deneyler

Kaplamaların korozyona karşı direncini ölçmek ve ne kadar hata içerdiklerini anlayabilmek için sırasıyla polarizasyon deneyleri ile bakır dekorasyon deneyleri yapılmıştır. Mo-N kaplı HSS numunelerin anodik ve katodik polarizasyon deneyleri azotla havası giderilmiş, 1N sülfirik asit çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerin yapıldığı sistem bir potansiyostat (EG&G M273) ve bunu kontrol eden bir Apple IIe bilgisayardan oluşmaktadır. Tarama hızı 120 mV/dk' dır. Numunelerin yüzeyleri %50 eter, %50 alkol çözeltisi içinde, 5 dk ultrasonik olarak temizlenmiştir. Ölçülen tüm potansiyel değerleri doymuş kalomel elektroda göredir.

Bakır dekorasyon tekniğinin uygulanmasının amacı, yukarıda da belirtildiği gibi kaplamaların ne kadar ve ne büyüklüklerde hata içerdiklerinin anlaşılmasıdır. Bakır dekorasyon tekniğinin temeli basitçe "sementasyon"dur. Mo-N kaplı HSS numuneler bakır iyonları içeren çözeltiye daldırıldığında, bakır iyonları taban malzemesinin kaplama tarafından tam örtülmediği, çıplak bölgelere tercihi olarak birikir. Daha sonra yapılacak bir elektron mikroskobu incelemesiyle kaplamadaki hatalar görülebilir.

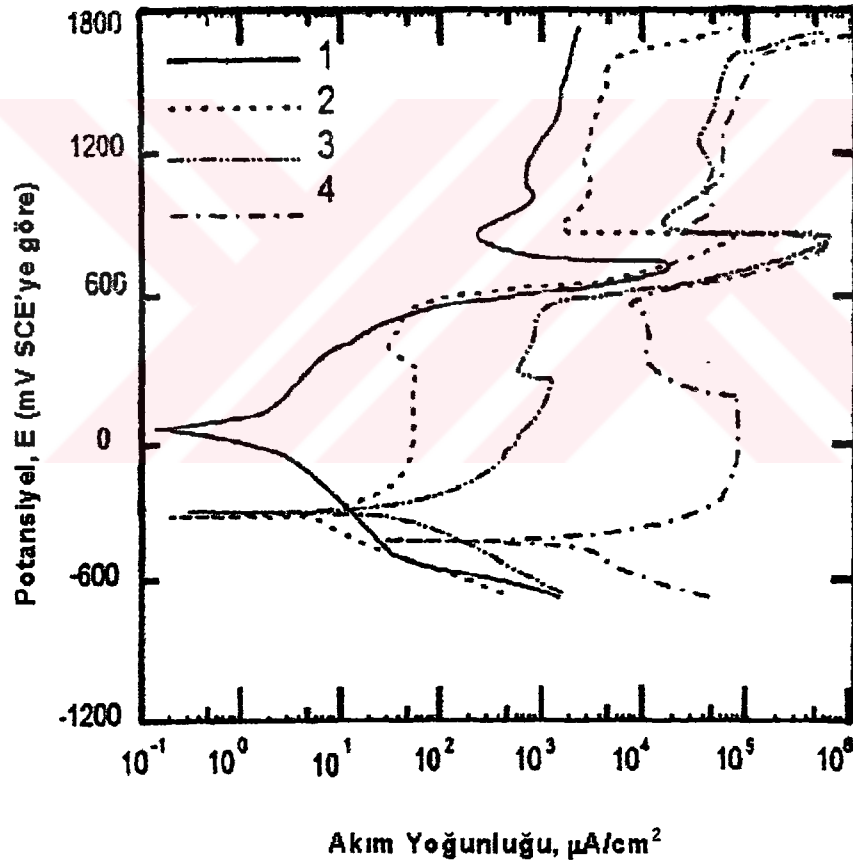
Numuneler dekorasyon işleminden önce %50 eter, %50 alkol çözeltisinde, 5 dk ultrasonik olarak temizlenmiştir. Daha sonra numuneler dekorasyon için pH=1 olan ve 0.1 gr/lt Cu^{2+} iyonları içeren bakır sülfat çözeltisine 60 sn süreyle daldırılmıştır. Numuneler dekorasyon işleminden hemen sonra saf suya batırılmış ve metanolle yıkanarak kurutulmuştur.

Numunelerin incelenmesi bir Taramalı Elektron Mikroskobu (Jeol 5410) ile yapılmıştır.

İnce film kaplanmış numunelere yapılan elektrokimyasal deneyler sonucu elde edilen anodik, katodik polarizasyon eğrileri sadece kaplamaya ait olmayıp taban malzemesinin etkilerini de içerir. İnce filmlerin korozyona karşı koruyucu olabilmeleri büyük ölçüde içerdikleri hatalara bağlıdır. Bunlar kaplamadaki çatlaklar, yüzeyden taban malzemeye uzanan delikler, kaplama içindeki boşluklar gibi hatalardır. İşte bu hatalar, taban malzemesine (çoğunlukla çelik) göre daha asil olan ince film nitrür kaplamaların, galvanik etki yüzünden yeterince koruyucu olmamalarına yol

açmaktadır. Bu yüzden sadece Mo-N kaplamanın korozyon özelliklerini belirleyebilmek için alümina taban üzerine Mo-N-3 kaplı numune polarizasyon deneyine tabi tutulmuştur. Deney sonucu Mo-N-3 kaplamanın anodik ve katodik polarizasyon davranışlarının saf molibdene benzediği görülmüştür.

Alümina tabandan başka HSS taban üzerine kaplama yapılmış numuneler de (Mo-N-3, Mo-N-9, Mo-N-11) elektrokimyasal deneylere tabi tutulmuştur. Tüm bu deneylerden elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 6.1.2.6.1' de verilmiştir. Yine bu numunelere ait E_{kor} , i_{kor} ve i_{kr} değerleri Tablo 6.1.2.6.1' de verilmiştir.



Şekil 6.1.2.6.1 Numunelerin polarizasyon eğrileri, (1) Mo-N-3 kaplı Alümina, (2) Mo-N-3 kaplı HSS, (3) Mo-N-9 kaplı HSS, (4) Mo-N-11 kaplı HSS

Tablo 6.1.2.6.1 Alümina ve HSS üzerine çeşitli Mo-N kaplı numunelerin E_{kor} (korozyon potansiyeli), i_{kor} (korozyon akım yoğunluğu), i_{kr} (kritik akım yoğunluğu) değerleri

Numune	E_{kor} (SCE)	i_{kor} , $\mu A/cm^2$	i_{kr} , $\mu A/cm^2$
Mo-N-3 kaplı alümina	50		
Mo-N-3 kaplı HSS	-374	11	54
Mo-N-9 kaplı HSS	-346	9	165
Mo-N-11 kaplı HSS	-446	1091	11800

Şekil 6.1.2.6.1' deki eğrilere bakıldığında en koruyucu kaplamanın Mo-N-3 olduğu görülmektedir. Bu durum bakırla dekore edilmiş numunelerin taramalı elektron mikroskobu analizi ile de doğrulanmaktadır. Tüm kaplamalar hatalar içermektedir, ancak Mo-N-3 kaplı numune en az sayıda hata içermektedir. Hata miktarı en çok Mo-N-9 numunesindedir. Mo-N-11 numunesinde hata sayısı Mo-N-9 numunesine göre daha azdır ancak bu hatalarda biriken bakır miktarı daha çoktur. Yani Mo-N-11 numunesindeki hataların boyutları makrohatalar (çatlaklar, büyük delikler gibi) seviyesindedir. Zaten elektrokimyasal deney sonuçlarına göre en aktif numune Mo-N-11' dir.

Mo-N ince film kaplamaların korozyon özellikleri üzerine E. Lunarska [41] tarafından yapılmış bir çalışma mevcuttur. Bu çalışmada dökme demir numuneler katodik ark plazma tekniği kullanılarak MoN, Mo-MoN, (Mo,Ti)N ve TiN ile kaplanarak 1M H_3PO_4 çözeltisi içinde elektrokimyasal, 0.1M H_2SO_4 çözeltisi içinde de korozyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, kaplamaların koruyuculukları bir " β " koruyuculuk derecesi tanımlanarak buna göre değerlendirilmiştir.

$$\beta = (i_{\text{çıplak}} - i_{\text{kaplanmış}}) / i_{\text{çıplak}}$$

$i_{\text{çıplak}}$ = kaplanmamış dökme demir numunenin herhangi bir karakteristik akım yoğunluğu (i_{kor} , i_{kr} gibi)

$i_{\text{kaplanmış}}$ = kaplanmış numunelerin karakteristik akım yoğunluğu

Koruyuculuk derecesi β' ya göre yapılan değerlendirmede en iyi kaplamanın sırasıyla (Mo,Ti)N, Mo-MoN ve TiN olduğu belirtilmiştir. En düşük kritik akım yoğunluğuna $1200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ile Mo-MoN, en yüksek kritik akım yoğunluğuna ise $8000\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ile MoN ve TiN sahiptir. En koruyucu kaplama olan (Mo,Ti)N $1300\mu\text{A}/\text{cm}^2$ kritik akım yoğunluğuna sahiptir.

H_3PO_4 çözeltisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal deneylerden sonra, kaplı numune yüzeyleri taramalı elektron mikroskopunda incelendiğinde en az hasarın sırasıyla (Mo,Ti)N, MoN, Mo-MoN ve TiN kaplamalarda olduğu görülmüştür.

Çalışmanın sonuçlar kısmında dökme demirlere uygulanan kaplamalarda koruyuculuğu kimyasal kararlılık, sertlik ve yapışmanın etkilediği belirtilerek bu özellikleri en iyi (Mo,Ti)N kaplamanın sağladığı söylenmektedir.

Yukarıda Mo-N kaplamalar için verilen deney sonuçları ve E. Lunarska' nın [41] çalışmasından elde edilen değerler literatürdeki [42-47] değerlerle karşılaştırıldığında, Mo-N kaplamaların korozyon özelliklerinin CrN, TiN, (Ti,Al)N gibi ticari kullanıma sahip ince film kaplamalarla aynı seviyede bazen de daha iyi olduğu olduğu söylenebilir.

SONUÇLAR

Yapılan X-ışınları analizleri sonucu Mo-N-3 ve Mo-N-6 numunelerinin ağırlıklı olarak kübik γ -Mo₂N, Mo-N-9 ve Mo-N-11 numunelerinin ise yine ağırlıklı olarak hekzagonal δ -MoN yapıda olduğu belirlenmiştir. Artan azot kısmi basıncıyla kaplamaların azot içeriği de artmaktadır.

Krater açma yöntemiyle (Calotest) beirlenen kalınlıklar sırasıyla Mo-N-3 numunesi için 1.5 μ m, Mo-N-6 numunesi için 2.0 μ m, Mo-N-9 numunesi için 2.3 μ m ve Mo-N-11 numunesi için 1.65 μ m' dir.

Mikrosertlik deneyleri sonucu elde edilen kritik yük değerleri Mo-N-3,6,9,11 sırasıyla 32399 ± 1353 N/mm², 35681 ± 1835 N/mm², 37996 ± 666 N/mm², 38479 ± 635 N/mm² dir. Görüldüğü gibi artan azot içeriğiyle birlikte - beklendiği gibi- kaplamaların sertlikleri de artmaktadır.

Çizik deneyleri sonucu elde edilen alt ve üst kritik yük (L_{K1} , L_{K2}) değerleri sırasıyla Mo-N-3 numunesi için 11 N ve 105 N, Mo-N-6 numunesi için 8 N ve 105 N, Mo-N-9 numunesi için 7 N ve 105 N, Mo-N-11 numunesi içinse 7 N ve 110 N' dur. Kritik yük değerleri azot içeriğiyle belirgin bir değişiklik göstermemektedir. L_{K1} ve L_{K2} değerleri, Mo-N' e ait literatürdeki değerlerle aynı seviyededir. Çiziklerde oluşan çatlakların türü "konformal" karakterdedir.

Aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerleri 0.25-0.40 arasında değişmektedir. 7 N yükte Mo-N-3 numunesinin sürtünme katsayısı 0.3, Mo-N-6 numunesinin 0.3, Mo-N-11 numunesinin ise 0.25 dir. Yük 10 N' a arttırıldığında Mo-N-3 ve Mo-N-6 numunelerinin sürtünme katsayıları 0.4' e yükselirken Mo-N-11 numunesinin sürtünme katsayısı 0.35' e yükselmektedir. Kaplamaların sürtünme katsayılarındaki azot içeriğiyle birlikte artış yük 7 N' ken daha barizdir. Aşınma izlerinin yüzey pürüzlülüğü cihazı ile incelenmesi sonucu belirlenebilir bir aşınma gözlenememiş, sadece bir düzlenme gözlenmiştir.

Yapılan elektrokimyasal deneyler sonucu, Mo-N-3 kaplamanın $i_{kor}= 11 \mu A/cm^2$, $i_{kr}= 54 \mu A/cm^2$, Mo-N-9 kaplamanın $i_{kor}= 9 \mu A/cm^2$, $i_{kr}= 165 \mu A/cm^2$, Mo-N-11 kaplamanın $i_{kor}= 1091 \mu A/cm^2$, $i_{kr}= 11800 \mu A/cm^2$ olduğu belirlenmiştir.

Elektrokimyasal deneylerden sonra bakırla dekore edilen numunelerin taramalı elektron mikroskobunda incelenmesi sonucu tüm kaplamaların kaplama boyunca hatalar içerdiği, en az sayıda hatayı Mo-N-3 kaplı numunenin, en çok sayıda hatayı ise Mo-N-9 kaplı numunenin içerdiği, Mo-N-11 kaplı numunenin de diğerlerine göre daha büyük boyutlarda hatalar içerdiği görülmüştür. Bu sonuçlar bir önceki paragrafta verilen rakamlarla uyushmaktadır. Azot içeriğinin artışıyla kritik akım yoğunluğu değerleri de artmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] **H. JEHN**, Surface & Coatings Technology, vol 36 pp 715-720 (1988).
- [2] **J. VALLI, U. MÄKELÄ, H. HENTZELL**, J. Vac. Sci. Technol., vol A4 (6) pp 2850-2854 (1986).
- [3] **A. AUBERT, J. DANROCK, A. GAUCHER, J. P. TERRAT**, Thin Solid Films, vol 126 pp 61-67 (1985).
- [4] **H. IHARA, Y. KIMURA, K. SENZAKI, H. KEZUKA, M. HIRABAYASHI**, Physical Review vol B31 pp 3177-3178 (1985).
- [5] **A. J. PERRY, A. W. BAOUCHI, J. H. PETRSEN, S. D. POZDER**, Surface & Coatings Technology, vol 52 pp 179-184 (1992).
- [6] **V. P. ANITHA, A. BHATTACHARYA, G. PATIL, S. MAJOR**, Thin Solid Films, vol 236 pp 306-310 (1993).
- [7] **E. P. DONOVAN, G. K. HUBLER, M. S. MUDHOLKAR, L. T. THOMPSON**, Surface & Coatings Technology, vol 66 pp 499-502 (1994).
- [8] **H. ABE, A. T. DELL**, Catal. Letter, vol 15 pp 9-11 (1993).
- [9] **R. F. BUNSHAH**, ASM Handbook Vol. 18 (1992).
- [10] **J. LAIMER**, Vacuum, vol 40 1/2 pp 27-32 (1990).
- [11] **O. L. ERYILMAZ**, ZrB-ZrBN Çok Katlı Kaplamaların Korozyon Davranışı, Y. Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 96.

- [12] **B. BHUSHAN, B. K. GUPTA**, Handbook of Tribology, McGraw Hill, (1991).
- [13] **N. SAVVIDES**, J. Apply. Phsy., vol 62 (2) pp 600-609 (1987).
- [14] **D. A. PAPACONSTANTOPOULOS, W. E. PICKETT**, Physical Review, vol B31 pp 7093-7096 (1985).
- [15] **K. HOLMBERG, A. MATTHEWS**, Coatings Tribology, Tribology Series 28, Elsevier (1994).
- [16] **H. JEHN, P. ETTMAYER**, J. Less-Common Met., vol 58 pp 85-98 (1978).
- [17] **N. SCHÖNBERG**, Acta Chem. Scand., vol 8 pp 204-206 (1954).
- [18] **D. A. EVANS, K. H. JACK**, Acta Crystallogr., vol 10 pp 833-836 (1957).
- [19] **N. V. TROITSKAYA, Z. G. PINSKER**, Soviet Phys. Crystallogr., vol 6 pp 34-38 (1961).
- [20] **Z. G. PINSKER, S. V. KAVERIN, N. V. TROITSKAYA**, Soviet Phys. Crystallogr., vol 2 pp 169-176 (1957).
- [21] **G. LINKER, H. SCHMIDT, C. POLITIS, R. SMITHEY, P. ZIEMANN**, J. Phys. F, vol 16 pp 2167-2170 (1986).
- [22] **G. LINKER, R. SMITHEY, O. MEYER**, J. Phys. F, vol 14 pp 115-119 (1984).
- [23] **A. J. PERRY, A. W. BAOUCHI, J. H. PETERSEN, S. D. POZDER**, Surface & Coatings Technology, vol 54/55 pp 261-265 (1992).
- [24] **JCPDS X-Işını İndeks Kartları**, 24-768, 25-1366, 25-1367 ve 6-696 sırasıyla β -, γ - molibden nitrürler ve α -demir için.

- [25] **G. HÄGG**, Z. Phys. Chem. B, vol 6 pp 221-223 (1929).
- [26] **S. NAGATA, F. SHOJI**, Jpn. J. Apply. Phys., vol 10 pp 11-16 (1971).
- [27] **N. V. TROITSKAYA, Z. G. PINSKER**, Soviet Phys. Crystallogr., vol 4 pp 33-40 (1958).
- [28] **N. V. TROITSKAYA, Z. G. PINSKER**, Soviet Phys. Crystallogr., vol 8 pp 441-445 (1964).
- [29] **E. RABINOWICZ**, Wear Control Handbook, editors M. P. Petersen, W. O. Winer, New York p. 475 (1980).
- [30] **V. P. ANITHA, S. VITTA, S. MAJOR**, Thin Solid Films, vol 245 pp 1-3 (1994).
- [31] **P. J. RUDNIK, M. E. GRAHAM, W. D. SPROUL**, Surface & Coatings Technology, vol 49 pp 293-297 (1991).
- [32] **M. MAOUJOD, L. BINST, P. DELCOMBE, M. D. JARDINIER, F. BOUILLON**, Surface & Coatings Technology, vol 52 pp 179-185 (1992).
- [33] **V. P. ANITHA, S. MAJOR, D. CHANDRASHEKHAROM, M. BHATNAGAR**, Surface & Coatings Technology, vol 79 pp 50-54 (1996).
- [34] **W. D. SPROUL, M. E. GRAHAM, M. S. WONG, P. J. RUDNIK**, Surface & Coatings Technology, vol 61 pp 139-143 (1993).
- [35] **B. G. DEMCZYK, S. G. CHOI, L. T. THOMPSON**, Applied Surface Science, vol 78 pp 63-69 (1994).
- [36] **P. ROBINSON, A. MATTHEWS**, Surface & Coatings Technology, vol 43/44 pp 288-298 (1990).
- [37] **J. VALLI**, J. Vac. Sci. Technol., vol A4 (6) pp 3007-3014 (1986).

- [38] **M. VON STAPPEN**, PVD Coating Selection: The Right Coating for the Right Application, Research Center of the Belgium Metalworking Industry, One Day Seminar, September 29, (1994).
- [39] **E. J. SAUR, H. D. SCHLECHTINGE, L. RINDERER**, IEEE Trans. Magn. MAG, vol 17 pp 1029-1033 (1981).
- [40] **K. TOKMANOĞLU**, Yüzey İşlemler, vol1 pp 16-24 (1997).
- [41] **M. ÜRGEN, A. F. ÇAKIR**, Makina Magazin, vol 11 pp 70-81 (1997).
- [42] **S. J. BULL**, Surface & Coatings Technology, vol 50 pp 25-32 (1991).
- [43] **A. ERDEMİR, W. B. CARTER, R. F. HOCHMAN, E. I. MELETIS**, Mater. Sci. Eng., vol 69 pp 89-96 (1985).
- [44] **I. M. PENTTINEN, A. S. KORHONEN, E. HARJU, M. A. TURKIA, O. FORSÉN**, Surface & Coatings Technology, vol 50 pp 161-163 (1992).
- [45] **Y. MASSIANI, J. CROUSIER, L. FEDRIZZI, A. CAVALLERI, P. L. BONORA**, Surface & Coatings Technology, vol 33 pp 309-312 (1987).
- [46] **J. AROMAA, H. RONKAINEN, A. MAHIOUT, S. P. HANNULA, A. LEYLAND**, A. Matthews, B. Matthes, E. Broszeit, Mater. Sci. And Eng., vol A 140 pp 722-725 (1991).
- [47] **M. ÜRGEN, A. F. ÇAKIR, O. L. ERYILMAZ**, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı Cilt 2, p. 373, Türk Seramik Derneği Yayınları, (1994).
- [48] **P. A. STEINMANN, Y. TARDY, H. E. HINTERMANN**, Thin Solid Films, vol 154 pp 333-349 (1987).

ÖZGEÇMİŞ

3 Nisan 1972' de Sinop, Durağan'da doğdu. İlk ve ortaokulu Merdivenköy İlk ve Ortaokulu'nda, ilseyi ise Kartal Lisesi'nde tamamladı. Liseyi bitirdiği yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği bölümünü kazandı. Bir yıl İngilizce hazırlık sınıfını okuduktan sonra Haziran 1995' te Metalurji Mühendisliği lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Metalurji Mühendisliği A.B.D., Malzeme Programı'ni kazanarak lisans üstü eğitimine başladı.

Bir yabancı dil (İngilizce) bilen Yusuf İŞİK' in hobileri arasında kitap okumak, müzik dinlemek ve basketbol izlemek yer almaktadır.