

75419

**ARK PVD YÖNTEMİ İLE AISI 316 L IMPLANT GRADE
PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE KAPLANMIŞ ZrN
KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Mühendisi Azmi ÇOBANOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Haziran 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Haziran 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR

Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI

HAZİRAN 1998

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam sırasında yapıcı ve yönlendirici eleştirileriyle bana her zaman yardımcı olan ve tezi oluşturmamı sağlayan tez danışmanım sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ederim.

Deneyler sırasında yardımlarını gördüğüm Metalurji Yük. Müh. Kürşat KAZMANLI'ya, Metalurji Yük. Müh. Levent ERYILMAZ'a, Metalurji Yük. Müh. Uğur DEMİRLER'e, Kimya Yük. Müh. Ayten GÖKGÖL'e, değerli dostlarım Metalurji Mühendisi Engin MAYTALMAN'a, Metalurji Mühendisi Gökhan BAŞMAN'a ve Metalurji Mühendisi Umut KAHRAMAN'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tezin yazım aşamasında tüm iyi niyetleriyle bana yardımcı olan değerli dostlarım Metalurji Mühendisi Turan TAMBAŞ'a ve Metalurji Mühendisi Ömer DEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek Lisans öğrenimim sırasında bana her türlü anlayışı gösteren ŞİŞECAM Cam Ambalaj Pazarlama A.Ş. yönetimine çok teşekkür ederim.

Burada adını yazamadığım daha pek çok kıymetli insana yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan sevgili aileme bütün içtenliğimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, 1993 yılında vefat eden sevgili babaannem Bedriye ÇOBANOĞLU'na ithaf edilmiştir.

Haziran 1998, İSTANBUL

Azmi ÇOBANOĞLU

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1.İnce Film Kaplamalar İçin Malzeme Seçimi	1
1.1.1.Sert Malzemelerin Sınıflandırılması	3
1.1.2.Metalik Sert Malzemelerin Belirli Özellikleri	4
1.1.3.Sert Kaplama Malzemelerine Genel Bir Bakış	5
BÖLÜM 2. DEKORATİF KAPLAMALAR	6
2.1.Sert Dekoratif Kaplamaların rengi	6
2.1.1.İki Bileşenli Kaplamaların Rengi	7
2.1.2.Üç Bileşenli Kaplamaların Rengi	8
2.2.Dekoratif Nitrür Kaplamaların Optik Özellikleri	9
2.3.Kaplama-Taban Malzemesi Sisteminde Korozyon	10
2.3.1.Kaplanmış Parçalarda Korozyon	10
2.3.2.Korozyon Açısından Kaplama-Arayüzey-Taban Malzemesi Sistemi	12
2.3.2.1.Kaplama	12
2.3.2.2.Kaplama-Taban Malzemesi Arayüzeyi	13
2.3.2.3.Taban Malzemesi	13
2.3.3.Kaplama-Taban Malzemesi Sisteminin Korozyon Davranışı İle İlgili Genel Sonuçlar	13
2.3.4.İnce Film kaplı Malzemelerde Korozyonlu Yorulma	14
BÖLÜM 3. ZİRKONYUM NİTRÜR (ZrN) KAPLAMALAR	17
3.1.ZrN Kaplamaların Özelliklerine Genel Bir Bakış	17
3.2.ZrN Kaplamaların Renk Özellikleri	18
3.3.ZrN Kaplamalarda Sertlik	18
3.4.ZrN Kaplamaların Yapışma Özellikleri	19
3.5.ZrN Kaplamaların Korozyon Özellikleri	24
3.5.1.Bileşim ve Kalınlığın Korozyon Davranışına Etkisi	24
3.5.2.Kaplamaların Korozyon Dirençlerini Artırıcı Çalışmalar	25
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
4.1.Deneylerin Yapılışı	28
4.1.1.Numune Hazırlama	28

4.1.2.Kalınlık Ölçüm Deneyi	30
4.1.3.Dinamik Mikrosertlik Deneyi	30
4.1.4.Çizme Testi	31
4.1.5.X-Işınları Analizleri	32
4.1.6.Kolorimetrik Ölçümler	32
4.1.7.Polarizasyon Deneyleri	32
4.1.8.Taramalı Elektron Mikrokobu (SEM) İncelemeleri	32
4.2.Deney Sonuçları	33
4.2.1.Kalınlık Ölçüm Deneyi	33
4.2.2.Dinamik Mikrosertlik Deneyi	33
4.2.3.Çizme Testi	33
4.2.4.X-Işınları Analizleri	35
4.2.5.Kolorimetrik Ölçümler	37
4.2.6.Polarizasyon Deneyleri	38
4.2.7.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri	40
SONUÇLAR VE İRDELEMELER	46
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	51

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Kaplama için malzeme seçiminde bazı önemli kriterler.....	1
Şekil 1.2. Kaplanmış malzemelerin özelliklerinde etkili faktörler.....	2
Şekil 2.1. N_2 Akışına bağlı olarak TiN_x filmindeki renk değişimleri.....	8
Şekil 2.2. N_2 Akışının bir fonksiyonu olarak TiN_x , $(Ti,V)N_x$ filmlerindeki renk değişimi.....	9
Şekil 2.3. a) Taban malzemesindeki aktif alanın korozyona maruz kalması b) Mekanizma klor iyonları tarafından teşvik edilmektedir.....	11
Şekil 2.4. TiN kaplı çelik numunenin S-N Eğrileri.....	15
Şekil 2.5. CrN kaplı çelik numunenin S-N eğrileri.....	15
Şekil 3.1. ZrN 'nin sertliğinin azot kısmi basıncıyla değişimi.....	18
Şekil 3.2. Kritik yükün azot kısmi basıncıyla değişimi.....	20
Şekil 3.3. Değişik azot kısmi basınçları için SF-eğrileri.....	20
Şekil 3.4. Kritik yük noktalarında ZrN kaplamalarda çizik hasarları.....	21
Şekil 3.5. 4000 gf üzeri yüklerde ZrN kaplamaların çizik kanallarının son kısımları.....	22
Şekil 3.6. Çizme testi sırasında kaplama hasar modunun şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.7. Kaplama bileşiminin ortam etkisi ile değişimi.....	25

Şekil 4.1. TiN kaplama üzerinde oluşan normal kuvvet-sürtünme kuvveti ve akustik emisyon sinyalleri.....	34
Şekil 4.2. ZrN kaplama üzerinde oluşan normal kuvvet-sürtünme kuvveti ve akustik emisyon sinyalleri	35
Şekil 4.3. ZrN kaplamanın X-Işınları paterni.....	36
Şekil 4.4. ZrN kaplamanın X-Işınları paterni	37
Şekil 4.5. a*b* kromatisite diyagramı.....	38
Şekil 4.6. 1 N H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde TiN kaplı 316L paslanmaz çelik numunenin, ZrN kaplı 316L paslanmaz çelik numunenin ve kaplamasız 316L paslanmaz çelik numunenin anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	39
Şekil 4.7. TiN kaplamanın SEM mikrografları.....	43
Şekil 4.8. ZrN kaplamanın SEM mikrografları.....	45

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Sert malzeme grupları.....	3
Tablo 1.2. Değişik gruplardan sert malzemelerin özellik ve davranışları.....	4
Tablo 1.3. Metalik sert malzemelerin bazı özellikleri ve davranışları.....	5
Tablo 2.1. Bazı sert kaplamaların renkleri ve sertlik değerleri.....	8
Tablo 4.1. TiN ve ZrN kaplamalar için kaplama parametreleri.....	29
Tablo 4.2. Kaplamaların kalınlık ölçüm deney parametreleri.....	30
Tablo 4.3. Mikrosertlik deney parametreleri.....	31
Tablo 4.4. Çizme testi parametreleri.....	31
Tablo 4.5. Ölçülen kaplama kalınlıkları.....	33
Tablo 4.6. Mikrosertlik deney sonuçları.....	33
Tablo 4.7. Çizme testi sonuçları.....	34
Tablo 4.8. Belirlenen fazların JCPDS kart numaraları ve kristalografik yönlenmeleri.....	36
Tablo 4.9. Kaplamaların L^* , a^* , b^* değerleri.....	37
Tablo 4.10. 1 N H_2SO_4 çözeltisi içindeki TiN kaplı 316L paslanmaz çelik numunenin, ZrN kaplı 316L paslanmaz çelik numunenin ve kaplamasız 316L paslanmaz çelik numunenin korozyon potansiyel, akım yoğunluk, polarizasyon direnç ve katodik tafel eğim değerleri.....	39

ÖZET

Buhar biriktirme yöntemleriyle üretilen metal-nitrür ince sert kaplamalar, gösterdikleri üstün özelliklerden dolayı, dekoratif amaçlı kullanımlardan, kesme uygulamalarına ve korozyon direncinin gerekli olduğu uygulamalara kadar bir çok alanda geniş kullanım olanağı bulmaktadırlar.

Bugüne kadar TiN kaplamaların kalite ve performansını geliştirici çalışmaların üzerinde yoğunlaşmışken ZrN gibi alternatif kaplamalara daha az ilgi gösterilmiştir. Gerek mekanik, gerekse de kimyasal özellikleri ele alındığında ZrN kaplamalar dikkat çekici kaplamalar olarak görülmeye başlanmıştır.

ZrN, yüksek sertliğe (2300-2600 HV), yüksek ergime noktasına (2980 °C), yüksek ısı ve kimyasal kararlılığa sahip bir malzemedir. ZrN ve TiN kaplamaların her ikisi de altın sarısı renge sahiplerse de ZrN'nin rengi daha parlak ve çekicidir.

ZrN, TiN'den daha sert olduğu için iyi bir çizme direnci göstermektedir. Taban malzemesi ile arasındaki yapışmanın iyileştirilmesi ise ara katmanların biriktirilmesi ile sağlanabilmektedir. ZrN, koroziif ortama maruz kaldığında yüzeyinde kararlı bir oksit film oluşturarak yüksek korozyon direnci gösterebilmektedir.

Yapılan bu çalışmada, TiN kaplamalara alternatif kaplamalar izlenimi veren ZrN kaplamaların belirli özelliklerini deneysel olarak belirleyerek, TiN kaplamalar ile karşılaştırma şansı yakalayabilmek amacı ile bir dizi deney gerçekleştirilmiştir.

Bu amaç ile 316L implant grade paslanmaz çelik numune üzerine ZrN ve TiN kaplamalar ark PVD yöntemiyle kaplanmış ve çeşitli karakterizasyon deneylerine tabi tutulmuşlardır.

Mikrosertlik deneyinden elde edilen sonuçlardan, ZrN'nin sertliğinin TiN'den daha yüksek olduğu görülmüştür. Çizme testi sonucunda her iki kaplama da birbirlerine yakın kritik yük değerleri vermişler ancak ZrN'nin TiN'e göre daha gevrek bir malzeme olmasından dolayı çizik kanallarının kenarlarında fazla miktarda çatlama gözlenmiştir. Bu çatlaklar çizme testinin ardından gerçekleştirilen Rockwell C testi sonrasında incelenen iz çevresinde de gözlenmiştir. X-Işınları analizlerinden elde edilen verilerden ZrN'nin kristalografik olarak (111) düzleminde yönlendiği, TiN'in ise (220) düzleminde yönlendiği gözlenmiştir. Polarizasyon deneyleri ve taramalı elektron mikroskobu incelemeleri sonucunda da ZrN kaplamanın TiN kaplamaya göre daha yüksek korozyon direnci gösterdiği saptanmıştır.

SUMMARY

PROPERTIES OF ZIRCONIUM NITRIDE COATINGS DEPOSITED ON AISI 316 L IMPLANT GRADE STAINLESS STEEL BY ARC PVD PROCESS

Vapour deposited hard coatings like TiN, ZrN and a great number of ternary or multicomponent compounds of the transition elements find application areas such as decorative and tribological applications.

There is substantial amount of studies concerning improvement of the quality and performance of TiN coatings and less attention was paid to an alternative coating such as ZrN.

ZrN has high hardness (2300-2600 HV), high melting point (2980 °C), high thermal and chemical stability. Although both ZrN and TiN show golden colour, the optical properties of ZrN is better than that of TiN. As it is generally harder than TiN, it offers good scratch resistance.

ZrN has a light, bright and beautiful golden colour and has found decorative uses where the colours of brasses and gold are of interest. It is used in a variety of jewellery applications.

As mentioned in the early studies, nitrides are noble and corrosion resistant in many environments, existing defects in the coatings such as pinholes may lead to a rapid corrosion of less noble substrates. ZrN has the ability to react with the corrosive environment and form a protective layer, hence less defect sensitive.

The protective passive layer is an oxide or an oxi-nitride film but it should be noted that the high amount of oxygen content of ZrN leads to the change of the colour from gold-silver to bluer tinge. In some applications, changing of the colour may not allow ZrN to be used.

In this study, several experiments were conducted in order to investigate the properties of ZrN coated 316L stainless steel and compare with TiN coated 316L stainless steel.

In the experimental studies, first step was the deposition of the coatings onto AISI 316L substrates and the second was the characterisation of the coatings.

The coatings were deposited on AISI 316 L implant grade stainless steel substrate 40 mm in diameter and 3 mm thick.

The substrate materials were ultrasonically cleaned in hot alkaline bath and then dipped into a propanol and trichloroethylene bath.

After the chemical pretreatments, the substrate materials were coated with ZrN and TiN in arc PVD unit (Model NVT-12, NOVATECH-SIE, Moscow). The coating parameters are given in table 1.

Table 1. Coating parameters.

	TiN Coating	ZrN Coating
HEATING		
BY ARC		
COATING		
Time	Between 40-50 min.	
N₂ Pressure (torr)	5×10^{-3}	6×10^{-3}
Temperature (°C)	300	300
BIAS (V)	200	200
Arc Current (A)	90	110
Sample Position	Rotating	Rotating

In order to characterise and compare the properties of the coatings, thickness measurement (calotest), dynamic ultra micro hardness test, scratch test, Rockwell C test, X-Ray diffraction analysis, colorimetric measurements, polarisation experiments and scanning electron microscopy investigations were done.

The results of the experiments are given in tables 2 to 7 and in figure 1:

Table 2. Results of thickness measurements

Coating	TiN		ZrN	
	Front Face	Back Face	Front Face	Back Face
Thickness(μm)	0.5	1.5	0.9	1.5

Table 3. Results of micro hardness measurements.

Coating	TiN	ZrN
Hardness (N/mm^2)	29.084	30.331

Table 4. Results of scratch test measurements.

Coating	TiN	ZrN
Critical Load Lc_1 (N)	14	17
Critical Load Lc_2 (N)	20	20

Table 5. Results of X-Ray diffraction analysis.

Phase	JCPDS Card Number	Crystallographic Orientation
ZrN	35-0753	(111)
TiN (Osbornite, syn)	38-1420	(220)

Table 6. L*a*b* colour values of the coatings.

Coating	Average Values of the First Measurement			Average Values of the Second Measurement		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
TiN	77.36	0.68	38.51	77.35	0.68	38.50
ZrN	89.12	-3.06	17.87	89.31	-3.10	18.01

Table 7. Corrosion potential, current density, polarisation resistance and cathodic taffel slope values of TiN coated 316L stainless steel, ZrN coated 316L stainless steel and uncoated 316L stainless steel substrate in 1N H₂SO₄ solution.

Sample	E corr (mV)	i corr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Rp ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$)	bc (mV/decade)
TiN	-529	48×10^{-3}	439	150
ZrN	-636	40×10^{-3}	770	240
AISI 316L i.g.	-444	17	2.4	150

Microhardness test showed that ZrN coating is harder than TiN (Table 3).

Both samples give close critical load values after scratch test (Table 4) but more delaminated regions could be seen at the scratch pattern of ZrN in optical microscope observation since it is more brittle than TiN. The same observation could be made after Rockwell C test. More cracks and delaminated regions were seen at the indentation pattern of ZrN than that of TiN. Low critical loads are because of the low hardness of the substrate and the low thickness of the coatings.

According to the XRD investigations, ZrN was the only phase present (with (111) preferred orientation) in ZrN coatings, and TiN was the only phase (with (220) preferred orientation) in TiN coating (table 5).

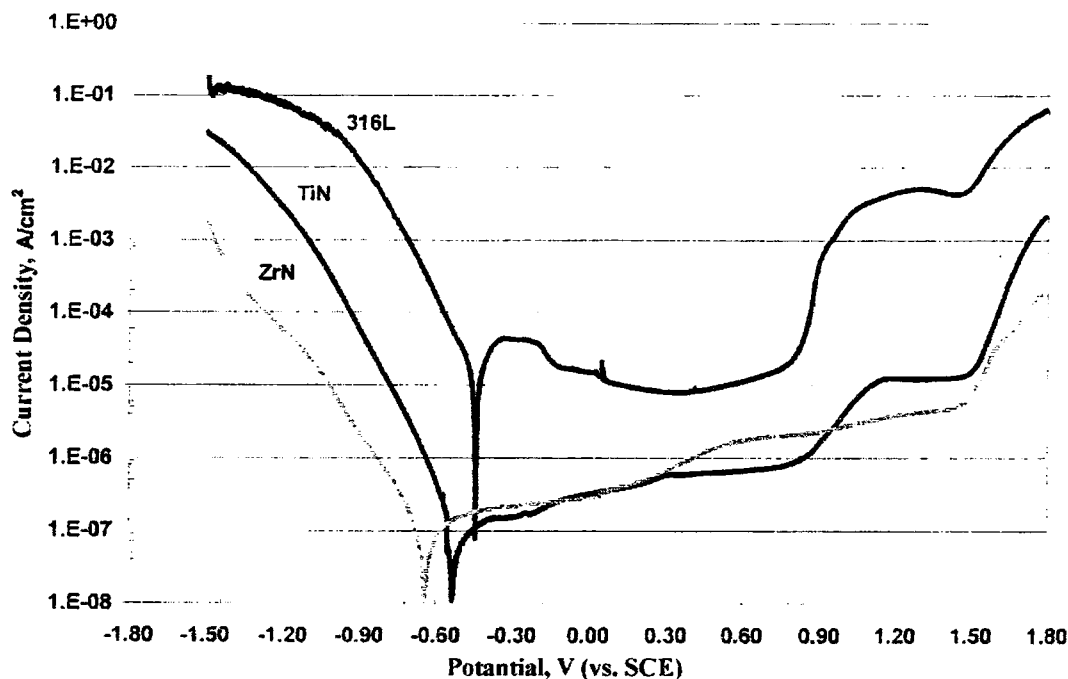


Figure 1. Cathodic and anodic polarisation curves of ZrN coated 316L, TiN coated 316L and uncoated 316L in 1 N H₂SO₄ solution.

The polarisation experiments in 1 N H₂SO₄ conducted on ZrN coated 316L, TiN coated 316L and uncoated 316L samples, revealed better corrosion resistance of both TiN and ZrN coated 316L substrates than uncoated 316L (figure 1).

The active-passive transition region which is clearly seen on the polarisation curve of uncoated 316L substrate, cannot be seen on the curves of both ZrN and TiN coatings. From this point of view, it can be understood that the coatings exhibit a passive state.

According to table 7, it was found that ZrN has the minimum corrosion current density, maximum resistance of polarisation and maximum cathodic taffel slope values. This indicates that the corrosion resistance of ZrN is better than the others. The main reasons for this resistance can be the protectivity of the stable and self-healing passive layer formed on the surface on ZrN film (since the passive-transpassive transition region can not be seen), the uniformity and stability of the interface between the ZrN coating and the substrate and the less porosity content in ZrN coating compared to TiN.

The better protective properties of the ZrN coatings were also observed in passive – transpassive transition region. The depressive effect of ZrN coating was clearly seen in the anodic polarisation curves.

The value of cathodic taffel slope (bc) of ZrN coated samples was the highest which means that the occurrence of cathodic reaction (evolution of hydrogen) was

more difficult on the ZrN surface. This is probably caused by the surface properties of ZrN coating.



BÖLÜM 1

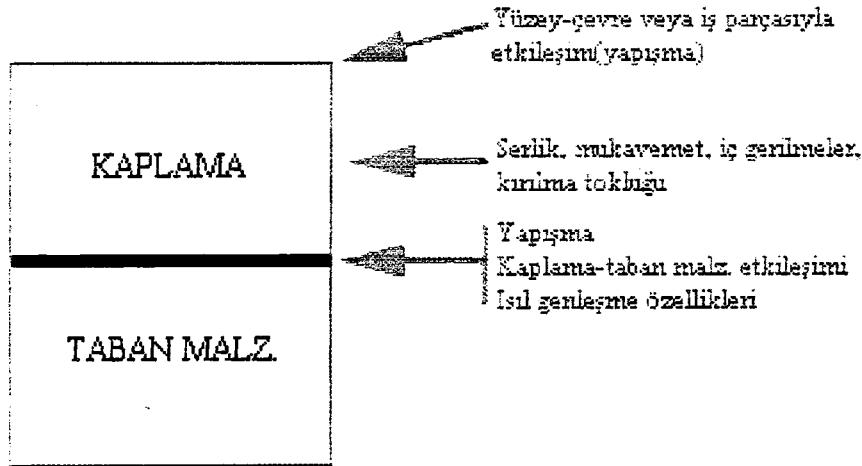
GİRİŞ

1.1. İNCE FİLM KAPLAMALAR İÇİN MALZEME SEÇİMİ

Malzemelerin sert kaplamalar ile kaplanması ve korunması, parça performanslarının geliştirilmesindeki en büyük faktörlerden birisidir.

Belirli kullanımlara yönelik olarak malzemeye uygulanacak kaplamanın seçilmesinde birçok seçenek mevcuttur ve bu seçeneklerden en uygun olanının seçilmesi için belirli kıstaslara ihtiyaç vardır. Çoğunlukla bu seçimin yapılması her zaman kolay olmaz. Nedeni, kaplama-taban malzemesi sisteminin gayet karmaşık olması ve bu sistemi gereklerinin karşılanma şartıdır[1].

Şekil 1.1.'de kaplama-taban malzemesi bileşiminin bazı önemli kriterleri verilmiştir.

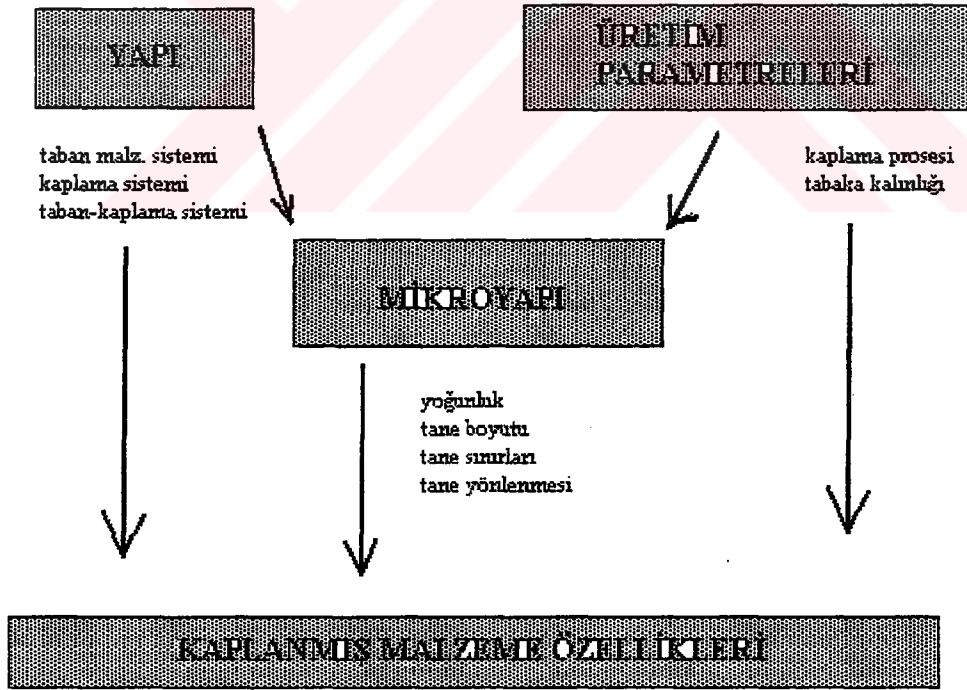


Şekil 1.1. Kaplama için malzeme seçiminde bazı önemli kriterler[1].

Sistemde, özellikleri birbirinden farklı üç değişik bölge bulunmaktadır. Birinci bölge, **taban malzemesi ara yüzeyidir**. Bu bölgede, kaplamanın taban malzeme ile yapışması, etkileşimi ve ısı genleşme özellikleri kritik unsurları oluşturmaktadır. İkinci bölge, sertlik, mukavemet, iç gerilmeler, kırılma tokluğu, ısı kararlılık veya ısı iletkenlik özelliklerinin bileşim ve mikroyapı tarafından belirlendiği **kaplama malzemesidir**. Üçüncü bölge ise kaplama malzemesinin iş parçası veya ortam ile etkileşim eğiliminin önem kazandığı **kaplama yüzeyidir**.

Malzeme seçiminde ortaya çıkan problemlerin asıl sebebi, arzulanan bütün özelliklerin aynı anda elde edilememesidir. Örnek olarak yüzey etkileşimlerinin engellenmesi, kaplama-taban malzemesi ara yüzeyinde iyi bir yapışmanın sağlanması ve kaplamada yüksek sertlik ve tokluğun elde edilmesi hususlarının tümü aynı anda sağlanamaz. Sertlik ve mukavemetteki artış, tokluk ve yapışmada düşmeyi getirecektir.

Şekil 1.2. kaplama malzemesinin özelliklerini belirleyen ana etmenlerini göstermektedir. Bunlar, malzeme sisteminin yapısı ve üretim parametreleridir. Bu iki unsur, kaplamanın mikroyapısını etkiler[1].



Şekil 1.2 Kaplanmış malzemelerin özelliklerinde etkili faktörler[1].

1.1.1. Sert Malzemelerin Sınıflandırılması

Sert malzemeler, kimyasal bağlanma karakterine göre üç gruba ayrılabilirler. Tablo 1.1.'de bu üç grup belirtilmiştir.

Tablo 1.1. Sert malzeme grupları[1].

Metalik	Kovalent	İyonik
Geçiş elementlerinin oluşturduğu borürler, karbürler ve nitrürler	Al, Si, B'un oluşturduğu borürler, karbürler ve nitrürler Elmas	Al, Zr, Ti, Be'nin oksitleri
TiB ₂ , TiC, TiN, VC, WC	B ₄ C, SiC, BN	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , BeO

Birinci grup **metalik sert kaplamalar** (geçiş elementlerinin oluşturduğu borürler, karbürler ve nitrürler), ikinci grup **kovalent sert kaplamalar** (Al, Si ve B'un oluşturduğu borürler, karbürler ve nitrürler, elmas) üçüncü grup ise **iyonik (seramik) sert kaplamalardır** (Al, Zr, Ti ve Be oksitleri).

Bütün bileşikler yüksek sertliğe ve yüksek ergime noktalarına sahiptirler. İyonik malzemelerde elastisite modülü en düşük seviyededir. Genelde ısı genleşme katsayısı kovalent sert malzemelerden metalik malzemelere ve iyonik malzemelere doğru artış gösterir.

Tablo 1.2.'de de gösterildiği üzere, sert malzeme gruplarının özellikleri karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlar elde edilebilir:

- Her grup, sert kaplama uygulamalarında çeşitli avantaj ve dezavantajlar gösterebilir.
- Metalik sert malzemeler görünürde kaplama uygulamaları için en uygun malzeme grubu izlenimini vermektedir.

iii) İyonik malzemeler yüksek karalılık ve düşük etkileşim eğilimlerinden dolayı diğer gruplara karşı bu alanda üstünlük göstermektedir.

iv) Optimum aşınma direnci çok katlı veya çok fazlı kaplamalar ile elde edilebilmektedir. Değişik malzemelerin özellikleri gözönüne alındığında, iç katmanın taban malzemesiyle iyi yapışma gösterdiği, arakatmanların sertliği ve mukavemeti sağladığı, dış katmanın da sürtünmeyi, iş parçası ile yapışmayı ve etkileşimi azalttığı çok katlı bir kaplama, uygulamalarda istenen performansı gösterebilir[1].

Tablo 1.2. Değişik gruplardan sert malzemelerin özellikleri ve davranışları[1].

Metalik (m), Kovalent (k), İyonik (i)								
(+) ↓	Sertlik	Gevreklik	T _{Erg}	Karalılık	Isıl Gen. Kat.	Tabana Yapışma	Etkileşim Eğilimi	Çok Katman Uygunluğu
	k	i	m	i	i	m	m	m
	m	k	k	m	m	i	k	i
(-)	i	m	i	k	k	k	i	k

1.1.2. Metalik Sert Malzemelerin Belirli Özellikleri

Bölüm 1.1.1’de de belirtildiği üzere metalik sert malzemeler, kaplama malzemesi olarak en uygun malzeme grubu görünümündedir. Tablo 1.3.’de metalik sert malzeme grubunun belirli özellikleri verilmiştir.

Tablo 1.3. Metalik sert malzemelerin bazı özellikleri ve davranışları[1].

Borürler (b), Karbürler (k), Nitrürler (n)							
(+) ↓	Sertlik	Gevreklik	T _{Erg}	Kararlılık	Isıl Gen. Kat.	Tabana Yapışma	Etkileşim Eğilimi
	b	n	k	n	n	b	b
	k	k	b	k	k	k	k
(-)	n	b	n	b	b	n	n

Borürler ve karbürler, nitrürlere göre daha sert ve daha az gevrekler. Ergime noktaları yüksek fakat kararlılıkları düşüktür. Düşük ısı genleşme gösterirler. Taban malzemesine iyi yapışır ancak iş parçası ile etkileşime girme eğilimleri yüksektir.

1.1.3. Sert Kaplama Malzemelerine Genel Bir Bakış

Malzemelerin geliştirilmesinde hiç şüphe yoktur ki, kaplama teknolojisindeki üç unsurun -yapı (kaplama-arayüzey-taban malzemesi), üretim, mikroyapı -birlikte incelenmesi ve değerlendirilmesi gerekmektedir.

Üretim ile nihai malzeme özellikleri arasındaki ilişkilerin iyi belirlenmesi durumunda yeni ve gelişmiş malzemelerin üretimi ve optimizasyonu sonucu belirli ihtiyaç ve uygulamalara uygun kaplamalar üretilebilecektir.

Özellikleri bakımından üç grupta incelenebilecek sert malzeme gruplarından en kullanışlı grup olarak metalik sert malzemeler görülmektedir.

Optimize edilmiş arayüzey yapısı ile optimal tokluk/sertlik oranı, yorulma mukavemeti ve yapışma özellikleri veren çok katlı ve çok fazlı kaplamalar en uygun kaplama görünümündedir.

BÖLÜM 2

DEKORATİF KAPLAMALAR

Günümüzde dekoratif kaplamalar, kuyumculuk sektöründen günlük kullanım gereçlerine, mimari uygulamalara kadar geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadırlar.

Teknolojik alanda uygulama olanağı bulan bu tip kaplamalar dekoratif esaslı kullanımlarının yanı sıra yüksek miktarda aşınma ve korozyon direnci gerektiren alanlarda da başarı ile kullanılmaktadır[2].

2.1. SERT DEKORATİF KAPLAMALARIN RENGİ

Renk, dekoratif kaplamalar için en önemli özellik konumundadır. Renk, elektromanyetik dalgaların görülebilir seviyedeki dalga boylarının (380-780 nm) seçici yansıtma özelliğine bağlıdır. Bu da malzemenin bant yapısı ile ilişkilidir. Rengin insan gözü ile algılanması, gözün içine giren ve retinadaki üç değişik türdeki fotoalgılayıcı tarafından algılanan spektral bileşimin yaydığı radyasyon neticesinde gerçekleşir.

Renklerin belirlenmesinde bir çok standart geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın kullanılanları DIN 5033 ve CIE $L^* a^* b^*$ sistemidir[2].

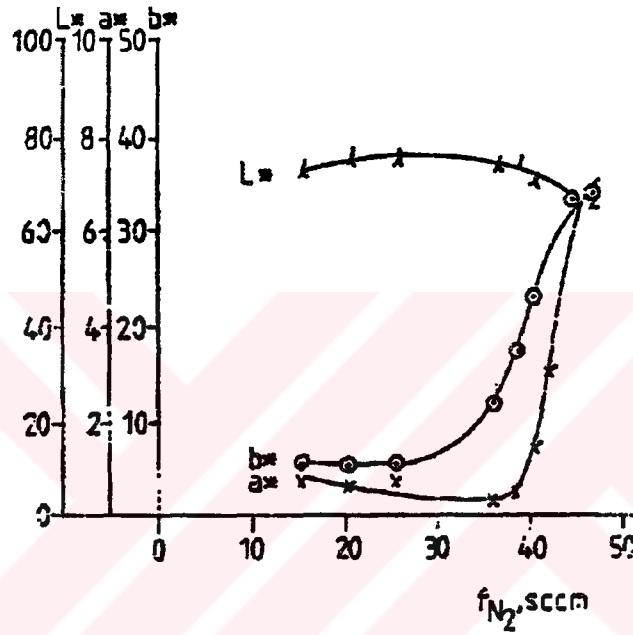
Dekoratif kaplamaların rengi ayrıca aydınlatmaya ve gözleme yönüne de bağlıdır.

Renk farklılıklarının gözlemlenmesinde uygun bir sistem olan CIE $L^* a^* b^*$ değerlerinde, a^* değeri pozitif olduğunda kırmızıyı, negatif olduğunda ise yeşili yansıtır ve b^* değeri, pozitif olarak sarıyı, negatif olarak ise maviyi verir. L^* değeri ise açıklığı belirtmektedir[2].

2.1.1. İki Bileşenli Kaplamaların Rengi

En fazla bilinen dekoratif kaplama titanyum nitrürdür. Titanyum nitrürün ve diğer nitrürlerin renkleri büyük ölçüde azot içeriğine bağlıdır. Azot içeriğinin azalmasıyla birlikte renk parlak altın renginden açık altın rengine ve gümüş rengine doğru kayar.

Şekil 2.1.'de N_2 akışının bir fonksiyonu olarak TiN_x filmindeki renk değişimleri belirtilmiştir.



Şekil 2.1. N_2 akışına bağlı olarak TiN_x filmindeki renk değişimleri[2].

Rengi etkileyen faktörler, kimyasal bileşim ve film yapısının (stokiometri, tekstür, mikroyapı ve yüzey pürüzlülüğü) yanısıra biriktirme işlemi (sıçratma, ark buharlaştırma, iyon kaplama), taban malzemesi sıcaklığı, bias voltajı, biriktirme hızı ve hedefle taban malzemesinin geometrik yerleşimidir.

Yaşlandırma gibi ısıtma işlemleri IVB grubu nitrürlerin rengini etkiler. Bu etkinin sebebi latis parametresindeki değişimlerdir. IVB grubu nitrürlere örnek olarak ZrN ve HfN altın sarısı renk verirler ancak sırasıyla yeşilimsi ve kahverengimsi renge dönme eğilimindedirler. ZrN 'nin rengi pirinç rengine çok yakındır.

Tablo 2.1.'de bazı ikili ve çok bileşenli sert kaplamaların renkleri ve Vickers sertlik değerleri verilmiştir.

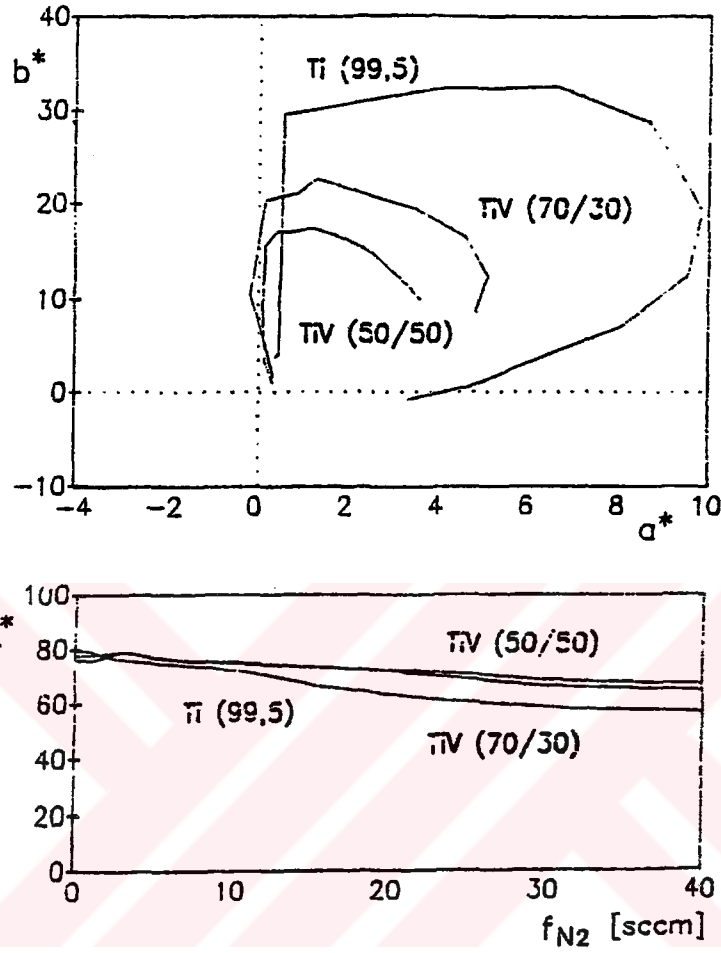
Tablo 2.1. Bazı sert kaplamaların renkleri ve sertlik değerleri[2].

KAPLAMA	RENK	SERTLİK (HV)
TiN	altın sarısı	2400
ZrN	yeşilimsi sarı	2600
HfN	sarı – kahve	2750
Cr ₂ N, CrN	Gri	2500
TaN	grimsi mavi	2700
TiC	açık gri	1500 - 2900
TiC / WC	koyu gri	1400
TaC	soluk sarı – kahve	1800
SiC	Siyah	3500
Ti (C,N)	kırmızı - sarı – mor	2700
(Ti, Al)N	sarı - koyu mavi	2400 - 2900

2.1.2. Üç Bileşenli Kaplamaların Renkleri

Reaktif PVD işleminde atmosfere dahil olan oksijen veya hidrokarbonlar, filmin içeriğinde bir miktar C ve O teşekkülüne sebebiyet verir. Bu suretle oluşan oksi- veya karbonitrürler, iki bileşenli kaplamalarla kıyaslandığında üç bileşenli kaplamalarda az veya çok renk değişimine sebep olurlar. İkinci elementin ilavesi - N içeriğine de bağlı olarak- renkte ani değişimler yaratabilir.

Şekil 2.2.'de N_2 akış hızına bağlı olarak L^* , a^* ve b^* değerlerindeki değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 2.2. N_2 akışının bir fonksiyonu olarak TiN_x (Ti, V) N_x filmlerindeki renk değişimi[2].

2.2. DEKORATİF NİTRÜR KAPLAMALARIN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Yüksek kaliteli metal-nitrür kaplamalarda yüksek ısı ve kimyasal karalılığın yanında düşük elektrik direnci, yüksek mikrosertlik ve üstün optik özellikler elde edilebilmektedir.

Nitrür kaplamaların optik alandaki kullanım yerleri arasında yüksek sıcaklık seçici solar enerji depolayıcıları, seçici geçirgen kaplamalar (ısı aynaları) ve koruyucu dekoratif kaplamalar gösterilebilir.

Nitrürlerin optik özellikleri büyük ölçüde biriktirme prosesine bağlıdır. Filmin bileşimi, safiyeti ve yüzey morfolojisi, optik özellikler üzerinde etkilidir. Optik özellikleri etkileyen diğer faktörler; bias voltajı, gaz kısmi basıncı, biriktirme sıcaklığı ve biriktirme hızıdır.

Optik özellikleri etkileyen diğer bir faktörün de oksidasyon olduğu düşünülürse ZrN için daha fazla sorunla karşılaşılması beklenmelidir. Zira oluşacak zirkonyum oksit nitrür filmlerin non-metalik özellik göstermesinden dolayı filmlerin optik seçiciliklerinde düşme olacaktır. Oksidasyon problemlerini engellemek için çok iyi kontrol edilmiş ortamlarda, gayet ince taneli ve yoğun yapılar biriktirilmelidir[3].

2.3. KAPLAMA-TABAN MALZEMESİ SİSTEMİNDE KOROZYON

İnce film kaplamalar ile ilgili yapılan ilk çalışmalarda, biriktirilen kaplamaların iyi korozyon direnci vermemesinden dolayı saldırgan ortamlarda çok dikkatli kullanılması gerekliliği savunuluyordu. Ancak teknolojik gelişmeler ile birlikte oluşturulan yeni uygulama alanlarında bu tür kaplamaların saldırgan ortamlarda da kullanımı gereği ortaya çıktı. Biriktirme parametrelerinin kontrolü ile kaplamaların performanslarında gelişmeler gözlemlendi[4].

2.3.1. Kaplanmış Parçalarda Korozyon

Kaplama malzemesine elektrokimyasal açıdan bakıldığında kendi başına asil özellik gösterdiği görülür. Ancak kaplanmış malzemeler, içinde bulundukları ortamın etkisi ile az veya çok korozyona uğrarlar[2]

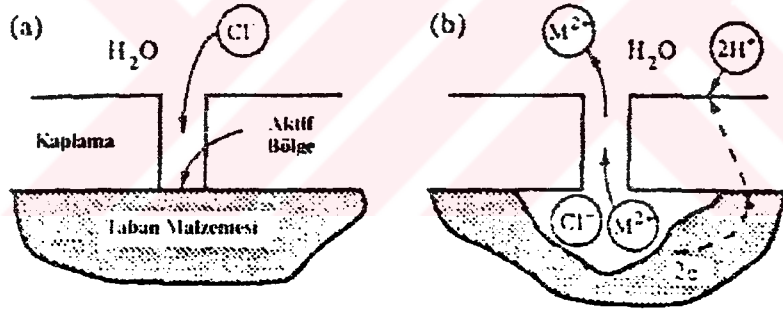
Sert seramik film kaplamalar zayıf asidik ve bazik çözeltilere karşı kimyasal direnç gösterdikleri halde bazı kuvvetli asidik ve alkali çözeltilere karşı aynı direnci gösteremezler.

Çelik gibi bir malzeme, sert nitrür bir kaplama ile kaplandıktan sonra zayıf asidik, bazik ve hatta nötral ortamlarda dahi korozyondan kısmi olarak korunabilmektedir[5].

Tipik bir PVD-nitrür kaplama genellikle birkaç mikrometre kalınlığında ince bir kaplamadır. Bakıldığında parlak ve üniform bir yapı sergilese de bünyesinde birçok kusur (birbirinden bağımsız poroziteler, iğne delikleri, dropletler, üretim ve/veya kullanım sırasında oluşmuş kavite ve çatlaklar, iç gerilmeler sonucu oluşmuş çatlaklar, vb.[4,5]) içerir ve bu kusurlar genelde tüm kaplama boyunca devam ederler.

Üretim prosesi sırasında oluşan kusurların (özellikle iğne deliklerinin) oluşmasını engellemek neredeyse imkansızdır çünkü kaplamanın gelişimi üniform olmayan bir davranış sonucu başlar ve öylece devam eder. Çekirdeklenme safhasının hemen ardından gelen büyüme devresi, birbirinden bağımsız adacıkların büyümesi şeklinde devam eder. Bu adacıklar daha sonra aralarında boşluklar bırakarak birleşirler. Yapı genelde kolonsaldır[4]. Bu yüzden kaplama çelik ve pirinç gibi kendisinden daha az asil bir malzeme üzerine kaplandığında kaplamanın gözenekleri ve galvanik korozyon etkisi ile taban malzemesi korozyona uğrar[2].

Şekil 2.3.'de temel olarak korozyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.3.a)Taban malzemesindeki aktif alanın korozyona maruz kalması
b)Mekanizma klor iyonları tarafından teşvik edilmektedir[4].

Korozyon mekanizmasının temeli bilindiği gibi iki malzeme arasındaki elektrokimyasal farka dayanır ve taban malzemesinin asil özelliği azaldıkça korozyon hızlanır[4].

Taban malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılan paslanmaz çelikler her ne kadar iyi birer taban malzemesi iseler de yine de birçok nitrür kaplamadan daha az asildirler. Bu durum sıçratma ile temizleme işlemi (sputter cleaning) sırasında

paslanmaz çeliğin yüzeyindeki koruyucu oksidin giderilmesi ile daha da kötüleşir[4].

Sert seramik kaplama malzemelerinin korozyondan koruyucu özellikleri geliştirildiğinde, korozyon direncinin önemli olduğu uygulamalarda bu tür kaplamaların kullanımı yaygınlaşacaktır[5].

2.3.2. Korozyon Açısından Kaplama-Arayüzey-Taban Malzemesi Sistemi

İnce film kaplı malzemelerde, sistemin korozyon davranışını belirleyen üç değişik bölge mevcuttur. Bunlar:

- i) Kaplama
- ii) Kaplama - taban malzemesi arayüzeyi ve
- iii) Taban malzemesidir[5].

2.3.2.1. Kaplama

Kaplamanın yüzey özellikleri, kimyasal bileşimi ve kaplamada bulunan fiziksel kusurlar, kaplama-taban malzemesi sisteminin korozyon davranışını tayin eder. Termodinamik açıdan nitrür kaplamalar sulu ortamlarda kararlı olmadıkları halde yüzeyde bir pasif film oluşturarak zayıf asidik, bazik ve nötral ortamlarda yüksek korozyon direnci gösterebilirler.

PVD teknikleri ile oluşturulan nitrür kaplamalar gözenekli yapıya sahiptirler. Uygulanan biriktirme sıcaklığı, eşeksenli tane yapısının oluşmasına izin vermez. Oluşan yapı genellikle iğnesel ve kolonsaldır. Eşeksenli, düşük porozite içeren veya hiç porozite içermeyen bir yapı ancak kaplama malzemesinin ergime noktasına yakın sıcaklıklarda biriktirilmesi ile elde edilebilir. Bu sıcaklıklar da çok yüksek seviyelerdedir[5].

Kaplamalarda eşeksenli yapıyı teşvik ederek porozite miktarının azaltılmasının iki yöntemi uygun element ilavesi ((Ti,Al)N kaplamalarda Al ilavesi) ve amorf kaplamalar (ZrBN gibi) üretimidir[5].

Kaplama kalınlığının artırılması ve çok katlı kaplama uygulamaları, gözeneklerin tüm kaplama boyunca ilerleme olanaklarını azaltmaktadır.

Malzemeye uygulanacak ısıtıl işlem uygulamaları da gözenekliliği azaltmaksızın arayüzeyi modifiye ederek sistemin korozyon direncini artırmaktadır[5]. Ürgen ve Çakır[6], TiN ve CrN kaplamalar üzerinde yaptıkları çalışmalarda tavlama sıcaklığının artırılmasıyla kaplamada bulunan gözeneklerin boyutlarının incelendiğini ve miktarlarının arttığını belirlemişlerdir.

Kaplama pürüzlülüğünün artışı, makro kusurları artıracığından, kaplama sertliğinin artışı ise artan içgerilmeler sebebiyle çatlak oluşum riskini artıracığından korozyon direnci üzerinde negatif etki gösterirler[5].

2.3.2.2. Kaplama-Taban Malzemesi Arayüzeyi

Nitrür esaslı PVD kaplamaların gözenekli yapısı düşünüldüğünde, kaplama-taban malzemesi arayüzeyi anahtar rolü oynamaktadır. Uygulanacak ısıtıl işlem sonucunda kaplama malzemesinin metalik bileşenlerinin taban malzemesine difüzyonu ile bu bölgedeki koruyucu özellikler artırılabilir.

Kaplama-taban malzemesi arasındaki yapışma seviyesi de, sistemin korozyon direnci üzerinde etkilidir. Zayıf yapışma gösteren kaplamanın taban malzemesinden ayrılması sonucu ortaya çıkacak taban malzemesi yüzeyi korozyona uğrayacaktır.

Arayüzeye uygulanacak bir arakatman (Ni-P gibi) korozyona dirençli yeni bir arayüzey oluşturacağı için korozyon direncini artırmada başarılı olabilir[4,5].

2.3.2.3. Taban Malzemesi

Taban malzemesi, kaplamanın uygulandığı kütledir. Kaplama-taban malzemesi sisteminin içinde bulunduğu ortamdaki korozyon davranışını, kaplamanın gözenekliliği sebebiyle taban malzemesinin açığa çıkan bölgesinde gelişen korozyonun tayin ettiği düşünülürse, taban malzemesi, ortama karşı korozyon direnci olan bir malzeme olarak seçilmelidir. Ancak gözenekli olmayan, sert ve mekanik etmenlerin korozyonu teşvik ettiği ortamlara dirençli kaplamaların geliştirilmesiyle daha az maliyet içeren taban malzemeleri de kullanılabilecektir[5].

2.3.3. Kaplama-Taban Malzemesi Sisteminin Korozyon Davranışı İle İlgili Genel Sonuçlar

i) Kaplama-taban malzemesi sisteminin korozyon direncini belirleyen en büyük etken, tüm kaplama boyunca ilerleyen porizetelerdir. Porozitelerin engellenmesi için biriktirme parametrelerinin kontrolü ile daha yoğun kaplama yapısı elde edilebilir [2,4,5].

ii) Çok katlı kaplamalar, kalın kaplamalar, amorf kaplamalar, daha asil ve yüzey özellikleri iyileştirilmiş taban malzemeleri, korozyon direncini artırıcı yönde etki yaparlar[2,4,5].

iii) Kaplama-taban malzemesi ara yüzeyini modifiye etmesi açısından ısıl işlemin de korozyon direncini artırıcı özelliği mevcuttur[6].

iv) Kaplama-taban malzemesi arayüzeyine uygulanacak ara katmanlar ve arayüzeyin alaşımlandırılması, korozyon direncini artırmaktadır[2,4,5].

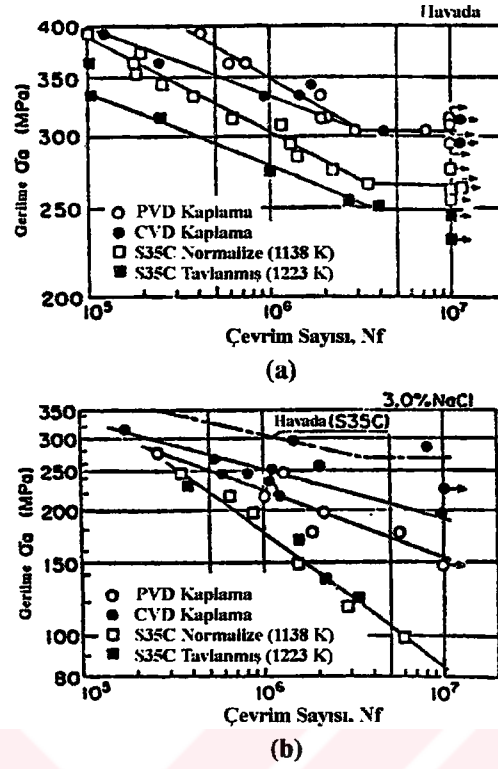
v) Taban malzemesinin, korozyon dayanımı yüksek malzemelerden seçilmesi ve kromatlama gibi değişim kaplamaların uygulanması, korozyon direncini artırıcı yönde etki yapmaktadır[5].

2.3.4. İnce Film Kaplı Malzemelerde Korozyonlu Yorulma

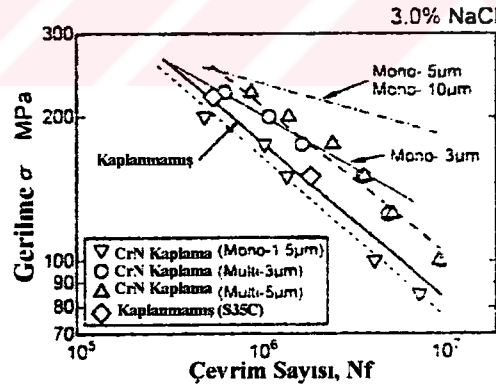
Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleri ile üretilen ince sert film kaplamaların bugüne değin aşınma, erozyon, kavitasyon ve korozyon özelliklerini belirlemeye yönelik olarak birçok çalışmanın yapılmış olmasına rağmen, korozyonlu yorulma özelliklerini belirleyici çok fazla çalışma bulunmamaktadır[7]

Biriktirme işlemi sırasında kaplamada oluşan porozite ve boşlukların mümkün olduğunca azaltılması kaplı malzemelerin korozyon ve korozyonlu yorulma dirençlerini artıracaktır[8].

Shiozawa ve arkadaşlarının[7,8] TiN ve CrN kaplı çelik numuneler üzerinde yaptıkları deneylerde mümkün olduğunca porozitesi az[7] ve taban malzemesine iyi yapışma gösteren kaplamalarda yorulma dayanımının, kaplamasız numuneden daha iyi olduğu gözlenmiştir.(Şekil 2.4 ve şekil 2.5)



Şekil 2.4. a) TiN kaplı çelik numunenin havada S-N eğrileri b) TiN kaplı çelik numunenin %3 NaCl çözeltisi içindeki S-N eğrileri[7].



Şekil 2.5. CrN kaplı çelik numunenin % 3 NaCl çözeltisindeki S-N eğrileri[8].

İnce film kaplı malzemelerin kaplanmamış malzemelere oranla yorulma dayanımlarındaki artış şu şekilde açıklanabilir:

- i) Yorulma esnasında çatlak başlangıcı, kaplama nedeni ile gecikmektedir.

ii) Kaplama-taban malzeme arasındaki yapışmanın iyi olması, yorulma dayanımını artırıcı etki yapmaktadır[7].

iii) Korozyonlu yorulma direnci, kaplamanın korozyon direnci ile de ilgilidir[7].

iv) Kaplamadaki küçük kusurların azaltılması, korozyon ve korozyonlu yorulma dayanımını artırıcı etki yapmaktadır[8].

Yapılan incelemelerde, kaplamanın, çatlağın ilerleme hızını yavaşlatmadığı ancak çatlak oluşumunu geciktirdiği gözlenmiştir. Çatlak başlangıcının gecikmesi ise ince film kaplamanın yüzeye yakın yerlerdeki dislokasyon hareketlerini engellemesinden kaynaklanmaktadır[7].



BÖLÜM 3

ZİRKONYUM NİTRÜR KAPLAMALAR

3.1. ZİRKONYUM NİTRÜR KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİNE GENEL BİR BAKIŞ

Bugüne kadar titanyum nitrür kaplamaların kalite ve performansını geliştirici çalışmaların üzerinde yoğunlaşmışken, zirkonyum nitrür gibi alternatif kaplamalara daha az ilgi gösterilmiştir.

Zirkonyum nitrür (ZrN), yüksek sertliğe (2300-2600 HV), yüksek ergime noktasına (2980 °C) ve yüksek ısı ve kimyasal kararlılığa sahip bir malzemedir[9].

ZrN kaplamalar, çeşitli kesme uygulamaları için alternatif kaplamalar sınıfına girmektedir. ZrN kaplamaların kesme performanslarını yüksek kılan özellikler, kaplamaların kolonsal yapıdan uzak eş eksenli tane yapısına daha yatkın olmalarıdır. ZrN kaplamalarda kristallografik yönelme -uygulanan bias voltajına da bağlı olarak- $\langle 111 \rangle$ yönündedir[10] ve kaplama içi gerilmeler basma gerilmeleri şeklindedir[11]. Film yapısındaki ince kolonsal yapılar ancak TEM ile gözlenebilmektedir. Kolonlar çok ince ve birbirlerine çok yakındırlar[10].

ZrN ve TiN kaplamaların her ikisi de altın sarısı renge sahip iseler de ZrN'nin optik özellikleri TiN'e göre daha üstündür[12].

ZrN, TiN'den daha sert olduğu için iyi bir çizme direnci göstermektedir. Yapışmanın iyileştirilmesi ise arakatmanların biriktirilmesi ile sağlanabilmektedir [12].

Pirince yakın açık altın sarısı rengi sayesinde ZrN kaplamalar, dekoratif amaçlı alanlarda da kullanım olanağı bulmaktadırlar[12].

3.2. ZİRKONYUM NİTRÜR KAPLAMALARIN RENK ÖZELLİKLERİ

ZrN kaplamalar, açık altın sarısı rengindedir. ZrN'nin rengi TiN'in rengi ile kıyaslandığında daha parlak, daha güzel ve çekici bir görünüm sergilemektedir.

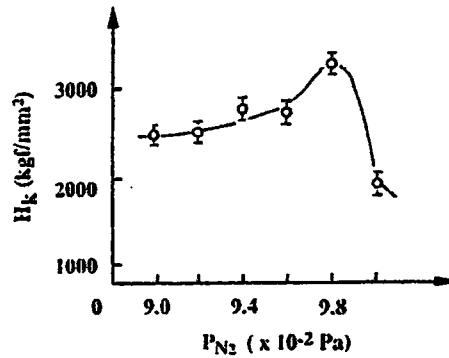
Biriktirme işlemi sırasında artan N_2 kısmi basıncı ile renk bir miktar koyulaşma gösterir. TiN kaplamaların aksine N_2 kısmi basınçlarındaki büyük değişiklikler dahi, ZrN'nin rengini çok fazla etkilemez. Oysa ki TiN kaplamalar söz konusu olduğunda, N_2 kısmi basıncı TiN'in rengi üzerinde büyük etkiye sahiptir. TiN'in rengi, artan N_2 kısmi basıncı ile sarıdan koyu mor renge doğru kayabilmektedir [9].

IVB grubu nitrürlerde, nitrürlerin renkleri bileşime, stokiometriye ve latis parametrelerine bağlıdır. ZrN'nin ve TiN'in optik özelliklerindeki fark bu malzemelerin içindeki azot çözünürlüğü ile ilgilidir. Stokiometrik ZrN içinde azot çözünürlüğü %47.2, TiN içindeki azot çözünürlüğü ise %37.5 seviyelerindedir[9].

3.3. ZİRKONYUM NİTRÜR KAPLAMALARDA SERTLİK

Li ve arkadaşları[9], yaptıkları çalışmalarda, sıçratma tekniği ile M2 yüksek hız takım çeliği üzerine kaplanmış $1\ \mu\text{m}$ kalınlığındaki ZrN kaplamaların sertliğinin azot kısmi basıncına bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Aynı bağımlılık TiN kaplamalar için de geçerlidir.

Şekil 3.1.'de ZrN kaplamaların sertliğinin PN_2 azot kısmi basıncı ile değişimi verilmiştir.



Şekil 3.1 ZrN'nin sertliğinin azot kısmi basıncı ile değişimi[9].

Şekil 3.1.'den de görüldüğü gibi PN_2 'deki artış ile ZrN kaplamaların sertliği artmaktadır ancak PN_2 artışı devam ettikçe sertlik ani olarak düşmektedir. Sebebi, N_2 kısmi basıncındaki değişimin neticesinde N_2/Ar oranında, biriktirme hızında ve atomların sıçratma özelliklerinde meydana gelen değişimler olarak belirlenebilir. Çünkü sistemin tüm parametreleri, PN_2 haricinde sabit tutulmuştur[9].

3.4. ZİRKONYUM NİTRÜR KAPLAMALARIN YAPIŞMA ÖZELLİKLERİ

Sert kaplamaların performansı büyük ölçüde kaplama-taban malzemesi arasındaki yapışma seviyesine bağlıdır[9,13].

Kaplamaların taban malzemelerine yapışma davranışını belirleyen en yaygın yöntem çizme testidir[9,13]. Çizme testinin prensibi, 120° konik açılı, $200\ \mu m$ yarıçaplı elmas batıcı ucun, kaplama çatlayıp yüzeyden ayrılincaya dek belirli bir kanal doğrultusunda artan yük ile ilerlemesine dayanır.

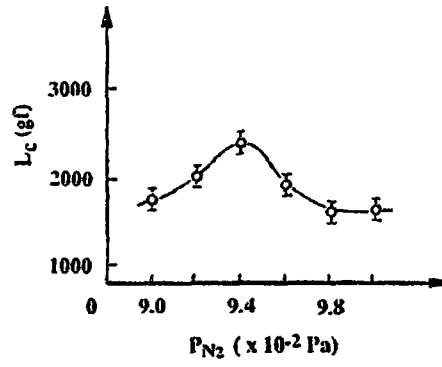
Yüzeye dik olarak uygulanan yük ve yüzeye paralel ve/veya teğetsel doğrultuda oluşan sürtünme kuvveti lgf duyarlılığındaki yarı iletken sensör tarafından algılanır. Kaplamanın taban malzemesine yapışma davranışını belirlemek için çizilen grafikte sırasıyla F_z ve F_y adı verilen dik yük ve teğetsel kuvvet verileri kullanılır.

Oluşturulan grafik Çizme Kuvveti Eğrisi (SF- eğrisi) adını alır[9].

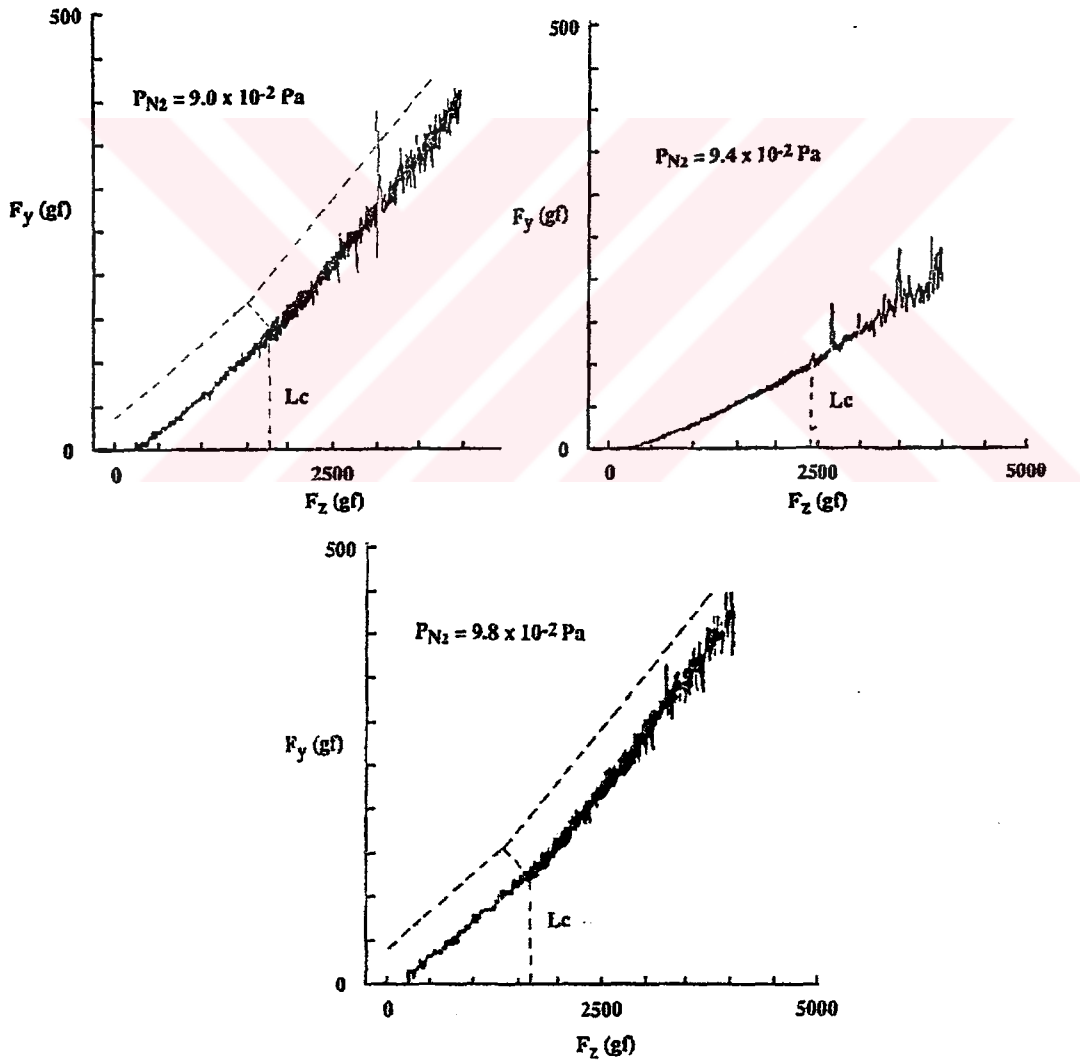
Çizme işlemi sırasında sürtünme faktörü, kaplamada oluşan çatlamaya ve deformasyona bağlı olarak değişim gösterir. F_y teğetsel kuvveti ise SF- eğrisinde kararsız bir değişim sergiler.

F_z dik yükü kritik bir yüke ulaştığında kaplamada çatlak oluşur ve kaplama yüzeyden kopma gösterir. İşte F_z 'nin bu kritik değerine L_c - kritik yük adı verilir ve genel olarak kaplamaların taban malzemelerine yapışma özelliklerini belirten bir gösterge olarak kullanılır[9,13].

Li ve arkadaşlarının[9] yaptığı deneylerde ölçülen L_c değerlerinin PN_2 ile değişimleri Şekil 3.2'de verilmiştir. L_c değerinin maksimum olduğu PN_2 değeri 9.4×10^{-2} Pa'dır. Değişik PN_2 değerleri için oluşturulan SF- eğrileri Şekil 3.3.'te verilmiştir.



Şekil 3.2. Kritik yükün azot kısmi basıncı ile değişimi[9].



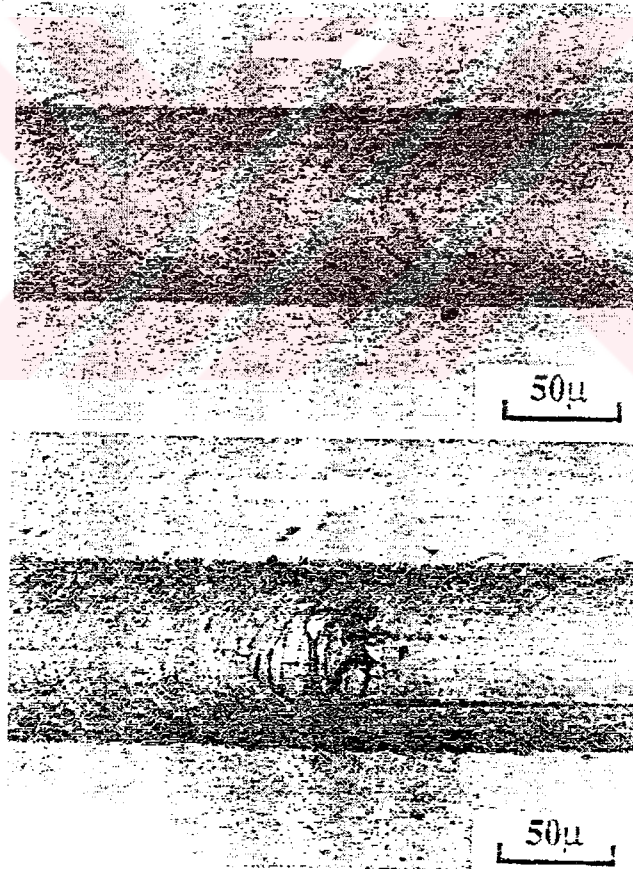
Şekil 3.3. Değişik azot kısmi basınçları için SF- eğrileri[9].

Fy'deki kararsız değişim çizme işleminin başlangıcında düşük seviyededir. Kaplamada herhangi bir çatlama veya kopma yoktur. Fy'nin kararsız değişimindeki düşük seviye ne kadar uzun süreli olursa, kaplama-taban malzemesi arasındaki yapışma o kadar kuvvetli demektir.

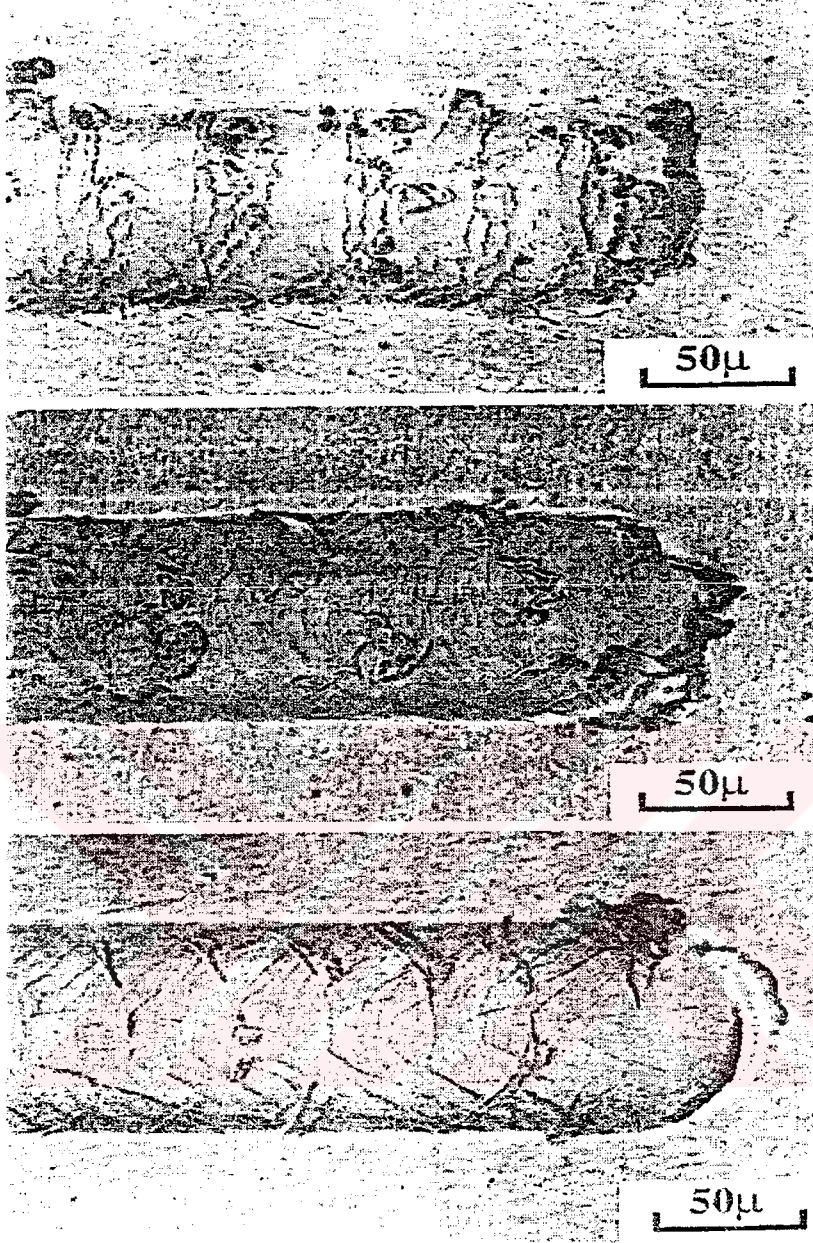
Fz yükündeki artış devam ettikçe Fy'deki kararsızlık şiddetlenir ve bu sayede Lc kritik yükü belirlenmiş olur.

Kaplamanın taban malzemesinden koptuğu yükü vermesi açısından uygun bir yöntem olan çizme testi, ayrıca çizme işlemi süresince oluşan çizik kanallarını da inceleyerek kaplama-taban malzemesi sisteminin genel özelliklerini de (tokluk, gevreklik, yapışma vb.) öğrenmemizi sağlar.

Şekil 3.4'de ZrN/M2 sisteminde kritik yük bölgesindeki çizik kanalları, şekil 3.5'de ise 4000 gf üzeri yüklerdeki çizik kanallarının son kısımları verilmiştir.



Şekil 3.4. Kritik yük noktalarında ZrN kaplamalarda çizik hasarları[9].



Şekil 3.5. 4000 gf üzeri yüklerde ZrN kaplamaların çizik kanallarının son kısımları[9].

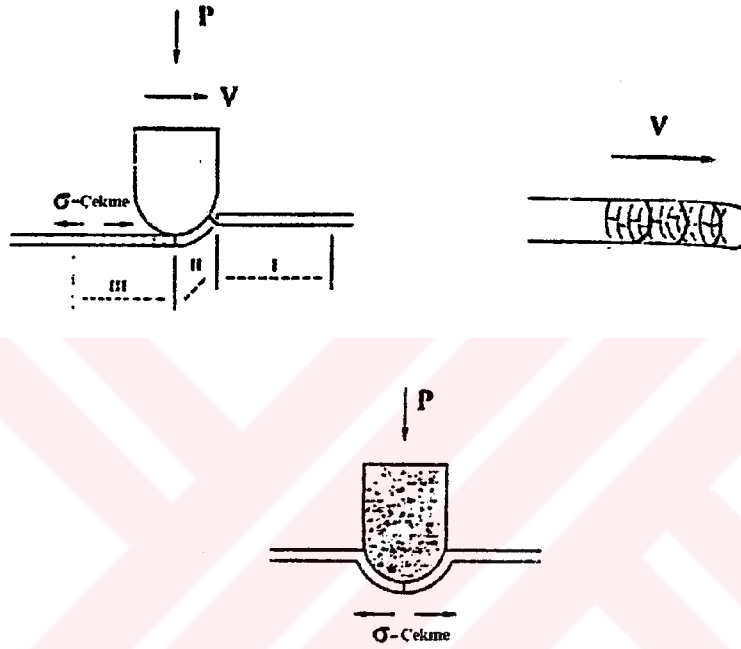
Yukarıdaki mikrograflardan aşağıdaki sonuçlar çıkartılabilir :

i) Kalın çatlaklar ve ince kavisli çatlaklar kanal içinde değişik oryantasyonlarda bulunabilirler. İlk oluşan hasar çizme yönünde, son oluşan hasar ise çizme yönüne ters yönde oluşur.

ii) Çizme yönünde oluşmuş ince çatlaklar kanalların merkezlerinde gözlenir.

iii) ZrN/M2 sistemine has bir özellik olmak üzere, oluşan çatlaklar kanal içinde kalmıştır. Kanal dışına taşmış pek az çatlama ve parçalanma görülmektedir.

Yukarıda belirtilen türdeki çizik hasarlarını tespit etmek üzere, çizme testi sırasında çizici uç altında kalan kaplama bölgesi, oluşan gerilmeler bakımından üçe ayrılır. Bu durum, Şekil 3.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Çizme testi sırasında kaplama hasar modunun şematik gösterimi[9].

I. bölge, basma gerilmesinin etkin olduğu alan, II. ve III. bölgeler ise çekme gerilmelerinin etkin olduğu alanlardır.

Eğer kaplamanın taban malzemesine yapışması zayıf ve kaplama gevrek ise kaplama I. bölgede parçalanacaktır. ZrN/M2 sisteminde kaplamalar, I. bölgedeki basma yükünü kaldırabilirler zira kaplama-taban malzemesi arasındaki yapışma yüksek seviyededir ve kaplamaların toklukları mükemmeldir.

II. bölgede kaplama, artan yükün etkisiyle oluşan çekme kuvvetiyle çatlar.

III. bölgede çizici ucun altında kalan kaplama, teğetsel sürtünmeden kaynaklanan çekme gerilmesiyle çatlar. Oluşan çatlaklar incedir.

Çizik kanalının ortasında oluşan mikroçatlaklar, dik yükün oluşturduğu kesme gerilmesiyle meydana gelirler. Bu tür çatlaklar, tümüyle mükemmel yapışma ve tokluk gösteren kaplamalarda görülürler.

Genel olarak ZrN/M2 sistemindeki yapışmanın yüksek seviyede olduğu söylenebilir ancak Musil ve arkadaşları[14], yapmış oldukları çalışmalarda katodik ark buharlaştırma yöntemi ile HSS malzemeler üzerine kapladıkları farklı kalınlıklardaki TiN, ZrN ve ZrTiN kaplamalara çizme testini uygulamışlar ve ZrN'nin gevrek bir malzeme olmasından dolayı kaplama kalınlığı arttıkça, kohezif hasar seviyesinin arttığını belirlemişlerdir. ZrN kaplamalar 1.7 μm kalınlıkta 53 N kritik yük değeri verirken, kalınlık 4.7 μm 'a çıktığında kritik yük 36 N değerine düşmektedir. Li ve arkadaşlarının[9] yapmış oldukları deneylerde ZrN kaplamalar 1 μm kalınlığındadır.

3.5 ZİRKONYUM NİTRÜR KAPLAMALARIN KOROZYON ÖZELLİKLERİ

TiN ve ZrN, kimyasal olarak birçok ortamda asil davranış gösterir ve bu suretle elektrokimyasal olarak soy malzemeler sınıfını oluştururlar. Ayrıca bu nitrürler, çelikle karşılaştırıldığında da katodik davranış gösterirler. Bütün bu özellikleri gözönüne alındığında, korozyon ortamlarında kullanılabilecek ideal kaplamalar olarak görülürler[15].

3.5.1. Bileşim ve Kalınlığın Korozyon Davranışına Etkisi

Brown ve arkadaşları[16], yaptıkları deneylerde AISI 304 tipi paslanmaz çelik üzerine kaplanmış 5 ve 10 μm kalınlıklarında TiN ve yine aynı kalınlıklarda ZrN kaplamalardan 0.5 N NaCl çözeltisi içinde ZrN kaplamanın korozyona karşı daha dayanıklı olduğu sonucuna varmışlardır.

Deneylerden elde edilen sonuçlara göre, ZrN kaplamalar, saldırgan ortama maruz kaldıklarında ortam ile reaksiyona girmekte fakat yüzeyde oluşan kararlı pasif film sayesinde koruyucu özellik göstermektedirler. Yüzeydeki kusurlara TiN kadar hassas değildirler[16].

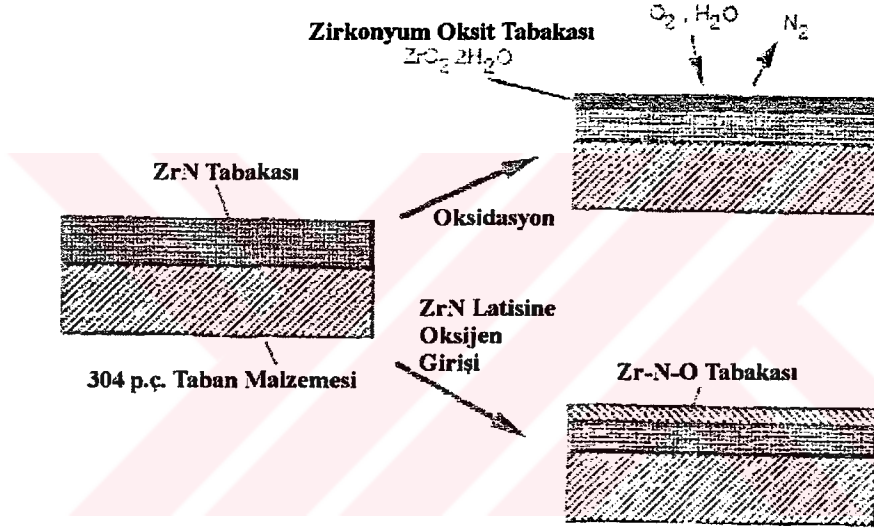
Yüksek kalınlıkta bir TiN kaplama, düşük kalınlıktaki bir TiN kaplamaya göre daha iyi koruma sağlamaktadır. Bu davranışın en büyük sebebi, kaplamanın taban malzemesine iyi yapışma sağlaması ve artan kalınlıkla birlikte kusur yoğunluğunun azalmasıdır[16].

Şunu da unutmamak gerekir ki ZrN'nin oksijen içeriği, rengin önemli olduğu uygulamalarda olumsuz etki yaratabilir. Renk, açık altın sarısı renkten mavimsi renge doğru kayar[16].

Ortamda bulunan oksijen, ZrN'nin içine azot ile yer değiştirerek girer. Kaplama kalınlığı bu durumda değişmez ancak yüzey bileşimi ZrN'den ZrO₂'ye dönüşür. Yani koruyucu katman artık nitrür değil oksittir.

Oksijenin yapıya girdiği diğer mekanizma ise oksijenin ZrN ile reaksiyona girerek yüzeyde Zr-N-O katmanı oluşturmasıdır.

Şekil 3.7'de ZrN yapısının oksijen etkisi ile değişimi görülmektedir.



Şekil 3.7. Kaplama bileşiminin ortam etkisi ile değişimi[16].

Sonuç olarak her iki kaplamanın korozyon özelliklerini belirleyen en önemli unsurlar, ZrN kaplamalar için sistemdeki oksijen içeriği, TiN kaplamalar için ise kaplama kalınlığı ve yapıdaki kusurlardır[16].

3.5.2. Kaplamaların Korozyon Dirençlerini Artırıcı Çalışmalar

Nitrür kaplamaların birçok ortamda kimyasal olarak asil davrandıkları ve elektrokimyasal açıdan göreceli olarak soy malzemeler oldukları ancak bu kaplamaların yapısında bulunan ve iğne deliği olarak adlandırılan kusurların varlığı sebebiyle korozyonun hızlı olarak ilerleme şansı olduğu, sonucunda da kaplamanın

tabakalaşma sonrasında yüzeyden tamamen ayrıldığı daha önce belirtilmişti (Bkz. Bl.3.5 veBl. 2.3.1).

Prensipte iğne deliği adı verilen bu kusurların oluşumunun önlenmesiyle kaplanmış malzemelerin korozyon direnci artacaktır[15].

Bu konuda çalışmalar yapan Erdemir[15], değişik PVD teknikleri ile kapladığı TiN kaplamaların biriktirme prosesine bağlı olarak kaplama morfolojisinin değiştiğini ve kolonsal olmayan yapıdaki kaplamaların en iyi korozyon direncini sağladığını belirlemiştir.

Nishida[15], kaplama işleminin ardından kaplamalara kromik asit muamelesiyle pasifleştirme işlemi uygulamış ve iğne deliklerinin dibinde açığa çıkan paslanmaz çeliği pasifleştirmiştir.

Molarius ve Tavi[15], nitrür film ile taban malzemesinin arasına arakatman biriktirerek iğne deliklerinin menfi etkisini gidermeyi hedeflemişlerdir.

Yukarıda ismi geçen bilimadamlarının yaptıkları çalışmalardan esinlenerek bu konuda bir dizi çalışma yapan Wiiala ve arkadaşları[15], HSS ve paslanmaz çelik üzerine biriktirilen TiN ve ZrN kaplamalar üzerinde, bu kaplamaların korozyon dirençlerini artırıcı yöntemler araştırmışlardır.

Araştırmacılar tarafından yapılan uygulanan yöntemler genel olarak,

- i) Biriktirme sırasında azot akışının değiştirilmesi
- ii) Numunenin rotasyonu
- iii) Ayrı şıçratma işlemleri
- iv) Biriktirme sonrası pasifleştirme ve vakumda tavlama olarak belirtilebilir.

Bu çalışmaların sonucunda elde edilen bulgular aşağıda sıralanmıştır:

i) Azot Akışının Değiştirilmesi: Biriktirme sırasında azot akışındaki değişim, azotça zengin ve azotça fakir bölgelerin oluşmasını, kolonsal yapının oluşumunun engellenmesini sağlamaktadır. Sonucunda, oluşan iğne deliklerinin tüm kaplama boyunca ilerlemesi engellenmiş olur.

ii) Biriktirme Sırasında İlave Sıçratma İşlemi : Biriktirme sırasında uygulanan ilave sıçratma işlemi menfi bir etki yaratmamakla beraber kolonsal yapı oluşumunu ve iğne deliklerinin gelişimini engellemektedir.

iii) Numunenin Rotasyonu: Biriktirme işlemi sırasında numunenin döndürülmesi, kaplamanın üniform olması açısından olumlu etkiler yapmaktadır.

iv) Biriktirme Sonrası Pasivasyon: Paslanmaz çelik üzerine kaplanmış TiN numuneye $\text{HNO}_3\text{-Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi içinde uygulanan pasifleştirme işlemi sonrası, gözeneklerin dibi TiO_2 ile kaplanmaktadır ancak C45 HSS çeliğine uygulanan pasifleştirme işlemi, malzemede şiddetli oyuklanmaya sebep olmaktadır.

v) Vakum Altında Tavlama: Kaplama işlemi sonrası numuneye uygulanan tavlama işlemi, arayüzeyi korozyona dirençli hale getirerek, kaplı malzemenin korozyon direncini artırmaktadır[15].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

AISI 316L implant grade paslanmaz çelik taban malzemesi üzerine Ark PVD yöntemi ile kaplanmış ZrN ve TiN kaplamaların birbirleriyle mukayeseli olarak kalınlıklarının belirlenmesi, sertlik değerlerinin ölçülmesi, taban malzemesine yapışma davranışlarının belirlenmesi, yapılarında içerdikleri fazların tayini, renk değerlerinin tespiti ve korozyona karşı dirençlerinin belirlenmesi amacıyla aşağıda belirtilen deneyler gerçekleştirilmiştir.

- i) Kalınlık ölçüm deneyleri
- ii) Dinamik mikrosertlik deneyleri
- iii) Çizme testi deneyleri
- iv) X-Işınları analizleri
- v) Kolorimetrik ölçümler
- vi) Polarizasyon deneyleri
- vii) Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

4.1. DENEYLERİN YAPILIŞI

4.1.1. Numune Hazırlama

Taban malzemesi olarak, 40 mm çapında ve 3 mm yüksekliğindeki AISI 316L implant grade paslanmaz çelik plaka numune (max %0.03 C, max %2.00 Mn, max %0.03 P, max %0.03 S, max %0.75 Si, %17.00-19.00 Cr, %12.00-14.00 Ni, %2.00-3.00 Mo, max %0.1 N, max %0.5 Cu, kalan Fe [17]) kullanılmıştır.

Kaplama işlemi öncesi numuneler, sıcak alkali banyosunda ultrasonik yöntemle yağdan arındırılmış, deionize suda durulanmış ve propanol-trikloretilen banyosuna daldırılmışlardır.

Numuneler, NRT-12 NOVATECH SIE marka Ark PVD kaplama ünitesinde kaplanmışlardır.

Kaplama parametreleri tablo 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.1 TiN ve ZrN kaplamalar için kaplama parametreleri

	TiN Kaplama	ZrN Kaplama
ISITMA		
ARK ile		
KAPLAMA		
Zaman	40-50 dk. Arasında	
N₂ Basıncı (torr)	5×10^{-3}	6×10^{-3}
Sıcaklık (°C)	300	300
BIAS (V)	200	200
Akım (A)	90	110
Numune Durumu	Çevrimsel	Çevrimsel

4.1.2. Kalınlık Ölçüm Deneyi

Kalınlık ölçüm deneyi (Calotest), EIFELER NORD COATING CALOPREP kalınlık ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Deneyin prensibi, çapı bilinen bir bilyanın, üzerine damlatılmış 1 µm kalınlığında elmas süspansiyon ile birlikte kaplama üzerinde döndürülmesi sonucu kaplamanın aşınması ve oluşan izin iç ve dış çapının matematiksel formülde yerine konması suretiyle kaplama kalınlığının tespitidir.

Ayrıca bilya çapının yanında, bilyanın dönme hızı ve dönme süresi de kontrol edilmektedir.

Kalınlık ölçüm parametreleri tablo 4.2’de verilmektedir.

Tablo 4.2 Kaplamaların kalınlık ölçüm deney parametreleri

Kaplama	TiN	ZrN
Bilya yarıçapı (mm)	10	10
Hız (devir/sn)	30	30
Süre (sn)	30	30

4.1.3. Dinamik Mikrosertlik Deneyi

Kaplamaların sertlik ölçüm deneyleri FISCHER HP 100 X-Y PROG Ultra mikrosertlik cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ultra mikrosertlik cihazının, klasik sertlik ölçme yöntemlerinden farkı, oluşan izin derinliğinin, kaplama kalınlığının 1/10’u ile 1/7’si mertebelerinde kalması ve değer, taban malzemesinin sertliğinden minimum düzeyde etkilenmesidir.

Ölçümlerde Vickers, Berkovich ve Knoop uçları kullanılabilir. Numuneye yükün uygulanması ise her kademedede 0.1 sn beklemek suretiyle 100 kademedede gerçekleştirilmektedir.

Tablo 4.3’de kaplamalara uygulanan deney parametreleri verilmektedir.

Tablo 4.3. Mikrosertlik deney parametreleri

Kaplama	TiN	ZrN
Min. yük (mN)	0.4	0.4
Maks. yük (mN)	24	10
Kademe	100	100
Bekleme süresi (sn)	0.1	0.1
Kullanılan uç	Vickers	Vickers

4.1.4. Çizme Testi

Kaplamaların taban malzemelerine yapışma davranışlarının tayininde kullanılan çizme deneyleri IPA-FRAUNHOFER INSTITUT SCRATCH TESTER cihazı ile yapılmıştır.

Deney, numunenin yatay hareketine bağlı olarak Rockwell C ucunun artan yükle, kaplama yüzeyinde bir çizik oluşturması sonucunda yüzeyde ilk hasarın olduğu Lc_1 kritik yükünün belirlenmesi prensibine dayanır. Artan yüke bağlı olarak kaplama, taban malzemesinden tamamen ayrılır. Kaplamanın taban malzemesinden tamamen ayrıldığı bu yüke Lc_2 kritik yükü adı verilir. Kaplamada ilk oluşan çatlama ve artan yüke bağlı olarak kaplamanın yüzeyden tamamen ayrılması, akustik emisyon sinyalleri olarak gözlenir.

Çizme testi parametreleri tablo 4.4'te verilmektedir.

Tablo 4.4. Çizme testi parametreleri

Kaplama	TiN	ZrN
Maks. yük (N)	100	100
Yüklem hızı (N/dk.)	100	100
Tabla hızı (mm/dk.)	10	10
Çizik uzunluğu (mm)	10	10

Ayrıca numunelere, ince film kaplamaların taban malzemesine yapışma davranışlarını belirlemede çizme testine alternatif bir yöntem olan Rockwell C testi de uygulanmıştır. Uygulanan yük sonucunda kaplamada oluşan hasarın tabiatı, kaplama-taban malzemesi sisteminin yapışma davranışıyla ilgili bilgi vermektedir.

4.1.5. X-Işınları Analizleri

Kaplamaların yapısında bulunan fazları belirlemek amacıyla PHILIPS PW 3710 BASED model düşük açılı XRD cihazı kullanılmıştır. Kaplamaların yapısında bulunan fazların tayininde $\text{CuK}\alpha$ ışıması ve 0.5° gelme açısı kullanılmıştır.

4.1.6. Kolorimetrik Ölçümler

TiN ve ZrN kaplamaların, CIE $L^*a^*b^*$ renk sistemine göre renk değerlerinin belirlenmesinde MINOLTA CM-500i model spektrofotometre renk ölçüm cihazı kullanılmıştır. Numunelerin her birine 10'ar adet ölçüm yapılarak her 5 ölçümün ortalama $L^*a^*b^*$ değerleri tespit edilmiştir.

4.1.7. Polarizasyon Deneyleri

TiN, ZrN kaplamaların ve AISI 316 L imp.grade paslanmaz çelik taban malzemesinin korozyon direncini ölçmek amacı ile numuneler, azotla havası giderilmiş 1 N H_2SO_4 çözeltisi içinde anodik ve katodik polarizasyon deneylerine tabi tutulmuşlardır.

Deneyler bilgisayar kontrollü EG&G M273 potansiyostat yardımı ile yapılmıştır.

Numuneler deney öncesi saf aseton içersinde 5 dk. süreyle ultrasonik temizlemeye tabi tutulmuşlardır. Tarama hızları 100 mV/dk'dır. Ölçülen potansiyel değerleri doymuş kalomel elektroda göre dir.

4.1.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

JEOL 5410 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak TiN ve ZrN kaplamaların polarizasyon deneylerine tabi tutulan ve tutulmayan bölgelerinin mikrografları çekilmiştir. İncelemenin amacı, kaplamalarda, deneyler sonucunda oluşan hasarların boyutu ve tabiatı hakkında bilgi edinmek ve kaplamaları korozyon dirençleri bakımından karşılaştırmaktır.

4.2. DENEY SONUÇLARI

4.2.1. Kalınlık Ölçüm Deneyi

Kalınlık ölçüm deneyi sonucunda numunelerin iki yüzünün farklı kalınlıklarda olduğu görülmüştür.

Tablo 4.5 Kaplama kalınlıkları

Kaplama	TiN		ZrN	
	Ön yüz	Arka yüz	Ön yüz	Arka yüz
Kalınlık(μm)	0.5	1.5	0.9	1.5

4.2.2. Dinamik Mikrosertlik Deneyi

Dinamik mikrosertlik deneylerinde, kaplama kalınlıkları göz önünde bulundurularak deney yükleri uygulanmıştır. TiN kaplama için toplam $1.5 \mu\text{m}$ 'luk kalınlığın $1/10$ 'una batacak 24 mN deney yükü, ZrN kaplama için $0.9 \mu\text{m}$ 'luk kalınlığın $1/10$ 'una batacak 10 mN deney yükü tespit edilmiştir. Deneyde 136° 'lik Vickers ucu kullanılmıştır.

Tablo 4.6 Mikrosertlik deney sonuçları

Kaplama	TiN	ZrN
Sertlik (N/mm^2)	29.084	30.331

4.2.3. Çizme Testi

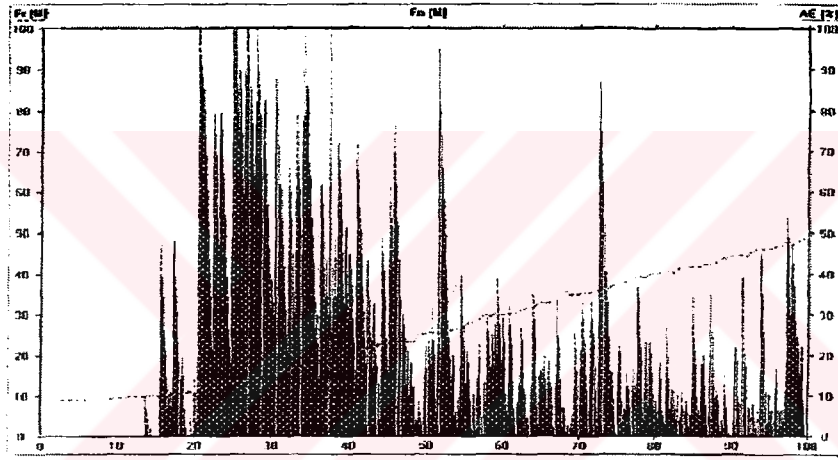
$1.5 \mu\text{m}$ kalınlığında TiN ve ZrN numunelere uygulanan çizme testi sonucunda elde edilen Lc_1 ve Lc_2 değerleri tablo 4.7.'de verilmektedir.

Tablo 4.7, şekil 4.1 ve şekil 4.2 den de anlaşılacağı gibi TiN ve ZrN kaplamaların kritik yük değerleri birbirlerine yakın ve düşük seviyelerdedir. Bu düşük seviyenin başlıca sebebi düşük kaplama kalınlıkları ve düşük taban malzemesi sertliğidir. Optik mikroskopta yapılan çizik kanalları incelenmesinde

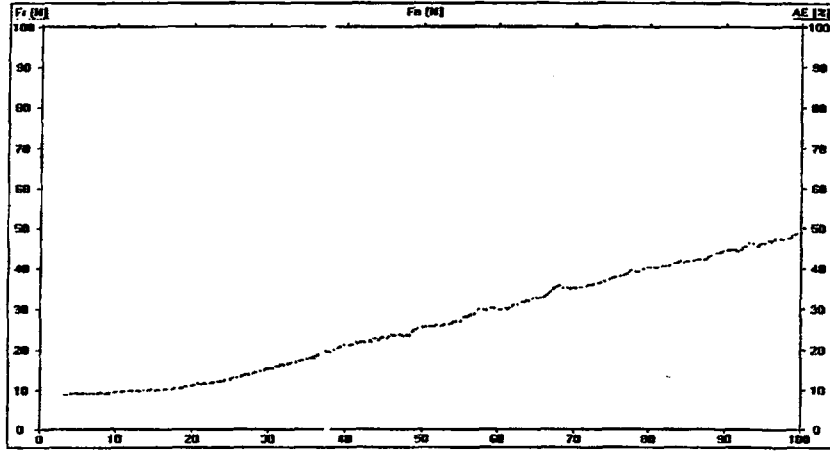
ZrN kaplamada, çizik kanalları dışına taşmış çok sayıda çatlak görülmektedir. TiN kaplamada bu çatlakların sayısı daha az miktardadır. Oluşan bu çatlaklar, kaplama gevrekleştikçe artmaktadır.

Tablo 4.7 Çizme testi sonuçları

Kaplama	TiN	ZrN
Kritik yük L_{c1} (N)	14	17
Kritik yük L_{c2} (N)	20	20

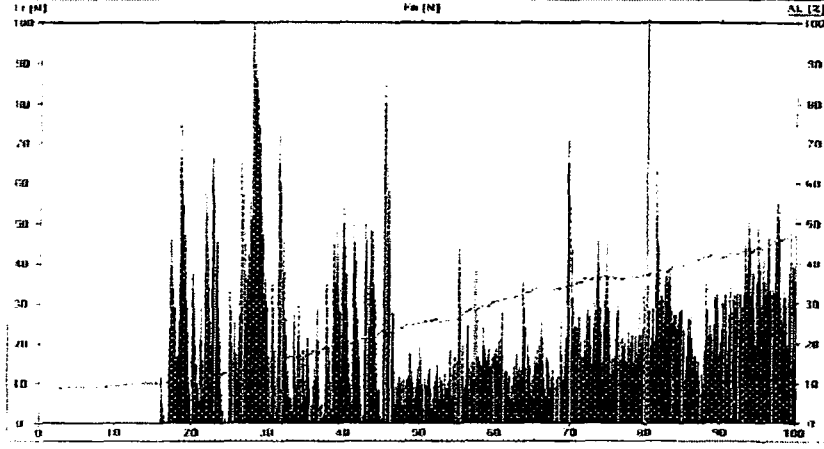


(a)

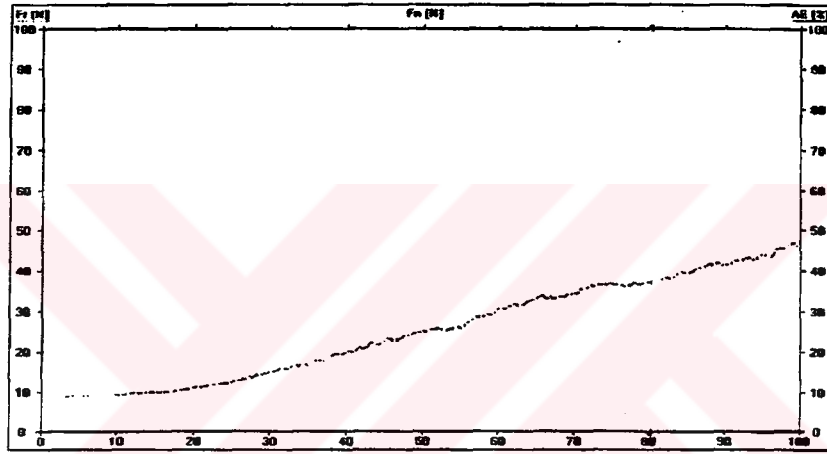


(b)

Şekil 4.1 a)TiN kaplama üzerinde oluşan normal kuvvet-sürtünme kuvveti ve akustik emisyon sinyalleri b)TiN kaplama üzerinde oluşan sürtünme kuvveti



(a)



(b)

Şekil 4.2 a)ZrN kaplama üzerinde oluşan normal kuvvet-sürtünme kuvveti ve akustik emisyon sinyalleri b)ZrN kaplama üzerinde oluşan sürtünme kuvveti

Numunelere uygulanan Rockwell C testi sonucunda kaplamada oluşan izin çevresinde ZrN kaplamada, TiN kaplamaya göre daha fazla çatlama görülmüştür. Bu sonuç, çizme testinin ardından çizik kanallarına yapılan gözlemin sonucu ile de uyum sağlamaktadır.

4.2.4. X-ışınları Analizleri

Yapılan analizler sonucunda elde edilen piklerden ZrN kaplamada sadece ZrN fazının varlığı TiN kaplamada ise sadece TiN (sentetik ozbornit) fazının varlığı

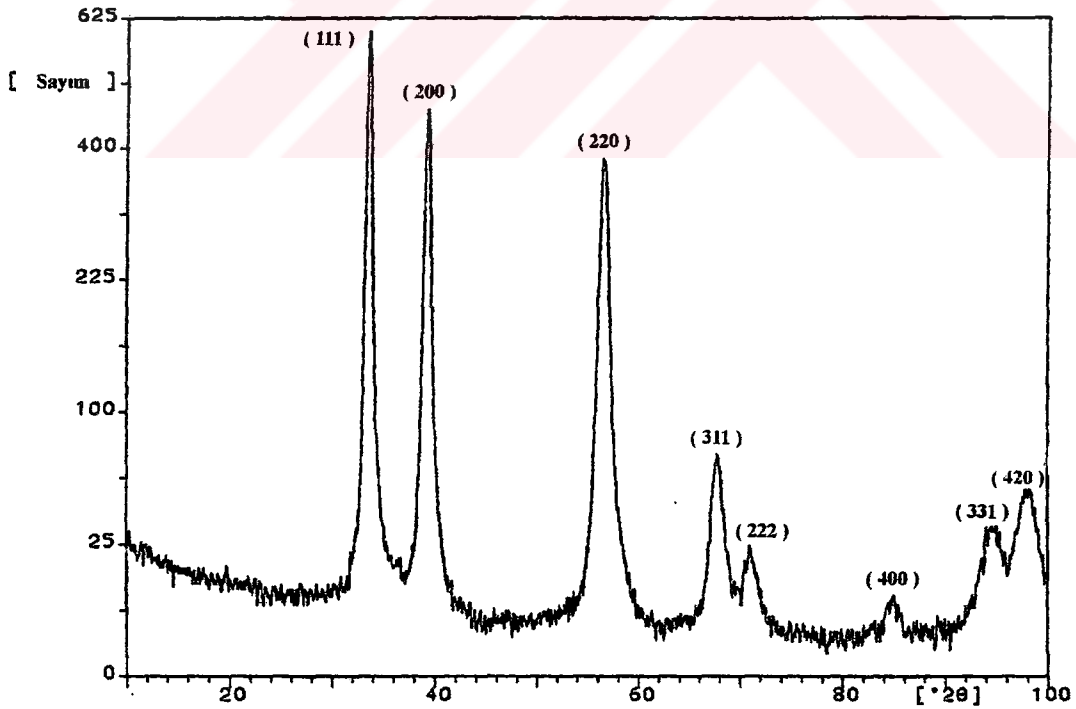
belirlenmiştir. Tablo 4.8.'de numunelerde belirlenen fazların JCPDS kart numaraları ve kristalografik oryantasyonları verilmiştir.

Sentetik ozbornit fazının JCPDS kartında (200) oryantasyonuna karşılık gelen 100 şiddetindeki pik, deneyde incelenen numunede (220) oryantasyonuna karşılık gelmektedir. Buradan da numunede kristalografik olarak (200) düzlemi yerine (220) düzleminde yönelme olduğu anlaşılmaktadır.

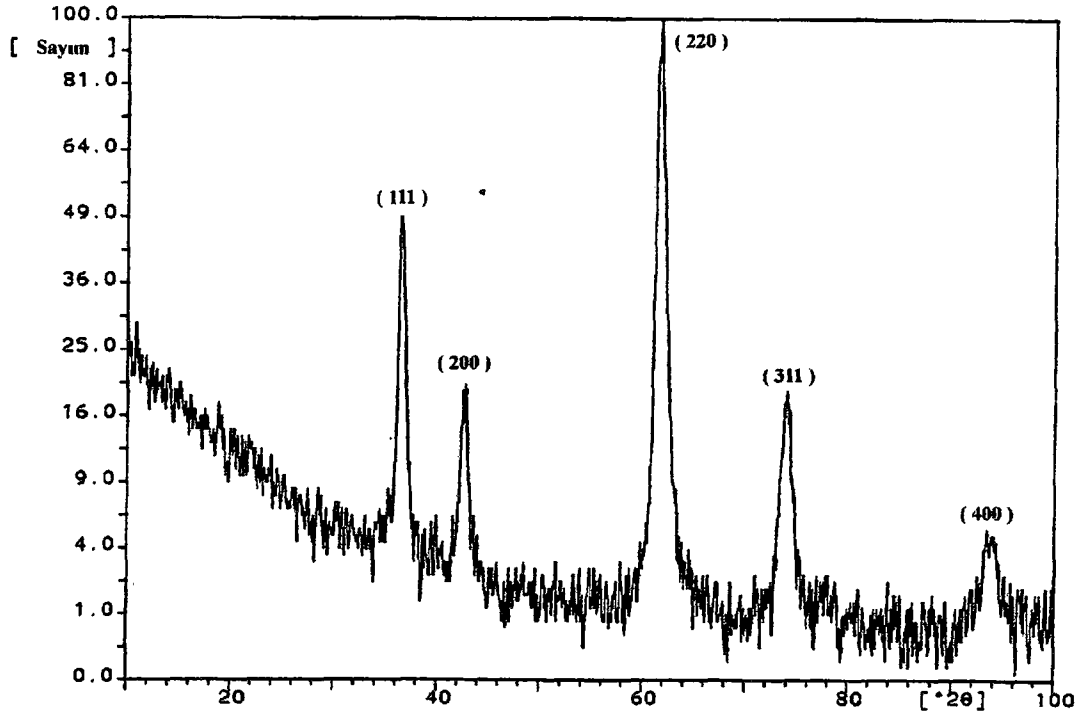
Tablo 4.8. Belirlenen fazların JCPDS kart numaraları ve kristalografik yönelmeleri.

Faz	JCPDS Kart No.su	Kristalografik Oryantasyon
ZrN	35-0753	(111)
TiN (Sentetik Ozbornit)	38-1420	(220)

Şekil 4.3, ZrN kaplamanın X-ışınları paternini, şekil 4.4 ise TiN kaplamanın X-ışınları paternini vermektedir.



Şekil 4.3 ZrN kaplamanın X-ışınları paterni



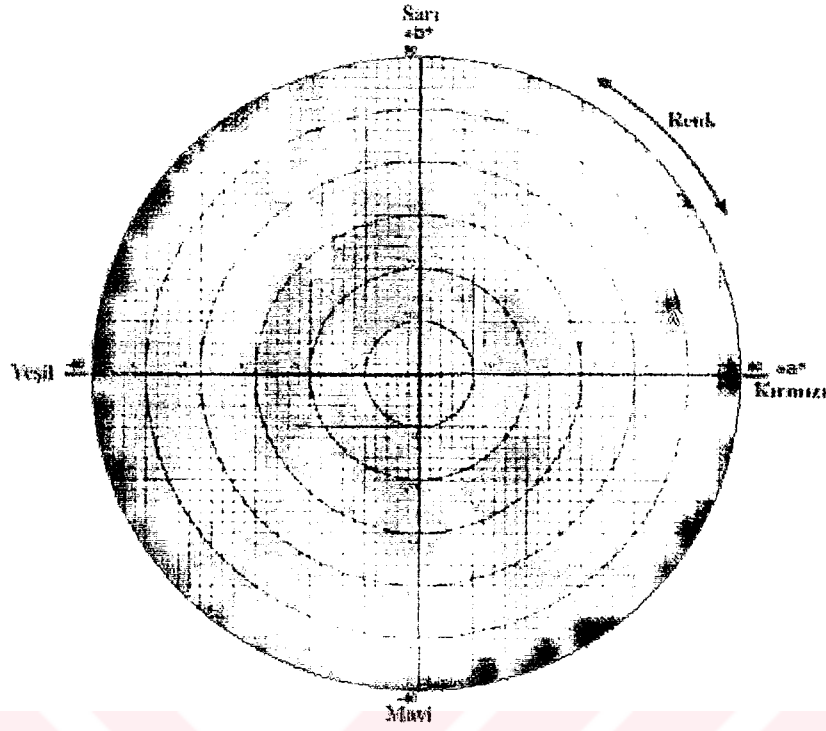
Şekil 4.4 TiN kaplamanın X-ışınları paterni

4.2.5. Kolorimetrik Ölçümler

Kaplamalara yapılan renk ölçümleri sonucunda elde edilen a^* ve b^* değerleri şekil 4.5.'de verilen kromatisite diyagramında işaretlendiğinde, numunelerin görülen renklerine çok yakın renkler tespit edilmiştir. Renk açıklığını belirten L^* değeri ise numunelerin rengi beyaza yaklaştıkça yani açıldıkça daha büyük değerler vermektedir ki bu sonuç doğru bir değerlendirmedir. ZrN'nin rengi TiN'e göre daha parlak ve daha açıktır. Dolayısıyla ZrN kaplamanın L^* değeri, TiN kaplamanın L^* değerinden daha büyüktür (tablo 4.9.).

Tablo 4.9 Kaplamaların L^* , a^* , b^* değerleri

Kaplama	Birinci 5 Ölçümün Ort. Değerleri			İkinci 5 Ölçümün Ort. Değerleri		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
TiN	77.36	0.68	38.51	77.35	0.68	38.50
ZrN	89.12	-3.06	17.87	89.31	-3.10	18.01



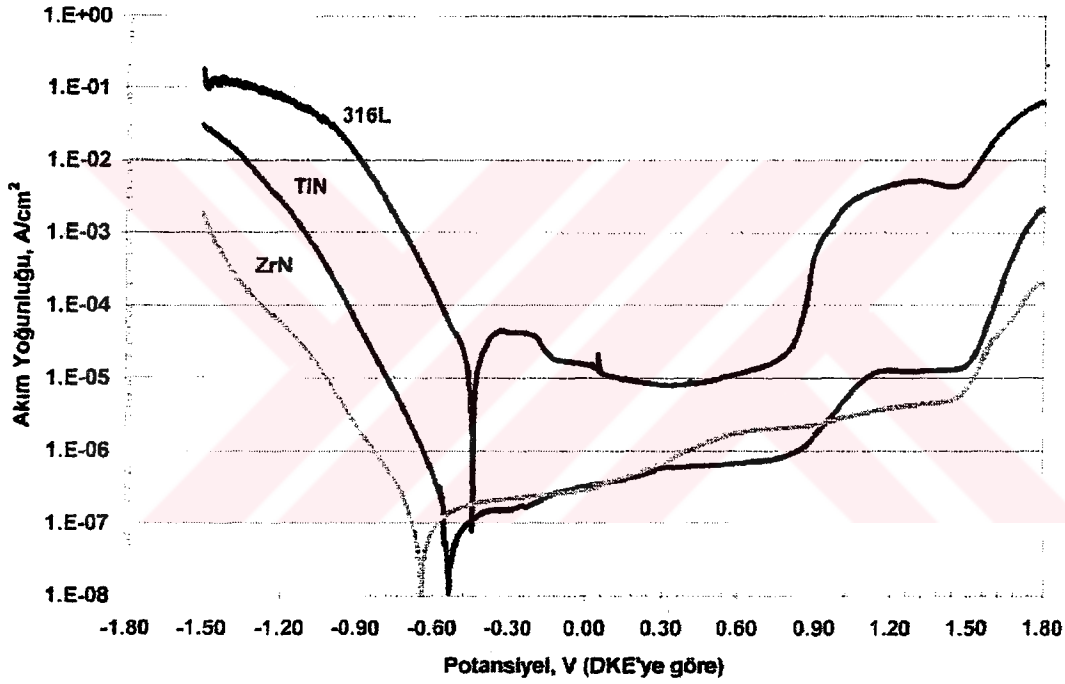
Şekil 4.5 a*b* kromatisite diyagramı[18]

4.2.6. Polarizasyon Deneyleri

1.5 μm kalınlığında TiN kaplı paslanmaz çelik numunenin, 1.5 μm kalınlığında ZrN kaplı paslanmaz çelik numunenin ve kaplamasız paslanmaz çelik numunenin korozyon dirençleri hakkında bilgi edinmek ve numuneleri korozyon dirençleri bakımından birbirleriyle karşılaştırıp fikir sahibi olmak amacıyla 1N H_2SO_4 çözeltisi içinde yapılan polarizasyon deney sonuçları, şekil 4.6 ve tablo 4.10'da verilmektedir.

Tablo 4.10 1 N H₂SO₄ çözeltisi içindeki TiN kaplı 316L paslanmaz çelik numunenin, ZrN kaplı 316L paslanmaz çelik numunenin ve kaplamasız 316L paslanmaz çelik numunenin korozyon potansiyel, akım yoğunluk, polarizasyon direnç ve katodik tafel eğim değerleri.

Numune	E kor (mV)	i kor ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E _p (k Ω/cm^2)	b _k (mV/ondalık)
TiN	-529	48×10^{-3}	439	150
ZrN	-636	40×10^{-3}	770	240
AISI 316L i.g.	-444	17	2.4	150



Şekil 4.6 1 N H₂SO₄ çözeltisi içindeki TiN kaplı 316L paslanmaz çelik numunenin, ZrN kaplı 316L paslanmaz çelik numunenin ve kaplamasız 316L paslanmaz çelik numunenin anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.

Polarizasyon eğrilerinden ve deney sonrası hesaplanan değerlerden, ZrN ve TiN kaplamaların anodik reaksiyonlarının, kaplamasız paslanmaz çelik numuneye göre daha düşük akımlarda yani daha yavaş geliştiği görülmektedir. Ayrıca paslanmaz çeliğin polarizasyon eğrisinde görülen aktif - pasif geçişi, kaplamaların polarizasyon eğrilerinde görülmemektedir. Buradan da, kaplamaların çözelti içinde

pasif davranış gösterdiği anlaşılabılır. TiN kaplama ve kaplamasız paslanmaz çelik numunede yaklaşık 900 mV potansiyel değerinde görülen pasif - transpasif geçişi, ZrN kaplamada görülmemektedir. 1500 mV dolaylarındaki potansiyel değerlerindeki akım yoğunluklarında artış, suyun parçalanması sonucunda meydana gelmektedir. ZrN kaplamada, diğer numunelerde görülen pasif-transpasif geçişinin görülmemesi, ZrN kaplamanın yüzeyinde oluşan pasif filmin diğerlerine göre daha kararlı olduğunu ve kolay parçalanmadığını göstermektedir.

Yapılan araştırmalarda da belirlendiği şekilde, ZrN kaplamanın maruz kaldığı saldırgan ortamda bulunan oksijenin kaplama yapısına gerek azot ile yer değiştirerek gerekse de ZrN ile reaksiyona girerek nüfuz etmesiyle oluşan oksit veya oksit-nitrür yapısındaki kararlı pasif film sayesinde ZrN, TiN'e göre daha iyi pasivasyon özelliği ve korozyon direnci göstermektedir[16].

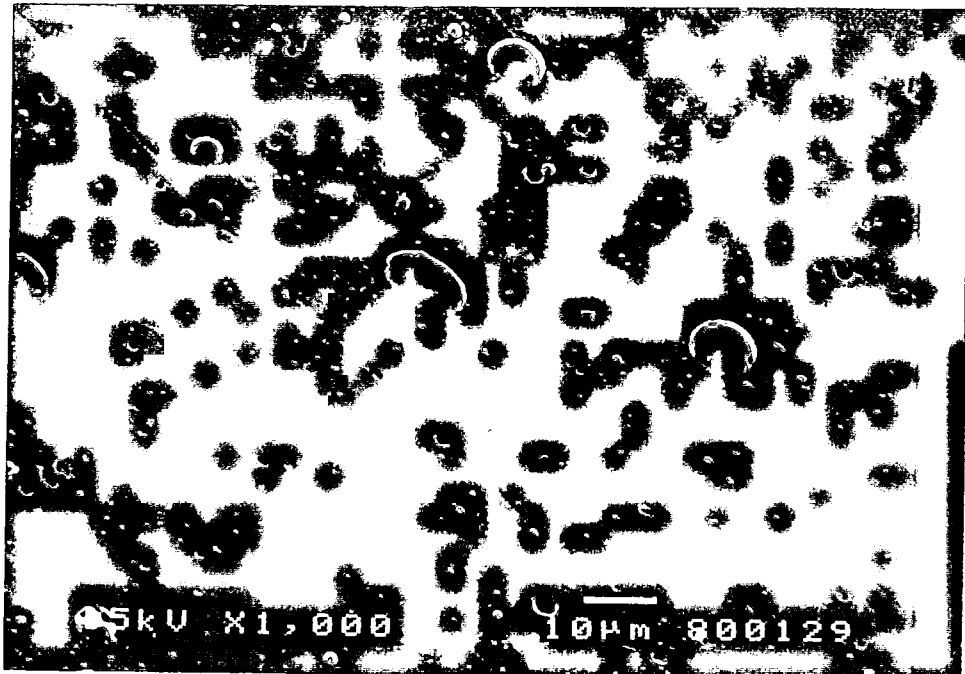
ZrN kaplama için -636 mV (DKE) olarak hesaplanan korozyon potansiyel değeri muhtemelen ZrN bileşiğinin korozyon potansiyel değerini değil, ZrN kaplamanın altında bulunan Zr katmanının korozyon potansiyel değeridir. Zira Cr-Zr alaşımlarının korozyon davranışları üzerine yapılan araştırmalarda [19] 6M HCl çözeltisi içinde saf Zr'nin korozyon potansiyeli -640 mV (DKE) olarak bulunmuştur.

TiN kaplama ve kaplamasız paslanmaz çelik numunenin pasif - transpasif geçiş potansiyellerindeki yakınlık muhtemelen TiN kaplamanın gözenekliliği sonucu kaplama - taban malzemesi sisteminde korozyon mekanizmasını taban malzemesinin kontrol etmesinden kaynaklanmaktadır.

Numunelerin polarizasyon direnç (R_p) ve katodik tafel eğimi (b_k) değerlerine bakıldığında, çözünmeye en dirençli malzeme olarak ZrN kaplama görünmektedir. Katodik tafel eğimlerine göre, katodik reaksiyon yani hidrojen gazı çıkışı, ZrN yüzeyinden diğer numunelere göre daha yüksek potansiyel ihtiyacı ile yani daha zor gerçekleşmektedir.

4.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

TiN ve ZrN kaplamaların polarizasyon deneyine tabi tutulan ve tutulmayan bölgelerinden elde edilen mikrograflar, şekil 4.7 ve şekil 4.8'de verilmektedir.



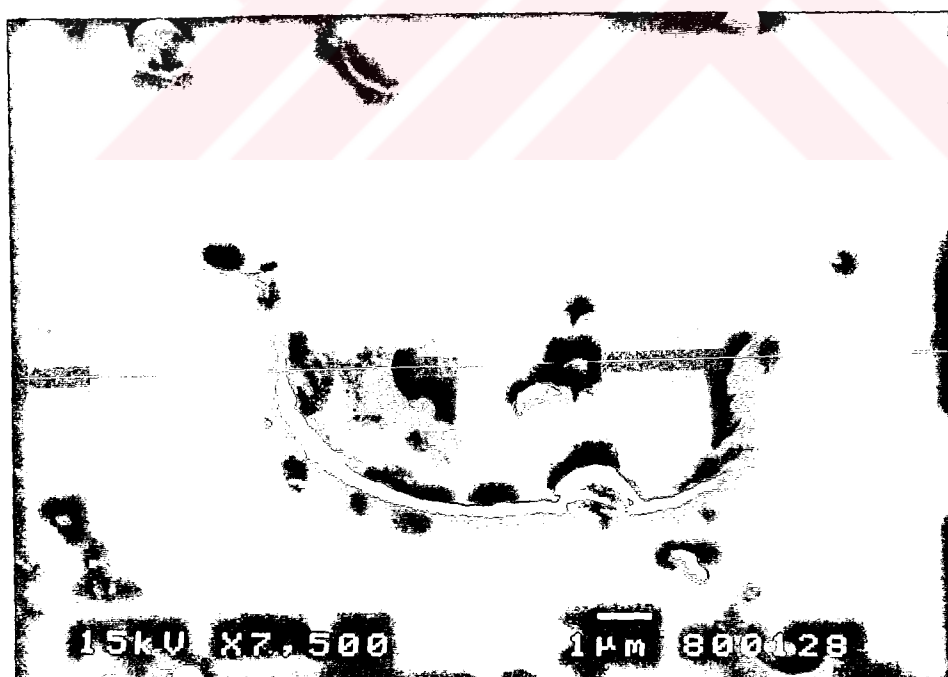
(a)



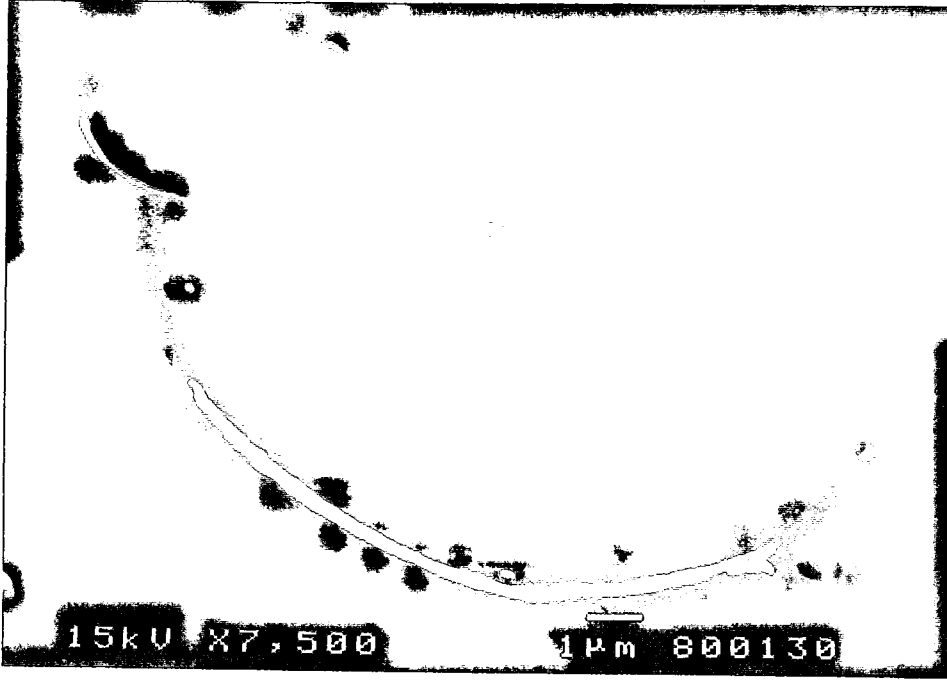
(b)



(c)

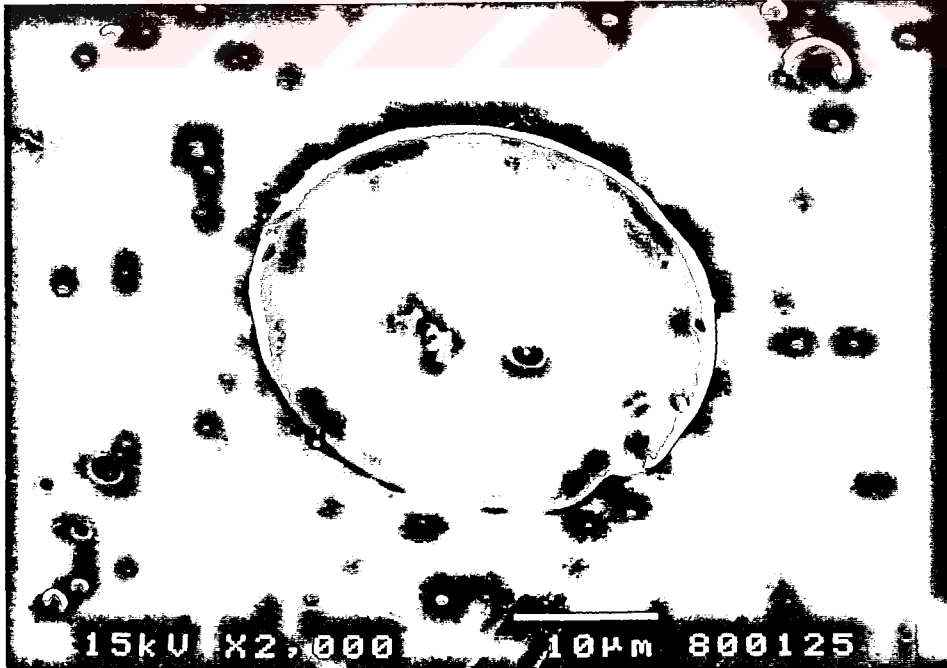


(d)



(e)

Şekil 4.7. TiN kaplamanın SEM mikrografları a) pol.deneyi yapılmayan yüzey b) pol. deneyi sonucu oluşmuş krater c) pol. deneyi sonucu parçalanarak çözünmüş droplet d) pol. deneyi sonucu parçalanarak çözünmüş droplet e) pol. deneyi sonucu parçalanarak çözünmüş droplet.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4.8 ZrN kaplamanın SEM mikrografları a) pol. deneyi yapılmayan yüzey b) pol. deneyi sonrası yüzey görüntüsü c) pol. deneyi sonrası yüzey görüntüsü d) pol.deneyi sonrası yüzeyden kopmuş droplet e) pol.deneyi sonrası parçalanarak çözünmüş droplet.

- Mikrograflardan da görüleceği gibi TiN kaplamanın yüzeyinde polarizasyon deneyi sonrası büyük çözünmeler meydana gelmiştir (şekil 4.7. b). Aynı büyüklükte bir çözünme ZrN kaplama yüzeyinde görülmemektedir. TiN kaplamanın yüzeyinde bulunan dropletler polarizasyon deneyi sonrasında parçalanarak çözünmüşlerdir (şekil 4.7. c, 4.7. d, 4.7. e). Aynı biçimde parçalanarak çözünmüş dropletler ZrN yüzeyinde görülse de (şekil 4.8. e), TiN kaplama yüzeyindeki kadar büyük ve çok sayıda değildirler. Polarizasyon deneyi sonrası ZrN kaplama yüzeyinde TiN kaplamaya oranla daha az korozyon hasarı görölmektedir. Polarizasyon deneyi sonrası her iki yüzeyde de dropletlerin dökölmesi sonucu oluşmuş boşluklar görölmektedir.

Elde edilen mikrograflar genel olarak değeriendirildiğinde TiN kaplamada korozyonun ZrN kaplamaya oranla daha şiddetli gerçekteştiği ve daha fazla çözünme olduğu söylenebilir.



SONUÇLAR VE İRDELEMELER

1) Dinamik mikrosertlik deneyi sonucu TiN kaplamanın sertlik değeri 29.084 N/mm², ZrN kaplamanın sertlik değeri ise 30.331 N/mm² olarak bulunmuştur

2) Çizme testi sonucunda 1.5 µm kalınlıktaki TiN kaplamanın Lc₁ değeri 14 N, Lc₂ değeri 20 N; yine aynı kalınlıktaki ZrN kaplamanın Lc₁ değeri 17 N, Lc₂ değeri 20 N bulunmuştur. Görünürde kritik yükler eşit iseler de, ZrN kaplamanın çizik paterninde kanal dışına taşmış daha fazla sayıda çatlak görülmüştür. Çizme testinin ardından numunelere uygulanan Rockwell C testinden de ZrN kaplamada oluşan izin çevresinde TiN kaplamaya göre daha fazla sayıda çatlama görülmüştür. Bu benzer iki durum, ZrN kaplamanın gevrekliğinden meydana gelmektedir. Kritik yüklerin düşük değerler vermesi, taban malzemesinin yumuşak bir malzeme olmasından ve kaplamaların ince olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda çizme testinden güvenilir sonuçlar alabilmek için çizme işlemi düşük yükleme ve çizme hızlarında uygulanmalı ve sonuçları desteklemek için numunelere ayrıca Rockwell C testi uygulanmalıdır.

3) X-Işınları analizleri sonucu ZrN kaplamanın yapısında (111) düzleminde tercihli olarak yönelmiş ZrN fazı, TiN kaplamanın yapısında ise (220) düzleminde tercihli olarak yönelmiş TiN (sentetik ozbornit) fazı tespit edilmiştir.

4) TiN ve ZrN kaplamalara yapılan renk ölçümlerinde, numunelerin renklerine uygun L*a*b* değerleri bulunmuştur.

5) Polarizasyon deneyleri sonucunda, ZrN kaplamanın, TiN kaplamaya ve kaplamasız paslanmaz çelik numuneye oranla daha yüksek polarizasyon direnç ve katodik tafel eğim değerleri verdiği ve daha düşük korozyon akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. Buradan elde edilen sonuç, ZrN kaplamanın diğer numunelere göre daha iyi pasivasyon özelliği ve daha yüksek korozyon direnci gösterdiğidir. ZrN kaplama yüzeyinde oluşan oksit veya oksit-nitrür esaslı kararlı pasif film ZrN'nin korozyon direncini artırmaktadır. ZrN kaplamanın korozyon direncinin yüksek olmasının diğer sebepleri de kaplama-taban malzemesi

arayüzeyinin kararlılığı, kaplamanın daha az porozite içermesi ve kaplama yüzeyinin, hidrojen çıkışını zorlaştırmasıdır.

6) Taramalı elektron mikroskobu incelemelerinde, TiN kaplamada polarizasyon deneyi sonrası ZrN kaplamaya oranla daha fazla miktarda çözünme olduğu görülmüştür. TiN kaplama yüzeyinde bulunan dropletler polarizasyon deneyi sonrasında parçalanarak çözünmüşlerdir. Aynı şekilde parçalanarak çözünen dropletler ZrN yüzeyinde de görülse de TiN kaplamadaki kadar fazla değildirler. Ayrıca TiN kaplamada oluşan korozyon hasarları ZrN kaplamaya oranla çok daha fazladır. Buradan da ZrN kaplamanın 1 N H₂SO₄ çözeltisi içinde TiN kaplamaya göre daha yüksek korozyon direnci gösterdiği belirlenebilir.

Tablo 1. Yapılan Deneyler Neticesinde Kaplamalar İçin Belirlenen Değerler

UYGULANAN DENEY	HESAPLANAN DEĞERLER	KAPLAMA	
		ZrN	TiN
KALINLIK ÖLÇÜM	Önyüz Kalınlık (μm)	0.9	0.5
	Arkayüz Kalınlık (μm)	1.5	1.5
DİNAMİK MİKROSERTLİK	Sertlik (N/mm ²)	30331	29084
ÇİZME	Kritik Yük Lc ₁ (N)	17	14
	Kritik Yük Lc ₂ (N)	20	20
X IŞINLARI ANALİZLERİ	Tercihli Kristalografik Yönlenme	(111)	(220)
KOLORİMETRİK ÖLÇÜMLER	Ortalama L*	89.22	77.36
	Ortalama a*	-3.08	0.68
	Ortalama b*	17.94	38.51
POLARİZASYON DENEYLERİ	Ekor (mV)	-636	-529
	Ikor (μA/cm ²)	40 x 10 ⁻³	48 x 10 ⁻³
	Rp (kΩ/cm ²)	770	439
	Bk (mV/ondalık)	240	150

KAYNAKLAR

- [1]. **HOLLECK, H.**, Material Selection for Hard Coatings, J.Vac.Sci.Technol. A4 (6), Nov/Dec, p 2661-2669, (1986)
- [2]. **JEHN, H.A.**, Decorative Coatings, Advanced Techniques for Surface Engineering, Mechanical and Materials Science Vol. 1, p 359-370, (1992)
- [3]. **PANJAN, P., ZABKAR, A., NAVINSEK, B.**, Optical Properties of Nitride Coatings Deposited at Low Substrate Temperatures, Vacuum Vol. 40 No:1-2, p 161-164, (1990)
- [4]. **KORKONEN, A.S.**, Corrosion of Thin Hard PVD Coatings, Vacuum Volume 45 No:10-11, p 1031-1034, (1994)
- [5]. **ÇAKIR, A.F., ÜRGEN, M.**, The Corrosion Protective Properties of Nitride Based Hard Coatings Produced by PVD Techniques, Proceedings European Federation of Corrosion Eurocorr 97, The European Corrosion Congress Trondheim Norway 22-25 Sep. Vol. 2, p 437-442, (1997)
- [6]. **ÇAKIR, A.F., ÜRGEN, M.**, The Effect of Heating on Corrosion Behavior of TiN and CrN Coated Steels, Surface and Coatings Technology, 96, p 236-244, (1997)
- [7]. **SHIOZAWA, K., OHSHIMA, S.**, The effect of TiN coating on Fatigue Strength of Carbon Steel, Fatigue 90, p 299-304
- [8]. **SONOBE, M., SHIOZAWA, K., MOTOBAYASHI, K.**, Corrosion Resistance and Corrosion Fatigue Strength of Carbon Steel Coated with Chromium Nitride by Multi Stage PVD Method, JSME International Journal Series A. Vol. 40 No:4, p 436-443, (1997)

- [9]. LI, X.Y., LI, G.B., WANG, F.J., MA, T.C., YANG D.Z., Investigation on Properties of Ceramic Coatings of ZrN, Vacuum Vol. 43 No:5-7, p 653-656, (1992)
- [10]. PENTINEN, I., MOLARIUS, J.M., KORHONEN, A.S., Structure and Composition of ZrN and (Ti,Al)N Coatings, J.Vac.Sci.Technol. A6 (3), May/June, p 2158-2161, (1988)
- [11]. EHRLICH, A., PRAUSE, S., HOYER, W., Micro Structure and Stress Characterization of PVD ZrN Thin Films, http://www_xray.fzu.cz/xray/size/ssa32.htm
- [12]. ZrN, Handbook of Thin Film Process Technology IOP Publishing Ltd., p X1.5:1-X1.5:4, (1995)
- [13]. ÇOBANOĞLU, A. İnce Film Kaplamaların Yapışma Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Lisans Tezi, (1995)
- [14]. MUSIL, J., STEPANEK, I., MUSIL JR, J., Properties of Thin, ZrN and ZrTiN Coatings Prepared by Cathodic Arc Evaporation, Materials Science and Eng. A 163, p 211-214, (1993)
- [15]. WIALA, U.K., PENTTINEN, I.M., KORHONEN, A.S., Improved Corrosion Resistance of Physical Vapour Deposition Coated TiN and ZrN, Surf. Coat. Tech. 41, p 191-204, (1990)
- [16]. BROWN, R., ALIAS, M.N., FONTANA, R., Effect of Composition and Thickness on Corrosion Behavior of TiN and ZrN Thin Films, Surf. Coat. Tech. 62, p 467-473, (1993)
- [17]. Standard Specification for Stainless Steel Sheet and Strip for Surgical Implants, Annual Book of ASTM Standards Section 13, Vol. 13.01 Medical Devices, F56-82, p 7-9, (1987)
- [18]. Minolta "Precise Colour Communication" Minolta Co. Ltd. Japan, (1994)

- [19]. LI, X.Y., AKIYAMA, E., HABAZAKI, H., KAWASHIMA, A., ASAMI, K., HASHIMOTO, K., An XPS Study of Passive Films on Corrosion Resistant Cr-Zr Alloys Prepared by Sputter Deposition , Corrosion Science, Vol.39, No 8 p.1365-1380, (1997)



ÖZGEÇMİŞ

Azmi ÇOBANOĞLU 14.12.1973 yılında İstanbul'da doğmuştur. Lise öğrenimini Özel Dost Lisesi'nde 1991 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde öğrenime başlamıştır. 1995 yılı Haziran ayında mezun olarak Metalurji Mühendisi ünvanını almaya hak kazanmıştır. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Metalurji Mühendisliği A.B.D. Malzeme Programında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

