

152284

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

152284

**ZİRKONYUM HAFNİYUM NİTRÜR KAPLAMALARIN
MEKANİK VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Erdem ATAR
(506982101)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17 Eylül 2004

Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Kasım 2004

Tez Danışmanı : Prof. Dr. E. Sabri KAYALI *S. Kayalı*
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU (İ.T.Ü) *H. Çimenoglu*
Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü) *M. Urgen*
Prof. Dr. Orhan ŞAHİN (G.Y.T.E) *O. Şahin*
Yrd. Doç. Dr. Cevat SARİOĞLU (M.Ü) *C. Sarioğlu*

KASIM 2004

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın her aşamasında, fikirlerimden son derece yararlandığım, bilgi ve deneyimleriyle çalışmalarımı daima yönlendiren, her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, çok kıymetli hocam Prof. Dr. E. Sabri KAYALI' ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Doktora tez çalışmam sırasında çalışmalarımı her zaman destekleyen ve yaptığım deneyler sırasında görüş ve önerilerinden faydalandığım çok kıymetli hocam Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU' na içtenlikle teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın büyük bir kısmında, bölümümüzün yüzey karakterizasyon laboratuvarındaki olanakları kullanmamı sağlayan ve buradaki çalışmalarım sırasında görüş ve önerilerinden faydalandığım değerli hocamız Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN' e çok teşekkür ederim.

Araştırma Görevlisi olarak çalıştığım Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ne Doktora çalışmalarım esnasında sağladıkları destekten dolayı çok teşekkür ederim.

Deneysel malzemelerimin temini konusunda yapmış olduğu büyük katkılardan dolayı Met. Yük. Müh. Cenk TÜRKÜZ' e, taramalı elektron mikroskobu çalışmalarımda bana yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Malz. Yük. Müh. Kemal KORKMAZ' a, Met. Yük. Müh. Emrah ÖZDOĞRU' a ve Met. Yük. Müh. Candan AYHAN' a çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmam sırasında her zaman desteklerini gördüğüm sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Yük. Müh. M. Ali AKOY, Met. Yük. Müh. Gökhan BAŞMAN, Araş. Gör. Dr. Murat BAYDOĞAN ve Araş. Gör. Yük. Müh. Harun MİNDİVAN başta olmak üzere araştırma görevlisi arkadaşlarıma en içten teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Bütün eğitim hayatım boyunca verdikleri destek için aileme, sevgili eşim Arzu ATAR ve biricik sevgili oğlum Haşmet Ahmet ATAR' a teşekkürü bir borç bilirim.

Eylül 2004

Erdem ATAR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
SEMBOL LİSTESİ.....	xvi
ÖZET.....	xviii
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. SERT KAPLAMALAR	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Sert Kaplamaların Sınıflandırılması.....	7
2.3. Tribolojik Sert Kaplamalar	8
2.4. Çok Bileşenli Sert Kaplamalar	9
2.4.1. Üçlü ve Dörtlü Sistemlere Sahip Metalik Sert Kaplamalar	11
3. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMİNİN ESASLARI VE İNCE FİMLERİN MİKROYAPISI	15
3.1. Giriş.....	15
3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi.....	16
3.3. İnce Filmlerde Mikroyapı Gelişimi.....	18
4. İNCE FİMLERİN KARAKTERİZASYON DENEYLERİ	24
4.1. Giriş.....	24
4.2. Derinlik Hassasiyetli İndentasyon Deneyi	25
4.2.1. Derinlik hassasiyetli İndentasyon Yöntemi ile Malzemelerin Değişik Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	26
4.2.2. Keskin Piramit İndentasyon Yöntemi İçin Genel Teorik Yaklaşım	29
4.2.2. İndentasyon Yük (P) – İndentasyon Derinliği (h) İlişkisi	31
4.2.3. İndentasyon Yöntemi ile Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi	39
4.2.4.1. Elastisite Modülü	39
4.2.4.2. Sertlik	41
4.2.4.3. Akma Gerilmesi	41
4.2.4.4. Maksimum Gerilme	41
4.2.4.5. Deformasyon Sertleşmesi Üssü.....	42
4.2.5. İndentasyon Enerji Yaklaşımı	43
4.3. Kalıntı Gerilmeler	46
4.3.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) Yöntemi ile Üretilen Kaplamalarda Oluşan Kalıntı Gerilmelerin Nedenleri.....	48

4.3.2. İnce Filmlerde veya Kaplamalarda Kalıntı Gerilme Belirleme Yöntemleri	51
4.3.2.1. X-ışınları Difraksiyon tekniği ile kalıntı Gerilme Ölçümü	52
4.3.2.2. İndentasyon Yöntemi ile Kaplamalarda Kalıntı Gerilmelerin Belirlenmesi	62
4.4. İnce Filmlerde Yapışma	67
4.4.1. İnce Filmlerde yapışmayı Etkileyen Faktörler	67
4.4.2. Yapışma Karakterizasyonları	69
4.4.2.1 Standart Rockwell C İndentasyon Testi	69
4.4.2.2. Çizik Testi	71
5. İNCE FİLMLERİN TRIBOLOJİK DAVRANIŞLARI	73
5.1. Giriş	73
5.2. Kaplama Yüzeyinde Oluşan Tribolojik Temas Mekanizmaları	77
5.2.1. Makromekaniksel Sürtünme ve Aşınma Mekanizmaları	79
5.2.2. Mikromekaniksel Tribolojik Mekanizmalar	82
5.2.3. Kaplanmış Yüzeylerin Tribokimyasal Mekanizmaları	82
5.2.4. Malzeme Transfer Mekanizmaları	83
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	85
6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler	85
6.1.1. Altlık Malzemesi	85
6.2. Kaplama Prosesi	86
6.3. Termal Oksidasyon Deneyleri	86
6.4. Kaplamaların Karakterizasyonu	86
6.4.1. Kaplamalarda Pürüzlülük ve Kalınlık Ölçümleri	87
6.4.2. Kaplamalarda Sertlik Ölçümleri	87
6.4.3. Kaplamalarda Yapışma Testleri	87
6.4.3.1. Rockwell C Testi	87
6.4.3.2. Çizik Testi	88
6.4.4. Kaplamaların Mikroyapısal Özelliklerinin Belirlenmesi	88
6.4.5. Kaplamalarda Oluşan Kalıntı Gerilmelerin Belirlenmesi	88
6.5. Aşınma Deneyleri	89
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME	91
7.1. Hafniyumun Etkisi	91
7.1.1. Kaplama Kalınlıkları ve Yüzey Pürüzlülükleri	91
7.1.2. Kaplamaların Mikroyapısal Özellikleri	91
7.1.3. Kaplamalarda Oluşan Kalıntı Gerilmeler	93
7.1.3.1. Kaplamalarda Oluşan Kalıntı Gerilmelerin Klasik X-ışınları Difraksiyon Yöntemiyle Belirlenmesi	93
7.1.3.2. Kaplamalarda Oluşan Kalıntı Gerilmelerin İnce Film X-ışınları Difraksiyon Yöntemiyle Belirlenmesi	96
7.1.3.3. Kaplamalarda Oluşan kalıntı Gerilmelerin Derinlik Hassasiyetli İndentasyon Yöntemiyle Belirlenmesi	102
7.1.4. Kaplamalarda Sertlik Deneyleri	105
7.1.5. Kaplamalarda Yapışma Deneyleri	113
7.1.5.1. Rockwell C Yapışma Deneyleri	113
7.1.5.2. Çizik Yapışma Deneyleri	115
7.1.6. Aşınma Deneyleri	117
7.1.6.1. İleri Geri Aşınma Deneyleri	117
7.1.6.2. Kazımalı Aşınma Deneyleri	123

7.2. Termal Oksidasyonun Etkisi	131
7.2.1. Termal Oksidasyona Tabi Tutulmuş Kaplamaların Karakterizasyonu	131
7.2.2. Termal Oksidasyona Tabi Tutulmuş Kaplamaların İleri Geri Aşınma Deneyleri.....	136
7.3. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	141
8. GENEL SONUÇLAR	144
KAYNAKLAR	148
EKLER.....	156
ÖZGEÇMİŞ.....	178



KISALTMALAR

YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
VEK	: Valans Elektron Konsantrasyonu
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
T _s	: Altlık Malzemesi Sıcaklığı
T _m	: Kaplama Metalinin Ergime Sıcaklığı
FEM	: Sonlu Elemanlar Yöntemi (Finite Element Analysis)
Bias	: Negatif hızlandırma voltajı
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
BN	: Bağıl Nem
O-P	: Oliver-Pharr
ag. %	: Ağırlıkça Yüzde
at. %	: Atomik Yüzde
XRD	: X ışınları difraksiyonu (X ray Diffraction)
EDS	: Enerji yayılım spektrometresi (Energy Dispersive Spectrometry)
EDX	: Enerji yayılım X-ışınları (Energy Dispersive X-ray)

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1	Klasik sertlik ölçüm yöntemlerinin karşılaştırılması..... 28
Tablo 4.2	Teknolojik olarak yaygın kullanıma sahip kalıntı gerilme teknikleri ve bu tekniklere uygun malzeme seçimi ve malzeme özellikleri..... 54
Tablo 4.3	Teknolojik olarak yaygın kullanıma sahip kalıntı gerilme belirleme tekniklerinin fiziksel karakteristikleri..... 55
Tablo 6.1	(Zr, Hf)N kaplamaların üretiminde kullanılan Ark-FBB proses parametreleri..... 86
Tablo 7.1	Üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların kalınlıkları ve Ra yüzey pürüzlülük değerleri. 91
Tablo 7.2	Klasik X-ışınları tekniği (Rocking) ile ZrN kaplamada kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu. 95
Tablo 7.3	ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalarda klasik ve ince film XRD yöntemi ile belirlenmiş kalıntı gerilme değerleri. 96
Tablo 7.4	İnce film X-ışınları tekniği kullanılarak ZrN kaplamanın isotropik davranış gösterdiği durumda kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu. 97
Tablo 7.5	İnce film X-ışınları tekniği kullanılarak ZrN kaplamanın anisotropik davranış gösterdiği durumda kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu. 99
Tablo 7.6	ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalarda kalıntı gerilme hesaplamaları için uygulanan isotropik ve anisotropik modellerine göre belirlenen doğrulama katsayılarının (R^2) karşılaştırılması. 100
Tablo 7.7	X-ışınları difraksiyon yöntemi ve Vegard kanununa göre hesaplanmış ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların kalıntı gerilmeden arındırılmış latıs parametreleri..... 101
Tablo 7.8	Kaplamalarda derinlik hassasiyetli Vickers indentasyon yöntemi ile Suresh ve Giannakopoulos tarafından önerilen Denklem 4.46 ve bu çalışma sonucunda Denklem 4.46' nın düzeltilmesi ile elde edilen Denklem 7.2 kullanılarak hesaplanan basma tipindeki kalıntı gerilme değerleri. 102
Tablo 7.9	Denklem 4.46'da kullanılan ve deneysel olarak hesaplanan geometrik faktör değerleri. 103
Tablo 7.10	ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların sertlik ve elastisite modül değerleri..... 108

Tablo 7.11	Çizik testi sonucunda ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalar için hesaplanan kritik yük değerleri.....	117
Tablo C.1	Klasik X-ışınları tekniği (Rocking) ile (a) (Zr, %7 Hf)N, (b) (Zr, %12 Hf)N ve (c) (Zr, %21 Hf)N kaplamalarda kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu.	158
Tablo C.2	İnce film X-ışınları tekniği kullanılarak (a) (Zr, %7 Hf)N, (b) (Zr, %12 Hf)N ve (c) (Zr, %21 Hf)N kaplamalarda isotropik davranış gösterdiği durumda kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu.	159
Tablo C.3	İnce film X-ışınları tekniği kullanılarak (a) (Zr, %7 Hf)N, (b) (Zr, %12 Hf)N ve (c) (Zr, %21 Hf)N kaplamalarda anisotropik davranış gösterdiği durumda kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu.	160
Tablo E.1	Yük metoduna göre sertlik hesaplamalarında kullanılan datalar.	165
Tablo E.2	Oliver-Pharr metoduna göre sertlik hesaplamalarında kullanılan datalar.	166
Tablo E.3	Enerji metoduna göre ZrN ve (Zr, %7Hf)N kaplamalar için sertlik hesaplamalarında kullanılan datalar.	167
Tablo E.3	Enerji metoduna göre (Zr, %12 Hf)NN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalar için sertlik hesaplamalarında kullanılan datalar.....	168

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Kaplama malzemesi seçiminde önemli parametreler. 6
Şekil 2.2	Kaplama seçim modeli. 7
Şekil 2.3	Sert malzeme gruplarının değişik özellik ve davranışları. 8
Şekil 2.4	Tribolojik uygulamalar için kullanılan kaplamalardaki gelişmeler..... 10
Şekil 2.5	TiC' ün diğer elementlerin karbürleri ile oluşturduğu denge diyagramlarındaki çözünürlük durumları. 12
Şekil 2.6	TiN' nin diğer elementlerin nitürleri ile oluşturduğu denge diyagramlarındaki çözünürlük durumları. 12
Şekil 2.7	Valans elektron konsantrasyonunun fonksiyonu olarak ikili ve üçlü sert kaplama malzemelerindeki sertlik değişimi. 13
Şekil 2.8	İkili sert kaplama malzemelerine değişik oranlarda ilave edilen metalik veya metalik olmayan elementlerin, çok bileşenli sert kaplamaların sertlikleri üzerine etkisi..... 14
Şekil 3.1	Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi. 18
Şekil 3.2	Film veya kaplamaların büyüme kademesindeki modeller (a) ada (Volmer-Weber), (b) katman (Frank-Van der Merwe) ve (c) karışık (Stranski-Krastanow). 21
Şekil 3.3	Thornton'un geliştirmiş olduğu kaplama sıcaklığı ile azot basıncındaki değişimin kaplama morfolojisine etkileri (T_s : altlık malzemesi sıcaklığı ($^{\circ}\text{K}$), T_m : kaplama metalinin ergime sıcaklığı ($^{\circ}\text{K}$)). 22
Şekil 4.1	Bückle tarafından oluşturulmuş Yük- Sertlik grafiği. 29
Şekil 4.2	Keskin pramit indentasyonu esnasında batıcı uç altında meydana gelen plastik akış durumları..... 30
Şekil 4.3	Tipik bir indentasyon yük (P)-batma derinliği (h) eğrisinin yorumlanması, h_s^{ul} boşaltma esnasında temas sınırı dışında ki yüzey yer değişimi, h_{is} temas sınırı içindeki yüzey yer değişimi, h_{ic} boşaltmanın sonundaki gerçek temas yer değişimidir. 32
Şekil 4.4	İndentasyon yükleme ve boşaltma çevrimi esnasında yüzey yer değişiminin şematik olarak gösterimi;(a) yükleme esnasında, (b) boşaltmanın başlangıcı, (c) boşaltma esnasında, (d) boşaltma tamamlandıktan sonra. 35

Şekil 4.5	İndentasyon esnasında yüzey yer değişiminin şematik gösterimi, (a) çökme (sink-in), (b) her hangi bir yüzey değişimi yok, (c) kabarma (pile-up).	40
Şekil 4.6	İndentasyon enerji yaklaşımında, yükleme ve boşaltma durumları için P-h eğrisi.	44
Şekil 4.7	Büyükliklerine göre kalıntı gerilmelerin sınıflandırılması.	47
Şekil 4.8	Büyüme sıcaklığına bağlı olarak kaplama yapısında oluşan kalıntı gerilmelerin değişimi.	50
Şekil 4.9	Laboratuvar koordinat sistemi (L_i) ve yüzey koordinat sisteminin (S_i) belirlenmesi.	56
Şekil 4.10	Kalıntı gerilme hesaplamalarında kullanılan tipik $d\text{-Sin}^2\psi$ eğrisi.	56
Şekil 4.11	X-ışınları difraksiyonu sonucunda karşılaşılan değişik $d\text{-Sin}^2\psi$ eğrileri; (a) kayma gerilmesi bulunması halinde, (b) homojen olmayan şekil değişimi, (c) şekil değişimi veya konsantrasyon gradyanının bulunması.	57
Şekil 4.12	X-ışınları difraksiyon ince film tekniği.	58
Şekil 4.13	Kalıntı gerilmeli bir malzemede Vickers indentasyonunun şematik görünümü.	63
Şekil 4.14	Malzemedeki kalıntı gerilme durumunun değişimine göre indentasyon yükleme eğrisindeki değişim.	65
Şekil 4.15	Suresh ve Giannakopoulos tarafından önerilen basma türündeki bir kalıntı gerilmenin Vickers indentasyonundaki rolü.	66
Şekil 4.16	Rockwell C indentasyon testinde kaplama yüzeyinde oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi.	70
Şekil 4.17	Çizik testinde kaplamada oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi.	72
Şekil 5.1	Temas halindeki yüzeylerde meydana gelen tribolojik prosesler.	78
Şekil 5.2	Bir tribolojik sistemdeki karakteristik aşınma hacmi kayma mesafesi eğrileri.	78
Şekil 5.3	Tribolojik temas mekanizmaları: (a) makromekaniksel, (b) malzeme transferi, (c) mikromekaniksel, (d) tribokimyasal, (e) nano-fiziksel.	80
Şekil 5.4	Farklı mekanizmalar için makromekaniksel temas şartları.	81
Şekil 5.5	Farklı makromekaniksel şartlar için kaplamada oluşacak aşınma ve hasar türleri.	83
Şekil 6.1	Aşınma izinin şematik görünümü.	90
Şekil 7.1	ZrN ve ($Zr, \%21 \text{ Hf}$)N kaplamaların X-ışınları difraksiyon paternleri.	92
Şekil 7.2	(a) ZrN, (b) ($Zr, \%7 \text{ Hf}$)N, (c) ($Zr, \%21 \text{ Hf}$)N ve (d) ($Zr, \%21 \text{ Hf}$)N kaplamaların kesit mikroyapı resimleri.	93

Şekil 7.3	Klasik XRD yöntemiyle (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların $d_{(422)}$ - $\sin^2\psi$ grafikleri.....	95
Şekil 7.4	İnce film XRD yöntemiyle (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların $a_{(hkl)}$ - $\sin^2\psi$ grafikleri.....	98
Şekil 7.5	İnce film XRD yöntemiyle belirlenmiş (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların $a_{(hkl)}$ - $f(\psi)$ grafikleri.....	100
Şekil 7.6	Vickers batıcı ucu kullanılarak gerçekleştirilen indentasyonu işleminde, malzemede oluşan basma tipindeki kalıntı gerilmenin rolü.....	104
Şekil 7.7	(a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların Ultramikrosertlik ölçümleri sonucunda elde edilen P-h eğrileri.....	107
Şekil 7.8	(a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yük metoduna göre hesaplanana Vickers sertlik değerleri.....	109
Şekil 7.9	(a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların Oliver-Pharr metoduna göre hesaplanana Vickers sertlik değerleri.....	110
Şekil 7.10	(a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların enerji metoduna göre hesaplanana Vickers sertlik değerleri.....	111
Şekil 7.11	ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının, üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların indentasyon batma derinliğinden bağımsız Vickers sertlikleri üzerine etkisi.....	112
Şekil 7.12	Rockwell C indentasyon yapışma testi sonucunda oluşan izlerin optik mikroskop görüntüleri (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamalar.....	114
Şekil 7.13	(a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamalara ait çizik izlerinde oluşan çatlak paternlerine ait optik mikroskop görüntüleri (Çizme yükü ≥ 70 N).....	116
Şekil 7.14	(a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeylerinde Al_2O_3 topraklar tarafından oluşturulan aşınma izlerinin yüzey profilometresi kullanılarak elde edilmiş iki boyutlu görüntüsü.....	118
Şekil 7.15	ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının üretilen kaplamalarda oluşan aşınma alanları üzerine etkisi.....	119
Şekil 7.16	ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamada Al_2O_3 top tarafından oluşturulan aşınma izinin iç kısmının taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	120

Şekil 7.17	ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamada Al_2O_3 top tarafından oluşturulan aşınma izinin kenar kısmının taramalı elektron mikroskop görüntüleri.	120
Şekil 7.18	İleri geri aşınma deneylerinde ZrN kaplama yüzeyine sürten çelik top tarafından oluşturulan taramalı elektron mikroskop (a) aşınma izi görüntüsü ve (b) iz içerisinde siyah adacıklardan alınmış EDS ananliz sonucu.	121
Şekil 7.19	İleri geri aşınma deneylerinde ZrN kaplama yüzeyine sürten çelik top tarafından oluşturulan taramalı elektron mikroskop (a) aşınma izi görüntüsü ve (b) iz içerisinde siyah adacıklardan alınmış EDS ananliz sonucu.	121
Şekil 7.20	(a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların aşındırılmasında karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 topların optik mikroskop görüntüleri.	122
Şekil 7.21	(a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların aşındırılmasında karşı malzeme olarak kullanılan Çelik topların optik mikroskop görüntüleri.	122
Şekil 7.22	ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının karşı malzeme olarak kullanılan toplarda meydana gelen aşınma üzerine etkisi.	123
Şekil 7.23	Al_2O_3 top kullanılarak gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneylerinde ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının, (Zr, Hf)N kaplamaların aşınma davranışlarına etkisi. ...	125
Şekil 7.24	Çelik top kullanılarak gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneylerinde ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının, (Zr, Hf)N kaplamaların aşınma davranışlarına etkisi. ...	125
Şekil 7.25	Kazımalı aşınma deneyinde, 4.5 N aşınma yükünde Al_2O_3 topların (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeyinde oluşturdukları aşınma izlerinin yüzey profilometresi ile belirlenmiş iki boyutlu görüntüsü.	125
Şekil 7.26	Kazımalı aşınma deneyinde, 4.5 N aşınma yükünde çelik topların (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeylerinde oluşturdukları aşınma izlerinin yüzey profilometresi ile belirlenmiş iki boyutlu görüntüsü.	126
Şekil 7.27	Kazımalı aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 topların uygulanan aşınma yüküne bağlı olarak (a), (c) ZrN kaplamaya, (b), (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaya sürtünmesi ile Al_2O_3 toplarda meydana gelen aşınma izleri.	126
Şekil 7.28	Kazımalı aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan çelik topların uygulanan aşınma yüküne bağlı olarak (a), (c) ZrN kaplamaya, (b), (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaya sürtünmesi ile Al_2O_3 toplarda meydana gelen aşınma izleri.	127
Şekil 7.29	ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 toplarda meydana gelen aşınma üzerine etkisi.	128

Şekil 7.30	ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının karşı malzeme olarak kullanılan çelik toplarda meydana gelen aşınma üzerine etkisi.....	128
Şekil 7.31	1.5 N normal aşınma deney yükü ve Al ₂ O ₃ toplaarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrasında (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	129
Şekil 7.32	4.5 N normal aşınma deney yükü ve Al ₂ O ₃ toplaarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrasında (a), (b) ZrN ve (c), (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri. ...	129
Şekil 7.33	1.5 N normal aşınma deney yükü ve çelik toplaarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrasında (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	130
Şekil 7.34	4.5 N normal aşınma deney yükü ve çelik toplaarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrasında (a) ZrN kaplamanın yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri ve (b) A bölgesinden alınmış EDX analiz sonucu.	131
Şekil 7.35	4.5 N normal aşınma deney yükü ve çelik toplaarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrasında (a)(Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri ve (b) B bölgesinden alınmış EDX analiz sonucu.	131
Şekil 7.36	400 °C' de termal oksidasyon süresine bağlı olarak ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalarda meydana gelen ağırlık kazancı.	132
Şekil 7.37	400 °C' de 12 saat termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuş (a) ZrN, (b) (Zr, %12 Hf)N kaplamaların XRD paternleri (* işareti oksit piklerini belirtmektedir).	133
Şekil 7.38	400 °C' de 12 saat termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuş (a) ZrN kaplamanın yüzey görüntüsü, (b) yüzey kompozisyonlarını belirlemek için yapılan EDS analiz sonucu.	134
Şekil 7.39	400 °C' de 12 saat termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuş (a) ZrN, (b) (Zr, %12 Hf)N kaplamaların yüzey kompozisyonlarını belirlemek için yapılan EDS analiz sonuçları....	134
Şekil 7.40	400 °C' de termal oksidasyon süresine bağlı olarak ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların sertliklerindeki değişim.	135
Şekil 7.41	(a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamalara ait çizik izlerinde oluşan çatlak paternlerine ait optik mikroskop görüntüleri (çizme yükü ≥ 70 N).	136
Şekil 7.42	Orjinal (a) ZrN, (b) (Zr; %21 Hf)N kaplamalarda ve 400 °C' de 12 saat termal oksidasyona tabi tutulmuş (c) ZrN, (d) (Zr; %21 Hf)N kaplamaların Al ₂ O ₃ toplaar ile gerçekleştirilen	

	ileri geri aşınma deneyleri sonrasında kaplama yüzeylerinde ölçülmüş iki boyutlu aşınma iz profilleri.....	137
Şekil 7.43	400 °C’ de termal oksidasyon süresine bağlı olarak kaplamalarda oluşan aşınma iz alanı değişimi.	138
Şekil 7.44	400 °C’de 12 saat termal oksidasyona uğramış (a) ZrN, (b) (Zr, %21 Hf)N kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.	139
Şekil 7.45	Oksidasyonsuz (a) ZrN ve (b) (Zr, Hf)N kaplamaların ileri geri aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al ₂ O ₃ toplardaki aşınma.....	139
Şekil 7.46	400 °C’de 12 saat termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuş (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların ileri geri aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al ₂ O ₃ toplardaki aşınma.....	140
Şekil 7.47	Termal oksidasyon süresinin İleri geri aşınma deneylerinde kullanılan Al ₂ O ₃ toplardaki aşınmaya etkisi.....	141
Şekil B	(a) (Zr, %7 Hf)N ve (b) (Zr, %12 Hf)N kaplamaların X-ışınları difraksiyon paternleri.....	157
Şekil F.1	ZrN kaplamaya ait (a) çizik test sonucu, (b) çizik izinin x100 optik mikroskop görüntüsü.....	169
Şekil F.2	(Zr, %21 Hf)N kaplamaya ait (a) çizik test sonucu, (b) çizik izinin x100 optik mikroskop görüntüsü.....	170
Şekil G	İleri geri aşınma aşınma deneylerinde normal atmosferik şartlarda 1.5 N aşınma yükünde (a) ZrN, (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların Al ₂ O ₃ toplara ve (c),ZrN, (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların çelik toplara sürtünmesi ile elde edilen kayma mesafesine göre sürtünme katsayıları.....	171
Şekil H	Kazımalı aşınma deneylerinde normal atmosferik şartlarda 4.5 N aşınma yükünde (a) ZrN, (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamalara Al ₂ O ₃ ve (c) ZrN, (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamalara çelik topların sürtünmesi ile elde edilen kayma mesafesine göre sürtünme katsayıları.....	172
Şekil I.1	Kazımalı aşınma deneylerinde normal atmosferik şartlarda 1.5 N aşınma uyükünde (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N ve 4.5 N aşınma yükünde (c) ZrN ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların Al ₂ O ₃ toplar kullanılarak aşındırılmasında kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri. ...	173
Şekil I.2	Kazımalı aşınma deneylerinde normal atmosferik şartlarda 1.5 N aşınma uyükünde (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N ve 4.5 N aşınma yükünde (c) ZrN ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların çelik toplar kullanılarak aşındırılmasında kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.	174
Şekil J.1	(a) ZrN, (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamalara ait 12 saatlik termal oksidasyon işleminden sonra 1.5 N aşınma yükünde, normal atmosferik şartlarda uygulanan ileri geri aşınma deneylerinde	

Al₂O₃ topların sürtünmesi ile elde edilen kayma mesafesine göre
sürtünme katsayıları..... 175

Şekil J.2

400 °C’de 0-12 saat termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuş
(a),(c), (e), (g), (i), (k), (l), (m) ZrN ve (b), (d), (f), (h), (j), (l),
(n) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların ileri geri aşınma deneylerinde
karşı malzeme olarak kullanılan Al₂O₃ toplarda oluşan aşınma
izi optik mikroskop görüntüleri..... 177



SEMBOL LİSTESİ

H	: Sertlik
P	: İndentasyon yükü
P_{max}	: Maksimum indentasyon yükü
C	: İndentasyon eğriliği
h	: İndentasyon batma derinliği
h_{max}	: Maksimum indentasyon batma derinliği
h_p	: Dikey temas derinliği
h_c	: Gerçek temas derinliği
h_f	: Nihai indentasyon batma derinliği
S	: İndentasyona uğrayan malzemenin direngenliği
E	: Elastisite modülü
ν	: Poisson oranı
h_s^{ul}	: Temas sınırı dışındaki yüzey yer değişimi
h_{is}	: Temas sınırı içindeki yüzey yer değişimi
h_{ic}	: Gerçek temas yer değişimi
α	: İndentasyon açısı
σ_y	: Akma gerilmesi
σ_u	: Maksimum gerilme
h_s^L	: Yükleme esnasında, temas dışındaki yüzey yer değişimi
ε	: Batıcı uç geometrisine bağlı sabit
E^*	: İndentasyon modülü
A_{max}	: Maksimum indentasyon yükündeki temas alanı
c^*	: batıcı uç sabiti
A	: Eğri benzeştirme parametresi
m	: Eğri benzeştirme parametresi
P_{ort}	: Ortalama sertlik
C	: İdeal alan hesaplarındaki geometrik olarak belirlenmiş katsayı
A_{ideal}	: İdeal temas alanı
A_g	: Gerçek temas alanı
β	: Yüzey yer değiştirme faktörü
n	: Deformasyon sertleşmesi üssü
HV	: Vickers sertliği
ε	: Birim şekil değişimi
W_t	: Elasto-plastik deformasyon için harcanan toplam enerji
W_p	: Plastik deformasyon için harcanan enerji
W_e	: Elastik deformasyon için harcanan enerji
V_p	: Plastik olarak deformasyona uğramış hacim
A_p	: Plastik olarak deforme edilen alan
A_s	: Nihai yüzey alanı
d	: Köşegen
A_{pr}	: İz düşüm alanı
σ_T	: Termal gerilme
σ_b	: Büyüme gerilmesi

σ_{ep}	: Epitaksiyel gerilme
α_a	: Altlık malzemesinin termal genleşme katsayısı
α_f	: Filmin termal genleşme katsayısı
V	: Film hacmi
ΔV	: Hacimsel değişim
d	: düzlemler arası
d_0	: Kalıntı gerilmemiş malzemenin düzlemler arası mesafesi
$d_{\phi\psi}$	: Kalıntı gerilmeli malzemenin düzlemler arası mesafesi
ϕ	: Döndürme açısı
ψ	: Eğme açısı
θ	: X-ışını geliş açısı
α	: X-ışınlarının sabit geliş açısı
σ_ϕ	: Kalıntı gerilme
σ_{11}, σ_{22}	: Eksenel gerilmeler
$S_1, 1/2S_2$	: Tek kristal elastik sabitleri
Γ	: Kristalografik faktör
A_{xc}	: Anizotropik faktör
$S_1^m, 1/2S_2^m$	: Mekanik deneyler sonucunda hesaplanan X-ışınları elastik sabitleri
a	: Latis parametresi
$f(\psi)$	: X-ışınları elastik sabitlerine bağlı fonksiyon
D, D_0	: İndantasyon temas alanının ölçüsü
f	: İndantasyon geometrik faktörü
σ_r	: İndantasyonla hesaplanan kalıntı gerilme
$\sigma_{y,r}$	: Kalıntı gerilmeli malzemenin akma gerilmesi
μ_s	: Statik sürtünme katsayısı
F_T	: Sürtünme kuvveti
F_N	: Normal kuvvet
μ_k	: Kinetik sürtünme katsayısı
HRC	: Rockwell C sertliği
R_a	: Ortalama yüzey pürüzlülüğü
R_q	: Ortalama karekök olarak yüzey pürüzlülüğü
R_z	: Ortalama derinlik olarak yüzey pürüzlülüğü
L_{c1}	: Çatlak oluşumuna neden olan kritik yük
L_{c2}	: Kaplamanın kalkmasına neden olan kritik yük
R^2	: Doğrulama katsayısı

ZİRKONYUM HAFNİYUM NİTRÜR KAPLAMALARIN MEKANİK VE AŞINMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

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

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

Bu çalışmada, AISI D2 soğuk iş takım çeliği üzerine değişik oranlarda Hf elementi içeren yeni (Zr, Hf)N kaplamalar Ark-FBB tekniği ile biriktirilmiştir. (Zr, Hf)N kaplamalardaki ortalama Hf içeriği $ag.\% 0, \%7, \%12$ ve $\%21$ ’ dir. Benzer ark-FBB proses parametrelerine sahip olan bütün kaplamalar, Zr ve $Zr+\%21$ Hf alaşımlı iki katot ve bunların kombinasyonu kullanılarak üretilmiştir.

Ark-FBB tekniği ile üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların karakterizasyon çalışmaları EDS ünitesi Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) incelemeleri, X-ışınları difraksiyon analizleri, sertlik, yapışma testleri ve pürüzlülük, kalınlık ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra üretilen kaplamaların kalıntı gerilmelerden arındırılmış latis parametreleri, kaplamaların X-ışınları difraksiyon paternlerinin analizleri ve Vegard kanunu kullanılarak hesaplanmıştır.

Üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların yüzey pürüzlülükleri ve kalınlıkları sırası ile optik problu yüzey profilometresi ve kaplama kalınlık ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Kaplamaların sertlik ölçümleri Vickers batıcı ucu kullanılan ultramikrosertlik cihazında gerçekleştirilmiştir. Üretilen kaplamaların yapışma özelliklerinin belirlenmesi için çizik ve Rockwell C indentasyon testleri yapılmıştır. FBB tekniği ile kaplamaların üretilmesi esnasında kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmeler, klasik X-ışınları difraksiyon tekniği, ince film X-ışınları difraksiyon tekniği ve Suresh ve arkadaşları tarafından önerilen derinlik hassasiyetli indentasyon teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmelerin farklı tekniklerle belirlenmesinin amacı hesaplanan kalıntı gerilme değerlerinin kullanılan tekniklere bağlı olarak değerlendirilmesi ve karşılaştırılmasıdır.

Kaplamaların tribolojik özelliklerini belirlemek amacı ile ileri geri aşınma ve kazımalı aşınma deneyleri yapılmıştır.

Yapılan X-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların elde edilen difraksiyon paternlerindeki piklerin çözümlenmesi ile incelenen tüm (Zr, Hf)N kaplama kompozisyonları için X-ışınları difraksiyon piklerinin yalnızca ZrN' e ait olduğu belirlenmiştir. ZrN ve HfN ikili sistemleri (Zr, Hf)N sisteminde birbiri içerisinde tamamen çözünmekte ve tek fazlı bir yapı oluşmaktadır. Üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların, ZrN kaplama gibi NaCl tip kübik yapıda oldukları belirlenmiştir. (Zr, Hf)N kaplamaların X-ışınları paternleri incelendiğinde kaplamaların oluşumunda Zr atomu ile Hf atomu yer değiştirmesinden kaynaklanan küçük 2 θ difraksiyon açılarında difraksiyon piklerinde hafif kaymalar gözlemlenmiştir. X-ışınları difraksiyon paternleri ve kalıntı gerilme hesaplamalarında kullanılan datalar değerlendirilerek yapılan hesaplamalar sonucunda kaplamaların kalıntı gerilmelerden arındırılmış latis sabitleri ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalar için sırası ile 4.5966 ve 4.5860 Å olarak hesaplanmıştır. Hf elementinin atom yarıçapı, Zr elementinin atom yarıçapından daha küçük olduğundan ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça, üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların latis sabitleri de doğrusal olarak azalmaktadır. Latis sabitlerindeki düşüş Vegard kanunu kullanılarak belirlenen latis sabitleri ile uyumluluk göstermektedir.

Üretilen kaplamaların yüzey pürüzlülükleri (Ra) ve kaplama kalınlıkları hemen hemen aynı bulunmuş ve sırası ile 0.2 μ m ve 2 μ m olarak ölçülmüştür. Aynı FBB proses şartları altında ZrN kaplamalara değişik oranlarda ilave edilen Hf elementi, üretilen yeni kaplamaların yüzey pürüzlülüklerini dikkate değer düzeylerde değiştirmemiştir.

Gerçekleştirilen ultramikrosertlik ölçümleri sonucunda (Zr, Hf)N kaplamalarının sertlikleri 37 ile 40 GPa olarak belirlenmiştir. (Zr, Hf)N kaplamalarda farklı indentasyon yükleri ve farklı sertlik ölçme yöntemleri kullanılarak yapılan sertlik karakterizasyon çalışmaları sonucunda da ZrN kaplamalara ilave edilen Hf, üretilen yeni kaplamaların sertliklerinde önemli bir artışa neden olmamaktadır. XRD çalışmaları sonucunda Zr ile Hf elementlerinin birbiri içerisinde tamamen çözünmelerinden ve atom yarıçaplarının bir birine çok yakın olmasından dolayı katı eriyik sertleşme mekanizması, maksimum ag. %21 Hf elementi içeren yeni kaplamaların sertliklerinde önemli bir artışa neden olmamaktadır.

Üretilen (Zr, Hf)N kaplamalara yapılan çizik deneyleri sonucunda elde edilen çizik izi çatlak paternleri benzer olmakla beraber ZrN kaplamada oluşan çatlaklar biraz farklılık göstermektedir. Standart çizik çatlak paternleri ile karşılaştırılırsa basma

yönünde oluşan çatlak moduna sahip oldukları görülmüştür. Çizik deneyleri sonrasında elde edilen çatlak paternlerinin optik mikroskop incelemeleri ve akustik emisyon sinyalleri ile birlikte değerlendirilmesi sonucunda ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalar için kritik çatlak yükü sırası ile 45 ve 60 N olarak belirlenmiştir. ZrN kaplamada, Hf ilavesi ile üretilen (Zr, Hf)N kaplamalara göre daha belirgin yani daha büyük radyal çatlaklar oluşmaktadır. Çizik deneyine tabi tutulan tüm kaplamalar belirli oranlarda çatlamaya maruz kalmasına rağmen hiçbir kaplama yüzeyden tamamen kalkmamıştır. Kaplamalara uygulanan standart Rockwell C yapışma deneyleri sonucunda elde edilen optik görüntüler, standart Rockwell C indentasyon yapışma testi patern görüntüleri ile karşılaştırıldığında ZrN kaplama daha çok HF4 ve HF5 tipi bir yapışma karakteri göstermiştir. Rockwell C izi kenarında çok yoğun bir çatlak ağı ve aynı zamanda Rockwell C iz kenarlarında ise kaplamanın yanal olarak ince tabakalar şeklinde kalktığı görülmüştür. Maksimum oranda Hf elementi içeren (Zr, %21 Hf)N kaplamada ise Rockwell C izi çevresinde çok seyrek ve ince yanal radyal çatlaklar olduğu görülmüştür. Bu durum, standart Rockwell C paterninde HF1 tipinde bir yapışma karakterine sahip olduğunu göstermiştir. Kaplamalara yapılan çizik ve Rockwell C yapışma testleri sonucunda, ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça üretilen yeni (Zr, Hf)N kaplamaların ZrN kaplamalara göre daha yoğun bir yapıya sahip oldukları ve bununda daha üstün yapışma özelliği göstermelerine neden olduğu düşünülmektedir.

(Zr, Hf)N kaplamalarda oluşan kalıntı gerilme ince film X-ışınları difraksiyon tekniği kullanılarak yapılan kalıntı gerilme analizleri sonucunda -6 GPa olarak belirlenirken, klasik X-ışınları difraksiyon tekniğine göre hesaplandığında bu değer -9 GPa olarak bulunmuştur. Suresh ve arkadaşları tarafından önerilen derinlik hassasiyetli indentasyon tekniğine göre hesaplanan kalıntı gerilme değerleri klasik X-ışınları difraksiyon tekniğine göre hesaplanan kalıntı gerilme değerlerinden yaklaşık üç kat daha büyük bulunmuştur. Suresh ve arkadaşları tarafından teorik olarak verilen denklem düzeltildikten sonra, üretilen kaplamalar için hesaplanan kalıntı gerilme değerleri ile klasik X-ışınları difraksiyon yöntemi kullanılarak hesaplanan kalıntı gerilme değerleri büyük bir uyumluluk göstermiştir. ZrN kaplamaya ilave edilen Hf miktarı artan değerlerde değişmesine rağmen incelenen tüm kaplamalarda hesaplanan ve ölçülen kalıntı gerilme değerlerinin aynı mertebelerde kaldığı saptanmıştır. ZrN ve HfN'ün ısı genleşme katsayıları ve kaplamaların üretildiği FBB proses parametrelerinin hemen hemen aynı olmasından dolayı kaplamaların üretilmesi esnasında ki büyüme ve ısıl gerilmelerde aynı düzeyde olacağından, ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının üretilen yeni (Zr, Hf)N kaplamalarda oluşan kalıntı gerilme düzeyini etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Al₂O₃ topraklar ile gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneyleri sonuçlarına göre ZrN kaplamada, (Zr, %21 Hf)N kaplamaya göre daha geniş ve daha derin aşınma izi oluşmaktadır. Al₂O₃ toprakların sürtünmesi ile ZrN kaplamada oluşan aşınma iz alanı, (Zr, %21 Hf)N kaplamada oluşan aşınma iz alanından %55 daha büyüktür. Çelik topraklarla gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneylerinde ise ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların yüzeylerinde ölçülebilir bir aşınma izi belirlenememiştir. İleri geri aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al₂O₃ ve çelik topraklarda aşınmaktadır. Çelik topraklar, Al₂O₃ topraklara göre daha fazla aşınmaktadır. Kullanılan her iki toprakdaki aşınmalar test edilen kaplamanın Hf içeriği arttıkça azalmıştır. Al₂O₃ ve çelik toprakların (Zr, %21 Hf)N kaplamaya sürtmesi sonucunda oluşan top aşınma iz alanları, ZrN kaplamaya sürtmesi durumunda oluşan top aşınma iz alanlarından sırası ile %45 ve %20 daha küçüktür.

Kazımalı aşınma deneylerinde kullanılan artan aşınma yüklerine göre hem üretilen (Zr, Hf)N kaplamalarda hem de karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 ve çelik toplardaki aşınmalar artmaktadır. Kazımalı aşınma da uygulanan her bir aşınma yükü için ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça üretilen (Zr, Hf)N kaplamada meydana gelen aşınma azalmakta ve aşınmaya karşı direnç artmaktadır. Al_2O_3 toprakların kullanıldığı kazımalı aşınma deneyleri sonuçlarına göre (Zr, %21 Hf)N kaplama, ZrN kaplamaya göre yaklaşık olarak %50 oranında daha az aşınmaktadır. Çelik toprakların kullanıldığı durumda ise (Zr, %21 Hf)N kaplama, ZrN kaplamaya göre yaklaşık olarak % 40 daha az aşınmaktadır. Karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 ve çelik toplarda meydana gelen aşınmalar kaplamalarda meydana gelen aşınmalar ile orantılı olarak gerçekleşmektedir.

400 °C' de 12 saat süre oksidasyona tabi tutulan kaplamalarda yapılan küçük geliş açılı ($\alpha = 1^\circ$) X-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda incelenen kaplamalarda orjinal piklerin yanısıra ZrO_2 pikleri de belirlenmiştir. (Zr, %21 Hf)N kaplamanın X-ışınları difraksiyon paterni incelendiğinde ZrO_2 piklerinin yanısıra HfO_2 pikleri net olarak belirlenmemiştir. Literatürde ZrO_2 ile HfO_2 yapılarının benzer yapılar olduğu belirtildiğinden X-ışınları difraksiyon paternindeki piklerin bir birleri ile çakıştığı düşünülmektedir. Oluşan oksit tabakasının kristal yapısının monoklinik olduğu belirlenmiştir. 400 °C' de 12 saat süre oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeylerinde gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu EDS analiz sonuçlarına göre kaplamaların yüzeylerinde oluşan oksit tabakası sırası ile ZrO_2 ve ZrO_2+HfO_2 karışımından meydana gelmektedir

400 °C' de değişik sürelerde yapılan oksidasyon işlemleri sonucunda üretilen kaplamalarda ağırlık kazancının en çok (Zr, %21 Hf)N kaplamada olduğu belirlenmiştir. Aynı oksidasyon süreleri için ZrN kaplamaya ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça üretilen (Zr, Hf)N kaplamalarda ki ağırlık kazancıda doğrusal olarak artmaktadır. Oksidasyon işlemleri esnasında kaplamalarda değişik oranlarda ağırlık kazancı olmasına rağmen kaplamaların yüzey pürüzlülüklerinde ve kalınlıklarında dikkate değer bir değişim olmamaktadır.

400 °C' de oksidasyon işlemlerine tabi tutulmuş kaplamalarda oksidasyon sürelerine bağlı olarak (2 saat aralıklarla toplam 12 saat) sertlik ölçümleri yapılmıştır. Oksidasyon süresi arttıkça kaplamalarda ölçülen sertlik değerleri düşmektedir. Oksidasyon işleminin gerçekleştirildiği kısa sürelerde bile kaplamaların sertliğinde hafif düşmeler tespit edilmiştir. Artan oksidasyon sürelerinde ise kaplamaların sertliklerinde belirgin düşüşler olurken, toplam 12 saatlik oksidasyon işlemi sonucunda incelenen bütün kaplamaların sertliklerinde çok ani düşüşler görülmüştür.

400 °C ikişer saat aralıklarla toplam 12 saat yapılan oksidasyon işlemleri sonucunda kaplamalara uygulanan ileri geri aşınma deneyleri sonucunda kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma iz alanları artan oksidasyon süresine bağlı olarak sürekli olarak azalmaktadır. Bu durum, yüzeyde oluşan oksit tabakasının alttaki nitrür kaplamadan daha yumuşak olması nedeni ile sürtünmeyi azaltıcı bir etki göstermesi ve aynı zamanda bir yağlayıcı tabaka gibi davranarak karşı malzeme ile temas bölgesindeki kayma gerilmelerini azaltıcı rol oynamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplamalara uygulanan 12 saatlik oksidasyon işleminden sonra gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneyleri sonrasında hesaplanan aşınma iz alanları yaklaşık olarak tüm kaplamalar için aynı düzeylerde dir. 400 °C' de 12 saat oksidasyona tabi tutulmuş ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalarda meydana gelen aşınma, oksidasyon işlemine tabi tutulmamış ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalarda

meydana gelen aşınma ile karşılaştırılacak olursa oksitlenmiş kaplamalar sırası ile yaklaşık olarak 7 ve 4 kat daha fazla aşınmaya karşı direnç göstermektedir. İleri geri aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 toplarda da aşınma meydana gelmektedir. Kaplamalara uygulanan oksidasyon işleminin süresi arttıkça, karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 toplardaki aşınma da oksidasyon süresine bağlı olarak azalmakta ve aşınma yüzey morfolojisi de daha düzgün olmaktadır.



AN INVESTIGATION ON MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM HAFNIUM NITRIDE COATINGS

SUMMARY

Thin ceramic hard coatings are of interest in a number of technological fields because of their physical, chemical and mechanical properties. Among these materials, nitride and carbide coatings are most frequently used because of their high bonding strength to the substrate and their excellent resistance to wear, erosion and corrosion. One of the commercially used and successfully applied thin ceramic coating technique is Physical Vapor Deposition (PVD). Especially, hard nitride coatings deposited by means of PVD technique are extensively used in many types of cutting operations, where they enhance tool life, improve surface finish and increase productivity. Accompanied with that development, a large number of studies have been done so far on tribological properties of thin nitride coatings. In current industrial applications, TiN coatings are widely used. Since the wear of TiN coatings change dramatically with adjustment of parameters such as contact load, sliding speed, contact geometry and humidity, for certain specific applications alternative coatings such as CrN, ZrN and HfN are developed.

Recently ZrN coatings have been investigated due to their promising tribological properties. It was reported that, mechanical, wear and corrosion properties of ZrN coatings were better than these of TiN coatings. Thus, they have been increasingly used in industry for specific applications such as decorative hard coatings, tools for machining non-ferrous materials like aluminum or nickel alloys and thermal barrier coatings in microelectronics. On the other hand, alternating coatings are manufactured by PVD deposition of two or more components due to combination of higher hardness or better adhesion and wear resistance. The goal of the development of new alternative coatings with different compositions and structures is to eliminate the weak points of individual coatings.

In this study, a commercial ZrN and new (Zr, Hf)N coatings by alloying ZrN with Hf were deposited on hardened AISI D2 quality cold work tool steel plates by arc PVD technique. The nominal Hf content of (Zr, Hf)N coatings was 0, 7, 12, 21 wt.%. All coatings were prepared using combination of two cathodes under the equivalent PVD process conditions.

The characterisation of the coatings were made by Scanning Electron Microscopic (SEM) examinations, X-ray diffraction analyses (XRD), hardness and adhesion tests as well as roughness and thickness measurements. Furthermore, the stress-free lattice parameters of the coatings were calculated by analysing XRD patterns and using Vegard's law. Surface roughness and thickness of the coatings was examined with an optical profilometer and determined by ball cratering technique. Hardness measurements were carried out with an ultramicrohardness tester with a Vickers pyramid indenter. In order to investigate adhesion properties of the (Zr, Hf)N coatings, scratch and Rockwell C indentation tests were used. Residual stresses in the (Zr, Hf)N coatings generated during PVD process were measured using Classical and

Fixed Incidence Multiplane XRD techniques and also calculated according to a new depth-sensing indentation technique recently proposed by Suresh et al..

Dry sliding wear performance of the coatings were evaluated in ambient atmospheric condition (20 ± 1 °C and 50 ± 5 %RH) by utilising reciprocating and fretting wear tests. Reciprocating wear tests were performed by using 1.5 N normal load and 0.02 m/s sliding velocity for the total sliding distance of 32 m. Fretting wear tests were performed by applying normal loads of 1.5, 3 and 4.5 N to the samples. Displacement stroke and frequency were selected as 100 μ m and 10 Hz, respectively. In dry sliding wear tests, Al_2O_3 and steel (AISI 52100) balls were used as counterface materials.

Static oxidation of the coatings was performed in a furnace in air at 400 °C for various times up to 12 h. The characterizations of the oxidised coatings were carried out as well. The examined coatings were taken out of the furnace in two hours intervals to measure the weight gain using an electronic balance giving reading up to ± 0.1 mg. Surface roughness, thickness and hardness of the oxidized coatings was measured using the same methods, according to the oxidation time.

Dry sliding wear performance of oxidized coatings was evaluated in ambient atmospheric condition (20 ± 1 °C and 50 ± 5 %RH) by utilizing a reciprocating wear tester. The wear tests were carried out for the total testing distance of 62 m. by applying normal load of 1.5 N. Al_2O_3 ball was used as counterface material. During the tests, the stroke and the sliding speed of the ball on the coatings were 12.5 mm and 0.02 m/s, respectively.

X-ray analysis of the coatings showed that the XRD patterns of the examined coatings were consisted of only peaks of ZrN coating. These coatings' crystal structure were identified as cubic system with Hf dissolved in ZrN to form solid solution even up to 21 wt.%. XRD patterns of (Zr, Hf)N coatings was shifted to smaller angles due to the substitution of Zr by Hf. Stress-free lattice parameters of ZrN and (Zr, 21% Hf)N coatings calculated by utilizing XRD stress measurement data were obtained as 4.5966 and 4.5860 Å, respectively. As the Hf content in ZrN coating increased, the stress-free lattice parameters decreased linearly due to smaller atomic radius of Hf compared to that of Zr. The decrease of the stress-free lattice parameters is correlated with Vegard's law up to 21 wt.% Hf.

The surface roughness (R_a) and thickness of the examined coatings were about 0.2 μ m and 2 μ m, respectively. According to the surface roughness measurements in terms of R_a , addition of Hf to ZrN coating did not cause any significant change in surface roughness under equivalent PVD conditions.

Hardness measurements revealed that the hardness of the examined coatings varied in between 37 and 40 GPa. A systematic study on the hardness of the (Zr, Hf)N coatings for various indentation loads by utilizing different hardness measurement techniques was carried out and almost a constancy of hardness with Hf addition to ZrN coating is found. In the case of coatings examined in this study, addition of Hf to ZrN formed complete solid solution according to the results of XRD analysis. When the hardness of ZrN and (Zr, 21% Hf)N coatings are compared, very little and unnoticeable effect of solid solution hardening can be declared by incorporation of 21% Hf into the ZrN. Since the atomic radius of Zr and Hf are similar (1.616 and 1.442 Å, respectively), solid solution strengthening mechanism does not have a noticeable effect on the hardness of (Zr, Hf)N coatings up to 21 wt.% Hf addition.

Adhesion scratch tests reveal that ZrN coatings showed heavy conformal cracking within the track, when compared to (Zr, 21% Hf)N coating. Critical cracking loads of ZrN and (Zr, 21% Hf)N coatings were found as 45 and 60 N, respectively and also failure mechanism appeared as compressive cracking mode. Examination of the Rockwell C imprint and its adjacent regions revealed the failure mode of ZrN coating as lateral flaking, where no evidence of flaking was observed for (Zr, 21 % Hf)N coating, which cracked only. While ZrN coating exhibited HF4 –HF5 type adhesion, (Zr, 21% Hf)N coating behaved like HF1 type. Both scratch and Rockwell C tests showed that, alloying of ZrN with Hf improved the adhesion between the coating and substrate by improving the cracking resistance of the coating.

The residual stress in the examined coatings was calculated about –6 GPa by analyzing XRD patterns according to FIM technique. However, classical XRD (Rocking) yielded residual stress value of about –9 GPa for (Zr, Hf)N coatings. The residual stress value of the examined coatings determined by instrumented indentation technique according to Suresh et al. were found to be three times higher than those of the classical XRD technique. Similar residual stress values can be obtained from indentation technique if the theoretical equation proposed by Suresh is modified for Vickers pyramid indenter. Therefore, since thermal and growth stress components of the residual stress did not change with addition of Hf into ZrN due to having the same thermal expansion coefficient and the same PVD process conditions, alloying of ZrN with Hf did not affect level of the residual stress.

The results of the reciprocating wear tests conducted by Al_2O_3 balls on the ZrN and (Zr, 21% Hf)N coatings showed that wider and deeper wear track was formed on ZrN coating than that of (Zr, 21% Hf)N coating. Reciprocating wear tests carried out by steel balls did not create any measurable wear track on the examined coatings. When compared to ZrN coating, the area of the wear track produced on (Zr, 21% Hf)N coating by Al_2O_3 is about 55% smaller due to the improved the adhesion between the coating and the substrate. During the reciprocating wear tests, steel balls were subjected to heavier wear than Al_2O_3 balls. The wear of both balls significantly depends on the Hf content of the coating being tested. Wear scar areas developed on Al_2O_3 and steel balls are 45% and 20% smaller, respectively, when they rub on (Zr, 21% Hf)N coating instead of ZrN coatings.

The results of the fretting wear test conducted by Al_2O_3 and steel balls on the ZrN and (Zr, 21% Hf)N coatings showed that wider wear track was formed on ZrN coating than that of (Zr, 21% Hf)N coating. Fretting wear tests carried out by Al_2O_3 and steel balls revealed that alloying of ZrN with Hf resulted in formation of smaller wear volume on both the coatings and the balls. When compared to ZrN coating, the wear volume of (Zr, 21% Hf)N coating against Al_2O_3 ball is about 50% smaller. In the case of using the steel balls, wear volume of ZrN coating is about 40% larger than that of (Zr, 21% Hf)N coating. On the other hand, the wear volumes of counterface materials are proportional to the wear volume of the examined coatings.

XRD analysis of the oxidized ZrN and (Zr, 21% Hf)N coatings after heating at 400 °C for 12 h. showed ZrO_2 peaks additional of ZrN peaks. The crystal structure of ZrO_2 was determined as monoclinic. On the XRD patterns, peaks of the HfO_2 were not identified clearly. Since the structure of HfO_2 is the isostructure of ZrO_2 , the peaks of HfO_2 and ZrO_2 overlapped each other. The surface composition of the oxidized coatings was analyzed by SEM equipped with EDS. EDS examinations revealed that the oxide scales are mainly ZrO_2 and mixed of ZrO_2 and HfO_2 .

The weight gain of the examined oxidized coatings increased with increasing time of oxidation treatment. Upon the different oxidation times, the oxide overlayer of coatings with different compositions grew at different rates according to weight gain measurements. The increase of Hf content in ZrN coating resulted in increasing weight gain. For various oxidation times at 400 °C, despite the oxidation of the examined coatings at the outer surface, the thickness and roughness of the examined coatings did not change although the weight gain increased.

Hardness of the oxidized coatings decreased with increasing time of the oxidation treatment. As the oxidation time increased, hardness of the oxidized coatings decreased significantly.

The results of the reciprocating wear tests conducted by Al₂O₃ balls on ZrN and (Zr, 21% Hf)N coatings upon the increasing oxidation time, the wear track area of ZrN and (Zr, Hf)N coatings decreased continuously. This is attributed to oxides which are likely to show friction reducing capabilities due to their relative softness compared to the underlying nitrides. Since surface oxide also acts as lubricant, it decreases the shear strength in the contact zone. For 12 h oxidation, difference between the wear track area produced on ZrN and (Zr, Hf)N coatings is not significant. Oxidation resulted in formation of small wear track area and therefore increment in the wear resistance of oxidized ZrN and (Zr, Hf)N coatings. When compared to as-deposited ZrN and (Zr, 21% Hf)N coatings, oxidation at 400 °C for 12 h yielded about seven times and four times higher wear resistance, respectively. Optical microscopic examinations revealed formation of smaller and smoother worn surfaces on the Al₂O₃ balls after sliding against the oxidized coatings when compared to as-deposited condition.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Mühendislik uygulamalarda kullanılan komponentlerin uygun yapısal kararlılığa, esnekliğe ve hasara uğramadan uygulanan yükü taşıma özelliğine sahip olması gerekir. Bu tür özellikler kütleli malzemelerden elde edilebilirse de daha ileriki aşamalarda komponentin kullanım ömrü boyunca verimli olarak çalışabilmesi için yüzey özelliklerinin daha da geliştirilmesine gerek duyulabilmektedir. Günümüzde her tip malzeme (metalik, inorganik, kompozit), yine her tip malzeme ile kaplanabilmektedir.

Yüzey kaplama teknolojilerinin yaygınlaşmasının nedeni hem ekonomik hem de teknolojiktir. Konvansiyonel bir malzemenin yüzeyinin kaplanması ile yüzey özelliği değiştirilirse yepyeni ve daha kullanışlı bir malzeme sistemi üretilmiş olmaktadır. Ayrıca pahalı ve kütleli olarak üretimi zor olan bir malzeme yerine daha ucuz ve aynı amaçlara hizmet eden bir malzeme sisteminin sağladığı ekonomik avantajda büyük bir etkidir. Bazı durumlarda ise malzemeyi bir başka malzeme ile kaplayarak kullanmak bir zorunluluk olmaktadır.

En yaygın olarak kullanılan yüzey kaplama yöntemlerinden biri Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) tekniğidir. FBB tekniği ile üretilen ince sert seramik kaplamalar, üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı elektronik, optik, data depolama cihazları, dekoratif uygulamalar, korozyondan korunma ve tribolojik amaçlı bir çok teknolojik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler içerisinde nitrürler ve karbürler, kaplandıkları altlık malzemelerine iyi yapışma özelliği göstermeleri, aşınma ve korozyon özelliklerinin son derece iyi olmasından dolayı teknolojik olarak en çok kullanılan kaplamalardır. Örneğin TiN kaplamalar yüksek sertliğe sahip olup, çok yaygın olarak tribolojik ve dekoratif amaçlı uygulamalarda kullanılmaktadır. Daha sonraki yıllarda TiN' e göre mekanik, aşınma ve korozyon özellikleri daha üstün olan ZrN ,CrN ve HfN gibi sert kaplamalar üretilmiştir [1].

Günümüzde üretilen kaplamalardan daha üstün aşınma, oksidasyon ve korozyon davranışları istenmesi ve aynı zamanda kaplama endüstrisinde ve kaplama teknolojilerindeki özelliklerde FBB teknolojilerindeki hızlı gelişime bağlı olarak daha

ekonomik, daha kaliteli üretim yapmak ve kaplama malzemelerin performanslarını ve aynı zamanda servis ömürlerini artırmak için daha üstün yüzey özellikleri gösteren ikinci jenerasyon yeni sert kaplama malzemelerinin geliştirilmesine ve üretilmesine çalışılmaktadır. Daha üstün özellikler gösteren kaplamaların geliştirilmesindeki ana yaklaşım farklı özellikler gösteren malzemelerin bu özelliklerinin birleştirilerek fonksiyonel olarak daha etkin çalışan kaplamalar üretmek olup, geliştirilmeye çalışılan kaplamaların daha yüksek sertliğe, aşınma direncine, tokluğa ve yorulma direncine sahip olmasıdır. İkinci jenerasyon kaplamalar olarak ifade edilen çok bileşenli kaplamalar özellikle ikili bileşenlerine göre genel olarak daha kompleks kompozisyonların ve çok fazlı mikroyapıların bir tek kaplama bünyesinde toplandığı kaplamalar olarak karşımıza çıkmakta ve yapıda tane, partikül veya fiber olarak bulunmaktadır. İkinci jenerasyon kaplamaların üretilmesinde öncülük eden araştırmacılardan Knotek ve arkadaşları (Ti,Al,V)C₃N kompozisyonlarında optimizasyona giderek ikili bileşenlerine göre daha üstün aşınma davranışı gösteren kaplamalar üretmişlerdir. Bu çalışma kompleks kompozisyonların veya kompleks fazların tek bir kaplama bünyesinde toplanması için sonradan yapılacak bir çok çalışmada esin kaynağı ve başlangıcı olmuştur. Jehn tarafından son yıllarda bu konuda yapılan çalışmalar yeniden gözden geçirildiği gibi ikili nitrür ve karbürler metal veya metal olmayan ilavesi ile daha üstün tribolojik performans gösteren çok bileşenli kaplamaların oluşturmaya olanak sağlamakta ve aşınma elementinin doğası ve miktarı kaplamanın tribolojik özelliklerini oldukça etkilemektedir. Bu incelemeler periyodik tablodaki Zr, Hf, V, Nb, Mo, Al ve Si gibi elementleride içeren çok sayıda elementler ile genişletilebilmektedir. Bu çalışmalar sonucunda ikili bileşenlerinin kafes yapılarını değiştirmeden çok yüksek miktarlarda üçüncü elementi içerdikleri belirlenmiştir. Örneğin YMK yapılı ikili TiN çok yüksek oranlarda bünyesinde Al çözerek YMK yapıda Ti-Al-N yada disperse olarak dağılmış AlN olarak vermektedir. Yine TiN kaplamalara Zr ilavesi yüzde yüz çözünürlüğe sahip olup YMK yapılı katı eriyik oluşturmaktadır. Ayrıca ikili bileşene ilave edilen üçüncü element kaplama bünyesinde bir den fazla faz oluşumuna olanak vermekte örneğin Ti-Si-N' de nc-TiN/ α -Si₃N₄ fazlarının oluşumu gibi yada W-Si-N çok bileşenli sisteminde amorf fazlar oluşmaktadır. Bunlara ilave olarak Ti-Zr-N, Ti-Hf-N, Ti-C-N gibi kaplamalar çok bileşenli kaplamalara örnekler verilebilir [1-9].

Genel olarak ikili sert kaplamalara metal veya metal olmayan element ilavesi sonucu oluşan farklı yapı ve kompozisyonların tek bir kaplama bünyesinde toplanmasının avantajları şu şekilde özetlenebilir [1-9]:

i-Kaplama bünyesinde farklı yapı ve kompozisyonların homojen şekilde birleştirilmesine olanak sağlar,

ii-Kaplamanın yapışma mukavemetini ve/veya sertliğini ve/veya tribolojik performansını artırır,

iii-Kaplamada kalıntı gerilme oluşumunu kontrol eder,

iv-Isısal ve kimyasal kararlılık sağlar

v-Faydalı bağ ve tane yapıları oluşturur,

vi-Faydalı latis yapılarına olanak sağlar,

vii-Belirli koşullarda kaplama yüzeyinde tabaka oluşumu (örneğin oksit) sağlar.

Bu çalışmada, FBB tekniği ile ZrN kaplama ve değişik oranlarda Hf elementi içeren yeni çok bileşenli (Zr, Hf)N kaplamaların üretilmesi ve üretilen bu kaplamaların mekanik, yapışma ve aşınma özelliklerine ilave edilen Hf elementinin etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu kaplamalara uygulanan termal oksidasyon işlemleri ile kaplamaların oksidasyon davranışları ve oksidasyon işlemlerinin kaplamaların yapısal, mekanik ve aşınma özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

2. SERT KAPLAMALAR

2.1. Giriş

Malzemenin bir başka malzeme ile kaplanması, en eski çağlardan beri uygulana gelen kaplanan malzemeye yeni özellikler kazandırma, koruma ve çekici kılma yöntemidir. Herhalde insan oğlunun ilk kaplama çabası, kendi vücudunu ortamın etkisinden koruma amacı ile örtünmesi ile başlamış ve kullandığı diğer malzemelere doğru yaygınlaşmıştır.

Malzeme yüzeyinin bir başka malzeme ile kaplanması temelde şu üç amaçtan birine veya bir kaçına hizmet eder ve amaca göre kaplamaları üç gruba ayırmak mümkündür.

- i- Fonksiyonel kaplamalar: Kullanılan malzemeye yeni mühendislik özellikler (aşınmaya, sürtünmeye direnç, sertlik, elektriksel iletkenlik gibi) kazandırmaya yönelik kaplamalardır,
- ii- Koruyucu kaplamalar: Kaplama, kapladığı yüzeyi çalıştığı ortamın zararlı etkisinden korumak amacı ile yapılmaktadır. Gerek yüksek sıcaklık oksidasyonu ve gerekse sulu ve organik sıvıların korozyonunun azaltılması veya engellenmesi amacıyla yapılan kaplamalar buna örnektir,
- iii- Dekoratif kaplamalar: Malzemeye bir başka malzemenin çekiciliğini kazandırarak, o malzemenin ticari değerini daha da artırmak amacıyla yapılan kaplamalardır.

Günümüzde her tip malzeme (metalik, inorganik, kompozit), yine her tip malzeme ile kaplanabilmektedir. Yüzey kaplama teknolojilerinin bu kadar yaygınlaşmasının nedeni hem ekonomik hem de teknolojiktir. Konvansiyonel bir malzemenin yüzeyinin kaplanması ile yüzey özelliği değiştirilirse yepyeni ve daha kullanışlı bir malzeme sistemi üretilmiş olmaktadır. Ayrıca pahalı ve kitlesele olarak üretimi zor olan bir malzeme yerine daha ucuz ve aynı amaçlara hizmet eden bir malzeme sisteminin sağladığı ekonomik avantajda büyük bir etkindir. Bazı durumlarda ise malzemeyi bir başka malzeme ile kaplayarak kullanmak bir zorunluluk olmaktadır. 20 nci asrın ikinci yarısında yüzey kaplamalar alanında “buhar fazından” elde edilen

kaplama türleri de girmiştir. Metallerin, alaşımların ve seramik olarak nitelendirilen bileşiklerin bir malzeme yüzeyini ince ve sert bir tabaka ile kaplamaları fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı yöntemle uygulanabilen buhar fazından biriktirme ile gerçekleşmektedir [10].

Büyük çoğunlukla Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) ve Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) yöntemleri ile üretilen TiN, ZrN ve CrN gibi sert kaplamalar, kütleli malzemelerin yüzey özelliklerini (kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini) geliştirmek ve uygulamadaki performanslarını ve servis ömürlerini artırmak amacıyla yönelik olarak endüstriyel uygulamalarda (elektrik-elektronik, korozyondan korunma, dekoratif ve tribolojik uygulamalarda) çok yoğun olarak kullanılan malzemelerdir. Literatürde belirtildiği üzere ticari anlamda fonksiyonel kaplama olarak buhar fazından ilk olarak üretilen sert kaplama TiN'dir [11]. TiN sert kaplamalar çok yaygın olarak tribolojik ve dekoratif amaçlı uygulamalarda kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda TiN'e göre özellikleri daha iyi olan geçiş elementlerinin kullanılmaları ile oluşturulan ZrN, CrN ve HfN gibi sert kaplama malzemeleri üretilmiştir [1,11].

Günümüzde kaplama endüstrisinde ve kaplama teknolojilerindeki hızlı gelişime bağlı olarak daha ekonomik, daha kaliteli üretim yapmak ve kaplama malzemelerin performanslarını ve aynı zamanda servis ömürlerini artırmak için daha üstün yüzey özellikleri gösteren yeni sert kaplama malzemelerinin geliştirilmesine ve üretilmesine çalışılmaktadır [12].

Özellikle fonksiyonel amaçlı yapılan kaplamaların tribolojik uygulamalarında karşılaşılan;

- i- kaplamanın kalkması, kaplamanın çatlaması, yüzeyde çok kısa sürelerde oluşan plastik deformasyon, yüzeyden parçaların kopması, ara sıra yüzeyde meydana gelen çizikler ve malzeme birikmesi gibi kaplamada oluşan erken hasarlar
- ii- aşamalı olarak kaplamanın kalkması, abrasiv, erosiv ve tribokimyasal aşınma gibi

etkenlerden dolayı yeni kaplamaların geliştirilmesine ve üretilmesine çalışılmaktadır [12].

Daha üstün özelliklere sahip kaplamaların geliştirilmesindeki ana yaklaşım farklı özellikler gösteren malzemelerin bu özelliklerinin birleştirilerek fonksiyonel olarak daha etkin çalışan kaplamalar üretmektir. Değişik uygulamalar için geliştirilmeye çalışılan kaplamaların daha yüksek sertliğe, mukavemete, tokluğa ve yorulma direncine sahip olması istenmektedir. Özellikle de tribolojik uygulamalarda kullanılan kaplamalarda ise bu özelliklerin yanı sıra sürtünme davranışları ve aşınmaya direnç özelliklerinin iyileştirilmesine çalışılmaktadır. Bu amaçla üretilen sert kaplamalardan beklenen özellikler [1,12];

- i- yüksek servis ömrü, daha iyi verim alabilmek için yüksek hızda besleme ve kesme işlemleri için daha üstün aşınma direnci,
- ii- enerji tüketimini azaltmak için daha düşük sürtünme direnci,
- iii- bazı uygulamalarda özellikle frenlerde, bağlantı civatalarında ve emniyet bağlantılarında sürtünmenin kontrol edilebilmesi,
- iv- bir çok tribolojik uygulamada sorunlar yaratan ve kesme ve biçimlendirme takımlarının performanslarını olumsuz yönde etkileyen karşı malzeme ve kaplama arayüzeyinde oluşan yapışma ve malzeme birikmesi gibi eğilimlerin azaltılması,
- v- daha hafif komponentlerin üretilmesi v.b,

sıralanabilir. Fakat bu tür üstün özelliklere sahip kaplamaların üretilmesinde teknolojik olarak bazı sınırlamalar mevcuttur. Bu sınırlamalar [1,12];

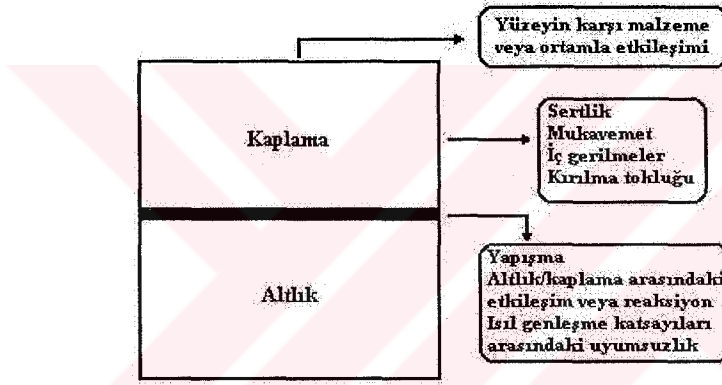
- i- kaplama proseslerinde genellikle altlık malzemesi önemli oranlarda ısındığı için potansiyel olarak kullanılması mümkün olan altlık malzemelerinde sınırlamalar olması,
- ii- kaplama ile metalik altlık malzemesi arasında oluşabilecek muhtemel galvanik eşleşmeler,
- iii- özellikle FBB yönteminde karşılaşılan kompleks yüzey geometrileri ve son olarak da kaplamanın altlık malzemesine zayıf yapışması veya çatlama ve kaplamanın bölgesel olarak atması gibi aşınma direncini azaltan etkenler,

olarak sıralanabilir.

Bütün bu ifade edilenler ışığında daha üstün özelliklere sahip ve aynı zamanda ekonomik kaplamaların üretilmesi için kaplama sisteminin çok iyi dizayn edilmesi ve anlaşılması gerekmektedir.

Kaplama/altlık malzemesi ve kaplama prosesi oldukça karmaşık bir yapı arz etmektedir. Bu yapı içerisinde bir çok kombinasyon yapılabilmesine rağmen bu kombinasyonların tamamının üstün özellikler göstermesi beklenemez, çünkü oldukça tatmin edici olmayan sonuçlar da elde edilmektedir.

Özellikle tribolojik ve korozyondan korunma uygulamalarında kaplama prosesi ve kaplama malzemesi seçimi çok kritik rol oynamaktadır. Şekil 2.1’ de gösterildiği gibi kaplama/altlık sisteminde bazı önemli kriterlerin sağlanması gerekmektedir ve bu açıdan bakıldığında karşımıza farklı özellikler gösteren üç farklı bölge çıkmaktadır [1].

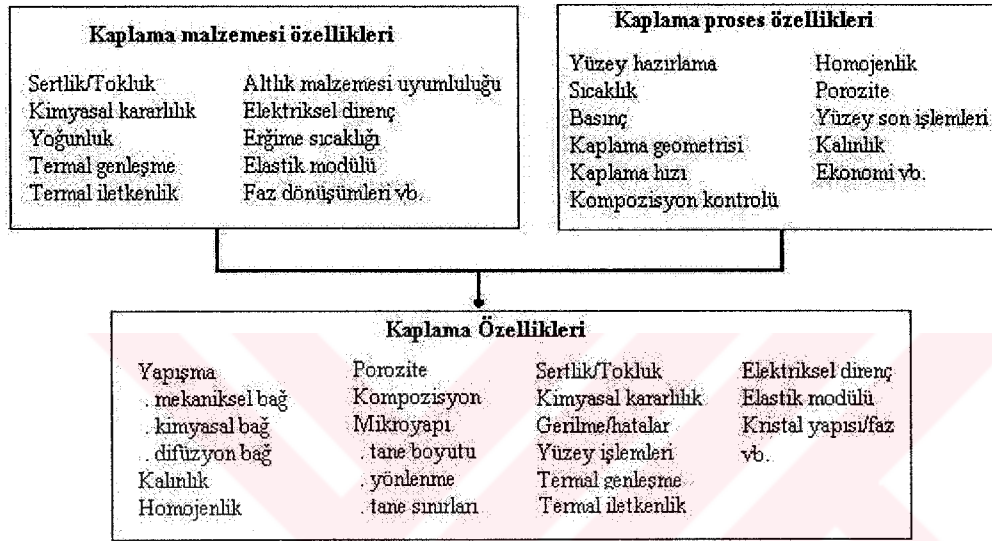


Şekil 2.1 Kaplama malzemesi seçiminde önemli parametreler [11].

Şekil 2.1’ den de görüleceği gibi bunlardan ilki altlık malzemesi ve kaplama arayüzey bölgesidir. Bu bölgede yapışma, karşılıklı etkileşim veya reaksiyon ve altlık malzemesi ile kaplama malzemesinin termal genleşmeleri arasındaki uyumsuzluktan etkilenir. İkincisi ise kaplama malzemesidir. Kaplamanın sertliğini, mukavemetini, iç gerilme durumunu, kırılma tokluğunu, termal kararlılığını ve termal veya elektriksel iletkenlik gibi özelliklerinde belirleyici rol oynayan kaplamanın kompozisyonu ve mikroyapısıdır. Üçüncü bölge ise kaplamanın yüzeyidir. Burada da önemli parametre kaplamanın çalışacağı ortam ve karşı malzeme yüzeyi arasındaki etkileşim veya etkileşime girme eğilimidir.

Kaplama sistemine bu açıdan bakıldığında kaplamanın kullanım alanına göre bazı özellikleri iyileştirilirken bazı özelliklerinden fedakarlık yapılması kaçınılmaz

olmaktadır. Örneğin korozyon aşınma olmaksızın meydana gelebilmesine rağmen aşınma, korozyon olayı ile birlikte meydana gelmektedir. Bu nedenle kaplama/altlık sisteminden ne beklendiğinin cevabı çok net olarak verilmelidir. Bu sistem içerisine üçüncü ayak olarak kaplama prosesinden kaynaklanan etkenlerde ortaya konulduğu zaman Şekil 2.2'den de görüleceği gibi kaplamadan istenilen veya beklenen özellikleri sağlamak daha kompleks bir hal almasına rağmen bu beklentiler en üst düzeyde karşılanmaya çalışılmaktadır [12].



Şekil 2.2 Kaplama seçim modeli [11].

2.2. Sert Kaplamaların Sınıflandırılması

Malzeme yüzeylerini kaplamak için kullanılan sert kaplama malzemeleri kimyasal bağlanma şekillerine göre Holleck tarafından üç grupta sınıflandırılmaktadır [2]. Bunlar;

- i- Metalik sert malzemeler: Periyodik tablodaki geçiş elementlerinin (IV-VIA grubu) oluşturduğu borürler, karbürler ve nitrürlerdir (TiB_2 , TiN , ZrN , WC).
- ii- Kovalent sert malzemeler: Elmas gibi, Al , Si ve B gibi elementlerinin oluşturduğu borürler, karbürler ve nitrürlerdir (B_4C , SiC , BN).
- iii- İyonik (seramik) sert malzemeler: Al , Zr , Ti ve Be gibi elementlerin oluşturduğu oksitlerdir (Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO).

Bütün bu sert malzeme grupları içerisinde en yaygın ve gelişmeye en müsait grup metalik sert malzemeler grubudur. Bu sert kaplama malzeme gruplarının bazı özellikleri şematik olarak Şekil 2.3’ de verilmiştir. Kimyasal bağlanma şekillerine göre farklı gruplarda ifade edilen bütün bu sert kaplama malzemeleri uygulama yerlerine göre avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Metalik sert malzemeler çok yönlü kaplamalar olarak kullanılabilmekte, iyonik sert malzemeler özellikle yüksek kararlılık ve karşılıklı yüzey etkileşimlerinin düşük olması gereken uygulamalarda kullanılmaktadır.

	Sertlik	Gevreklik	Ergime sıcaklığı	Kararlılık (-ΔG)	Termal genleşme katsayısı	Metal altlığa yapışma	Karşılıklı etkileşme eğilimi
Yüksek	k	i	m	i	i	m	m
	m	k	k	m	m	i	k
Düşük	i	m	i	k	k	k	i

k: kovalent bağ m: metalik bağ i: iyonik bağ

Şekil 2.3 Sert malzeme gruplarının değişik özellik ve davranışları [2].

2.3. Tribolojik Sert Kaplamalar

Tribolojik uygulamalar için üretilen yüzey kaplamalarının biriktirme sıcaklıkları oda sıcaklığından 1000 °C’ lere kadar çıkabilmekte ve kalınlıkları da birkaç mikrometreden birkaç milimetreye kadar ulaşabilmektedir. Bilindiği gibi çok ince kaplamalar atomistik yöntemlerle üretilirken, bazı yöntemlerdeki yüksek biriktirme sıcaklıkları, kaplamalarda arzu edilmeyen faz dönüşümlerine, yumuşamaya veya şekil değişimlerine neden olmaktadır.

FBB veya KBB yöntemleri ile sert kaplamaların üretiminde bu yöntemler özellikle mikroyapı ve kompozisyonun ayarlanmasında büyük esneklikler sağlamaktadır. Bu yöntemler ile üretilen kaplamalar çok yoğun bir şekilde kesici takımları ve diğer mekanik parçaları kaplamada kullanılmaktadır [12].

Günümüzde FBB ve KBB yöntemleri ile üretilen sert kaplama malzemeleri nitrürler (TiN, ZrN, CrN ve HfN vb.), karbürler (TiC, CrC, W₂C vb.), oksitler (Al₂O₃ vb.) veya bunların kombinasyonudur. Bu grupların dışında son yıllarda geliştirilen ve burada ifade edilmesinde büyük önem arz eden MoS₂, elmas benzeri karbon (DLC) ve elmas kaplamalar bu gruba girmektedir.

MoS₂ ve elmas benzeri kaplamalar düşük sürtünme katsayısına ($\mu = 0.05-0.25$ kuru ortamda) sahip kaplamalar olarak sınıflandırılabilir. Bu kaplamaların aşınma dirençleri genellikle nitrür, karbür ve oksit kaplamaların aşınma dirençlerinden düşük olmasına rağmen nitrürler, karbürler ve oksitler kuru ortamda 0.4-0.9 arasında değişen sürtünme katsayılarına sahiptir. Bütün bunların yanı sıra FBB veya KBB yöntemleri ile ticari olarak başarılı bir şekilde üretilen kaplamalarda yukarıda ifade edildiği gibi bir çok sınırlamalar mevcuttur. İşte bu sınırlamalardan dolayı kaplama teknolojilerindeki hızlı gelişmeler, tribolojik uygulamalar için yeni ve daha iyi performans gösteren kaplamaların üretilmesine çalışmaktadır. Bu amaçla üretilen kaplamalardan istenilen özellikler;

- i- kontrollü sürtünme davranışı (düşük, yüksek veya kararlı sürtünme) ve
- ii- yüksek aşınma direnci

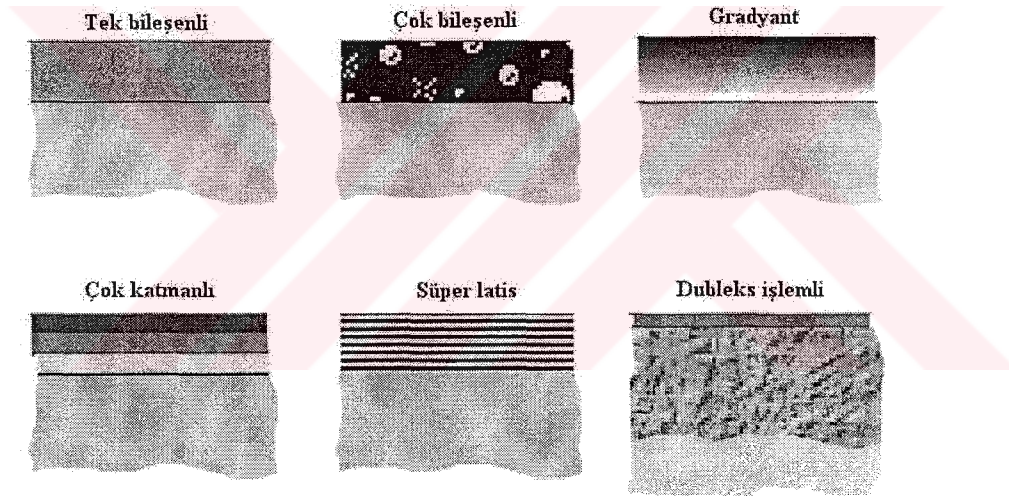
olup, bu özelliklerin sağlanabilmesi için kaplama ile altlık malzemesi arasındaki yapışmanın yeterince iyi olması ve kaplamada herhangi bir hasar olmaksızın iyi bir yük taşıma kapasitesine (yüksek sertlik, yüksek elastisite modülü) sahip olması gerekmektedir. Bu problemlerin üstesinden gelebilmek için günümüzde Şekil 2.4' de gösterildiği gibi yeni tek bileşenli (kübik bornitrür-CBN, karbonitrür-C₃N₄), çok bileşenli (üçlü veya dördü), çok katmanlı, süper latis veya dubleks işlemleri kaplamalar geliştirilmiştir ve halen bu tür kaplamalar üzerinde çok yoğun olarak araştırmalar devam etmektedir [3-9].

Bu çalışmada yeni geliştirilen kaplama grubundan çok bileşenli kaplamalar üzerinde daha geniş olarak durulacaktır.

2.4. Çok Bileşenli Sert Kaplamalar

Daha öncede ifade edildiği gibi ilk olarak üretilen ikili TiN ve TiC sert kaplama malzemesi kaplama endüstrisinde başarı ile uygulanmıştır. Aynı zamanda seçilen kaplama prosesine ve parametrelerine bağlı olarak bu kaplamaların göstermiş oldukları fiziksel ve kimyasal özellikler çok detaylı bir şekilde incelenmiştir [1,11]. Değişik ortamlarda ve pratik uygulamalarda değişik karşı malzemeler ile aşınma testlerine tabi tutulduklarında çok farklı aşınma davranışları gösterdikleri ortaya konmuştur. Daha sonraki çalışmalarda bu kaplamalardan daha üstün mekanik özellikler ve aşınma direnci gösteren ZrN , CrN ve HfN gibi kaplamalar geliştirilmiş

ve bu kaplamalarda çok yoğun ilgi görmüşlerdir [11]. Bu tek katmanlı kaplamaların kimyasal ve fiziksel özelliklerinin (kompozisyon, morfoloji, tekstür, sertlik vb.) iyi bilinmesine rağmen hala bu kaplamalara endüstriyel ve ticari anlamda ilgi duyulabilmesi için bu özelliklerinin geliştirilmesine gereksinim duyulmuştur. Bu ikili sert kaplamalardan, metal ve/veya metal olmayan elementlerle alaşımlama yolu ile yeni üçlü ve dördü Ti-C-N, Ti-Al-N, Ti-Zr-N, Ti-Al-Zr-N, Ti-Hf-N ve Ti-Al-V-N gibi sert kaplama malzemeleri üretilmiştir. Değişik metal ve/veya metal olmayan elementlerin ilavesi ile ikili sert kaplamaların alaşımlanması sonucu tek bir kaplamada oluşturulan değişik yapıların ve kompozisyonların, çok bileşenli sert kaplamaların değişik fiziksel özelliklerinde bir iyileşme (difüzyona engel ve düşük sürtünme), altlık malzemesi ile kaplama arasındaki fiziksel ve kimyasal uyumsuzluk da bir azalma yani yapışmanın iyileşmesi, kaplamada oluşan kalıntı gerilmelerin kontrolü, kaplamanın sertlik veya tokluğunda artışların sağlandığı görülmüştür.



Şekil 2.4 Tribolojik uygulamalar için kullanılan kaplamalardaki gelişmeler [12].

Knotek ve arkadaşlarının [6,8] yapmış oldukları çalışmalarda, TiN ikili sisteme metal olmayan ve değişik oranlarda karbon ilavesi ile üretilen üçlü sert kaplamaların kesme takımlarının performansını çok arttırdığı belirtilmektedir. TiN kaplamaya, Al ilavesi ile oluşturulan (Ti,Al)N kaplamaların aşınma ve yüksek sıcaklıklarda yüzeyde oluşan kararlı Al_2O_3 tabakası sayesinde oksidasyon direncinin arttığı belirtilmektedir [6]. TiN kaplamaya Zr ilavesi ile üretilen TiZrN üçlü sisteminde yüzeyde oluşan kararlı ZrO_2 sayesinde bu kaplamanın oksidasyon direncinin arttığı belirtilmektedir [6]. Literatürde ikili sistemlere metalik veya metalik olmayan element ilavesi ile oluşturulan çok bileşenli kaplamaların daha iyi yapışma özellikleri gösterdiği

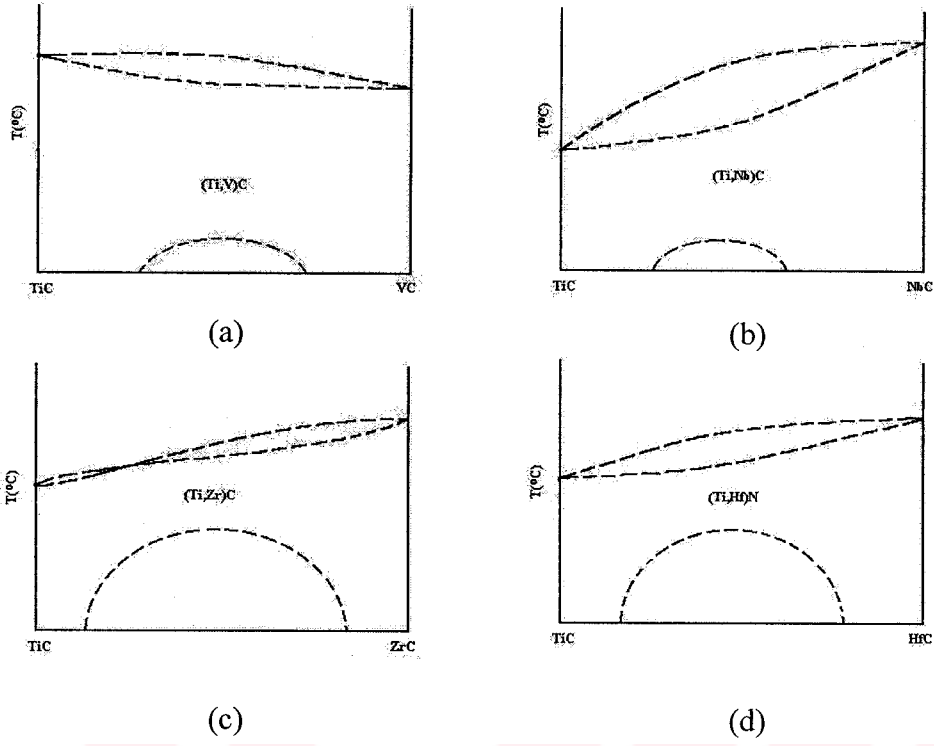
belirtilmektedir. Bu duruma kaplama/altlık sisteminde ara yüzeyde süreksiz fazların olmayışı, daha yoğun bir yapıya sahip olmaları ve/veya daha düşük kalıntı gerilmeler içermeleri neden olarak gösterilmektedir [3,5,6,8,9,13-15].

2.4.1. Üçlü ve Dörtlü Sistemlere Sahip Metalik Sert Kaplamalar

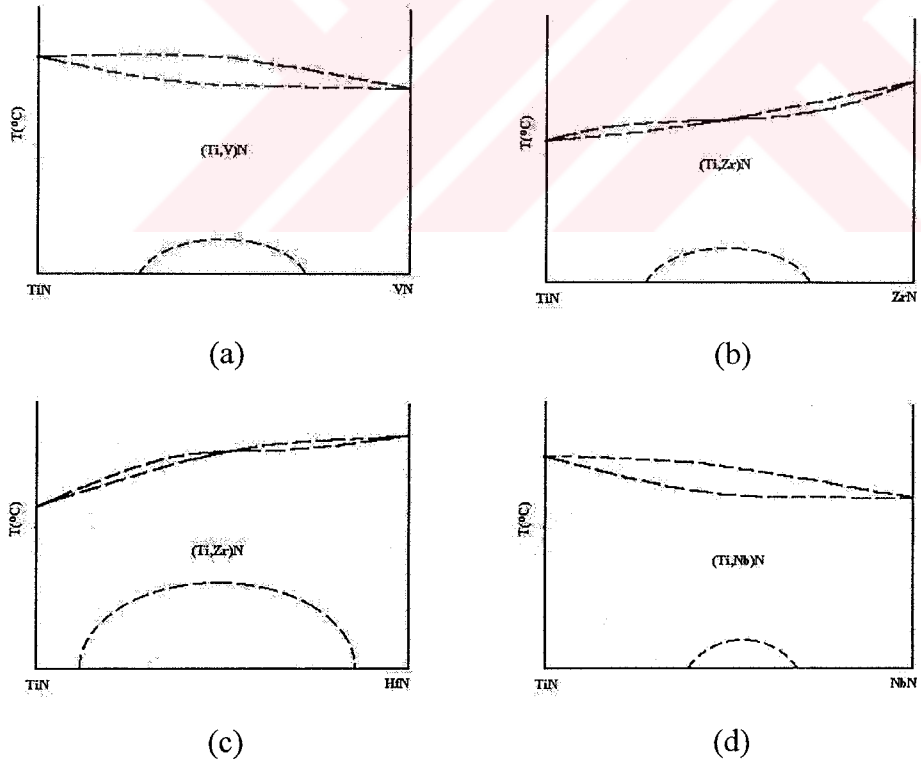
Geçiş elementlerinin (Ti, Zr vb.) oluşturduğu ikili nitrürler ve karbürler genellikle katı halde birbirleri içerisinde tamamen çözünürlüğe sahip ve NaCl (FCC) kristal yapıdadırlar. TiC ve TiN ikili sistemlerinin diğer geçiş elementlerinin ikili nitrür ve karbürler ile oluşturduğu faz diyagramları Şekil 2.5 ve Şekil 2.6’ da verilmiştir. Şekil 2.5 ve 2.6’ dan da görüleceği gibi ikili sisteme metal veya metal olmayan element ilavesi durumunda çok bileşenli sistemin faz diyagramında bir değişim görülmemektedir. Bu duruma ilave olarak geçiş elementlerinin oluşturduğu ikili karbür ve nitrürlerde birbirleri içerisinde tam çözünürlüğe sahiptirler [2-5]. Genellikle üretilen bu üçlü ve dörtlü metalik sert malzemeler, ikili sistemlerine göre daha üstün fiziksel, kimyasal, mekanik ve tribolojik özellikler göstermektedir.

Geçiş elementlerinin oluşturduğu bu ikili nitrür veya karbürlere metal veya metal olmayan element ilavesi ile oluşturulan çok bileşenli sert kaplamaların daha üstün mekanik özellikler (sertlik, mukavemet gibi) göstermesinin nedeni ikili sisteme ilave edilen metalik ve metalik olmayan elementlerin çok bileşenli sistemin elektronik durumunun değişmesinden ve kristal karışımından kaynaklanmaktadır.

Bilindiği gibi malzemelerin elektronik durumunu açıklayan en uygun parametre valans elektron konsantrasyonudur. İkili sert metalik kaplamalara metal veya metal olmayan element ilavesi ile çok bileşenli metalik sert kaplama sisteminin valans elektron konsantrasyonundaki değişim çok bileşenli sistemde bağlanma enerjisini değiştirdiğinden bunun bir sonucu olarak sert kaplama malzemesinin özelliklerini de değiştirmektedir [2]. Şekil 2.7’ da gösterildiği gibi ikili ve üçlü metalik sert kaplama sisteminde valans elektron konsantrasyonuna bağlı olarak sertlikteki değişim verilmiştir. İkili ve üçlü sert metalik karbür ve nitrür kaplama sistemlerinin özellikleri valans elektron konsantrasyonuna bağlı üç farklı şekilde etkilenebilmektedir [1].



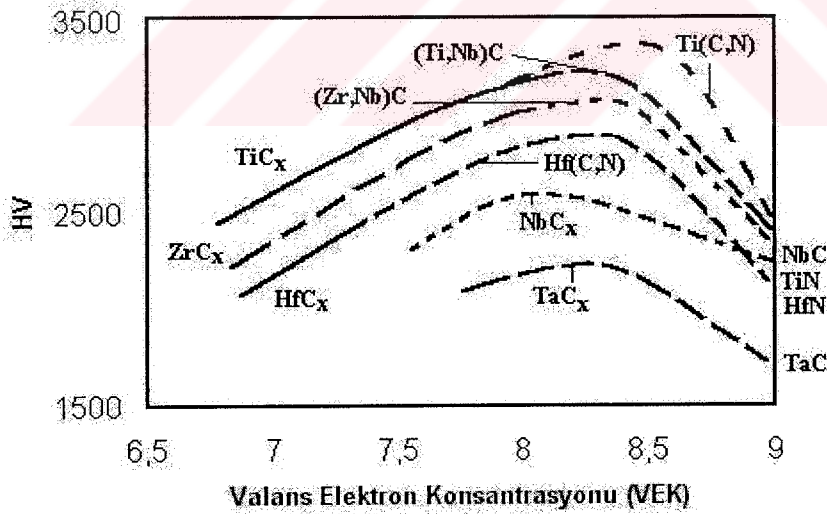
Şekil 2.5 TiC' ün diğer elementlerin karbürleri ile oluşturduğu denge diyagramlarındaki çözünürlük durumları [2].



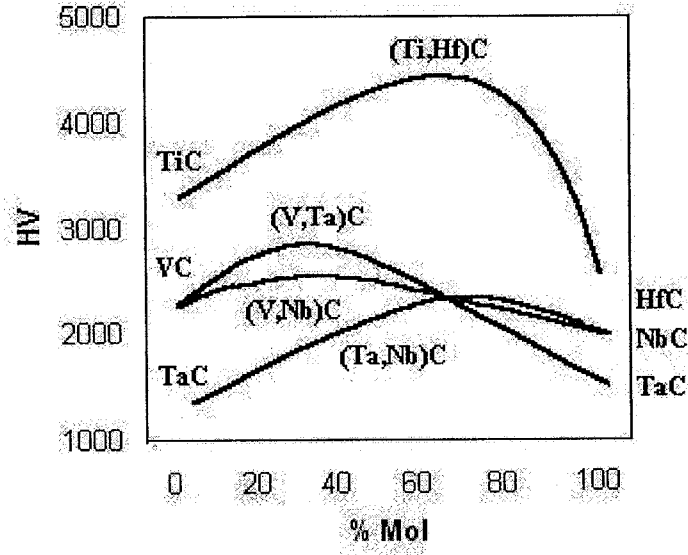
Şekil 2.6 TiN' nin diğer elementlerin nitrürleri ile oluşturduğu denge diyagramlarındaki çözünürlük durumları [2].

- i- Valans elektron konsantrasyonu, metal ve metal olmayan elementler arasındaki stokiometrik oran yolu ile ayarlanabilir. Sert kaplama malzemelerinin özellikleri bu orandan oldukça etkilenmektedir.
- ii- Valans elektron konsantrasyonu üçlü sistemlerde olduğu gibi sisteme farklı valansa sahip metal veya metal olmayan atomlar ilavesi ile ayarlanabilir.
- iii- Sisteme aynı valansa sahip farklı atom ilavesi ile atomlar arası mesafe ayarlanarak kimyasal bağlanma enerjisi değiştirilebilir.

Çok bileşenli metalik sert kaplama malzemelerinin mekanik özelliklerinin değişimine neden olan diğer bir etki de, sisteme metal ilavesi durumunda kristal kafeslerindeki değişim, metalik olmayan element ilavesinde ise alt kafeslerdeki yer değiştirme sonucu, ya yapıda farklı fazların oluşumu veya katı eriyik sertleşmesi ile meydana gelmesidir. Şekil 2.8’ de gösterildiği gibi aynı valansa sahip karbürlerin oluşturduğu çok bileşenli sistemlerde faz dağılımının veya katı eriyik sertleşmesinin bileşime bağlı olarak çok bileşenli sistemin sertliğini artırıcı yönde olumlu etkisi Holleck tarafından belirtilmiştir [2].



Şekil 2.7 Valans elektron konsantrasyonunun fonksiyonu olarak ikili ve üçlü sert kaplama malzemelerindeki sertlik değişimi [2].



Şekil 2.8 İkili sert kaplama malzemelerine değişik oranlarda ilave edilen metalik veya metalik olmayan elementlerin, çok bileşenli sert kaplamaların sertlikleri üzerine etkisi [2].

3. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMİNİN ESASLARI VE İNCE FİMLERİN MİKROYAPISI

3.1. Giriş

Kaplama işlemi, malzeme yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmek ve tek bir malzemeden elde edilmesi mümkün olmayan çeşitli özelliklerin kombinasyonuna sahip malzeme üretmek amacı ile yapılmaktadır. İleri teknoloji uygulama için önemli kaplama yöntemleri; plazma ve termal spreyleme teknikleri, elektro-kimyasal biriktirme, kimyasal buhar biriktirme (KBB) ve fiziksel buhar biriktirme (FBB) gibi yöntemlerdir.

Bu yöntemlerden, tribolojik uygulamalar açısından en yaygın olarak kullanılan yöntem FBB yöntemidir. FBB yönteminin ilk uygulaması, Faraday'ın 1850 yılında metalleri vakum altında buharlaştırarak ürettiği kaplamalar olarak kabul edilebilir. Kundt ise 1888 yılında, bu yöntem kullanılarak üretilmiş ince filmlerin optik özellikleri üzerine bazı çalışmalar yapmıştır [16]. Toz halindeki nitrürlerle ilgili gaz fazında yapılan çalışmalar 1912 yılından sonra hız kazanmıştır. 1940 ve 1950 li yıllar arasında nitrür ve karbürlerle ilgili çalışmalar artmış ve bu yıllarda KBB tekniği kullanılarak toz sentezi yapılmıştır. 1970' li yılların başında vakum teknolojisinde sağlanan gelişmelere bağlı olarak FBB tekniği, endüstriyel olarak kullanılmaya başlamıştır [17].

Kaplama özelliklerinin kaplama mikroyapısına, yapıda oluşan fazlara ve kimyasal kompozisyona bağlı olduğu çok iyi bilinmektedir. Kaplama mikroyapısı ve buna bağlı olarak kaplamanın özellikleri kaplama biriktirme parametrelerine ve aynı zamanda altlık malzemesinin özelliklerine son derece bağımlılık göstermektedir. Bu nedenle mikroyapısal çalışmalarının (atomik yapı, faz, tane ve yapısal hatalar) çoğu malzemelerin fiziksel özellikleri ile ilişkilendirilmektedir. Özellikle ince film veya kaplamalarda bu tür çalışmalar, oldukça dengesiz koşullarda biriktirilen ince film veya kaplamalarda mikroyapı ve özellikler arasındaki ilişkiyi kurabilme açısından son derece önem taşımaktadır. Denge şartlarından uzaklaşarak yapılan biriktirme

işleminin sonucunda kaplamalarda oldukça yoğun kafes hataları (boşluklar, dislokasyonlar, tane sınırları) ve ikinci faz çökelmeleri meydana gelebilmektedir. Filmlerin biriktirme işlemleri esnasında genellikle malzeme akışı yöne bağımlı olduğundan, kaplamaların mikro yapısı ve buna bağlı olarak fiziksel özellikleri anizotropik davranış göstermektedir. Buhar biriktirme yöntemleri ile üretilen ince filmlerin mikroyapıları ile biriktirme proses parametreleri arasında genel bir ilişki kurabilmek için literatürde çok yoğun girişimler yapılmış fakat biriktirme prosesinin doğasından kaynaklanan zorluklar, filmin büyümesi esnasında karşılaşılan bir çok kinetik sınırlamalar, mikroyapı ve mekanik özellikler arasında genel bir ilişki kurmayı oldukça zorlaştırmıştır. Buna rağmen üretilen kaplamaların tekrarlanabilirliği ve yeni kaplamaların geliştirilmesi veya üretilmesi açısından bu ilişkinin kurulması çok önemlidir. Bu nedenle buhar biriktirme yöntemleri ile üretilen kaplamaların mikroyapıları ile fiziksel özellikleri arasında sağlıklı bir ilişki kurabilmek için filmin çekirdeklenmeden büyümesine kadar geçen sürecin iyi anlaşılması ve bilinmesi gerekmektedir [11, 21,22].

3.2. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

FBF yöntemi vakum ortamında kaplama malzemesinin fiziksel enerji ile buhar fazına geçirilerek bir taban malzeme üzerine yoğunlaştırılması esasına dayanır. FBF yöntemi gaz fazının elde ediliş yöntemine göre buharlaştırma sıçratma olmak üzere iki gruba ayrılabilir [19].

Her iki yöntemle elde edilen gaz fazı, ortama reaktif bir gazın ilave olarak verilmesi ile reaktif buharlaştırma veya sıçratma olarak adlandırılır [16]. Bu iki yöntemde de kaplanan altlık malzemesine negatif potansiyel (bias) uygulanması ile atomların iyonize edilmesi durumunda yöntemle iyon kaplama adı verilmektedir.

Buharlaştırma yöntemi ile yapılan kaplamalar için gerekli olan buhar fazı rezistansla, indüksiyonla, elektron bombardımanı ve katodik arkla buharlaştırma yöntemleriyle elde edilir.

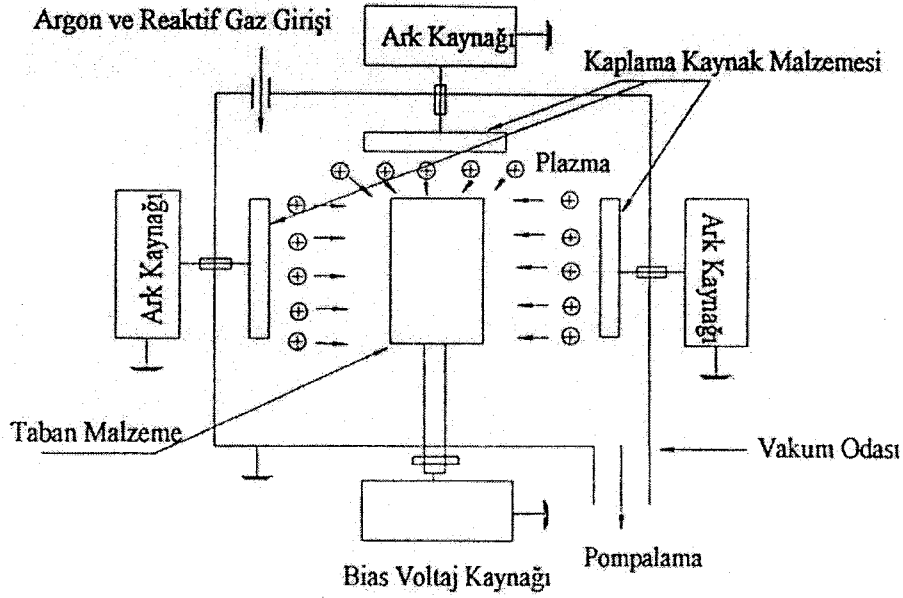
Sıçratma yöntemi ile yapılan kaplamalarda pozitif inert gaz iyonları (genellikle argon) kaplama malzemesini bombardıman ederek atomları yerinden oynatırlar. Buhar fazına geçen atomlar taban malzeme üzerine biriktirilirlir. Sıçratma işleminde iyon kaynağı olarak iyon tabancası veya plazma kullanılmaktadır.

FBB tekniği ile hemen hemen her metal, alaşım, seramik, metallerearası ve bazı polimerik tipteki malzemeler ile bunların kombinasyonundan oluşan malzemeler, vakum ortamındaki çalışma sıcaklıklarında kararlı olan bütün altlık olarak kullanılan malzemelerin üzerine kaplanabilmektedir.

FBB yöntemlerinden biri olan katodik ark buharlaştırma yöntemi ile genel olarak sert ve aşınmaya dirençli kaplamaların üretimi başarı ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde, buhar fazının elde edileceği malzeme katot, kaplanacak taban malzeme ise anot olarak vakum odasına yerleştirilir. Sisteme uygulanan düşük voltaj (10-30 V) ve yüksek akım (100-200 A) etkisiyle katot yüzeyinde ark meydana gelir. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği noktalarda sıcaklığın çok yüksek değerlere ulaşması, bu noktalarda ergime ve buharlaşmalara neden olur. Katot üzerinde arkın oluştuğu noktalar sabit değildir ve hızla yer değiştirirler. Bu durumda katodun homojen olarak buharlaşmasını sağlar. Oluşan buhar fazı, katot önündeki yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgede çarpışmalara maruz kalarak hızla iyonize olurlar. Homojen olmayan potansiyel dağılımı ve plazma nedeniyle iyonlar bu bölgeden hızla uzaklaştırılırlar. Bias voltajı uygulanmış taban malzemeye doğru yönlendirilen iyonlar reaktif gazla reaksiyona girerek taban malzeme üzerinde biriktirilirler [20]. şekil 3.1' de katodik ark yöntemi şematik olarak gösterilmiştir [19].

Katodik ark buharlaştırma yöntemi metalik partiküllerin yaklaşık % 100 seviyelerinde iyonizasyonu, yayılan iyonların yüksek kinetik enerjiye sahip olması ve yüksek buharlaştırma verimi gibi önemli avantajlara sahiptir. Katodik ark yöntemi ile üretilen filmler uygun mikro yapılara ve çok iyi yapışma özelliklerine sahiptirler.

Bu yöntemin en önemli dezavantajı film yapısında makro partiküllerin oluşmasıdır. Makropartikllerin oluşum sebebi ise katot üzerinde arkın oluştuğu noktaların aşırı ısınması sonucu “droplet” adı verilen büyük sıvı ktellerinin de (metal damlacıkları) iyonlarla beraber taban malzeme yüzeyine taşınmasıdır. Bu oluşumun önüne geçebilmek amacı ile de değişik yöntemler ile manyetik alanlar oluşturularak yüklü iyonların tercihli olarak katoda yönlenmesi sağlanmaktadır. Böylece yüksüz makropartikller bu manyetik alanlardan etkilenmemekte ve daha az makropartikll daha hızlı film biriktirilmektedir.



Şekil 3.1 Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi [19].

3.3. İnce Filmlerde Mikroyapı Gelişimi

Buhar biriktirme yöntemleri ile elde edilen filmlerin yapıları, temel olarak çekirdeklenme ve büyüme aşamaları ile kontrol edilir. Bu aşamalar genel olarak adsorbsiyon, yüzey difüzyonu, kimyasal bağlanma ve diğer atomik prosesleri içermektedir [11, 21-23].

Belirli bir hızla yüzeye doğru yönelen gaz fazındaki atomlar veya moleküller altlık malzemesinin yüzeyine ya adsorbe olmakta ya da yüzeyden yansımaktadırlar. Yüzeye adsorbe olan atomlar filmi oluşturmak için bir araya gelmeden önce sahip oldukları enerjiye bağlı olarak yüzeyde belli bir mesafeye kadar difüze olabilir veya yeniden buharlaşabilirler. Yüzeye adsorbe olan atomların yüzey difüzyonu ile birbirleriyle etkileşim mesafesine gelmeleri sonucunda atomların birbirleri ile reaksiyona girmeleri film malzemesini oluşturan fazlar ve bu fazları oluşturan atomlar arası bağları meydana getirir. Bu aşamadaki atomların bir araya gelerek oluşturdukları kümeler çekirdek adı verilir ve artık bu çekirdekler etrafında filmin büyümesi işlemi başlamıştır. Filmin büyümeye başlaması ile birlikte filmin yapısı ve morfolojisinde gelişmeye başlar. Bu aşamada filmin kristal yapısı, filmde meydana gelen yönelme, yüzey topografyası ve büyüme morfolojisi de gelişmektedir. Filmin büyümesi esnasında oluşan ilk katmanlar Epitaksi olarak adlandırılan altlık malzemesinin kristal yapısının devamı şeklinde oluşmaktadır. Ancak filmin

büyümesi aşamasında film belirli bir kalınlığa geldiğinde filmi oluşturan fazlara bağlı olarak farklı bir kristal büyümesi gerçekleşmektedir [11, 21,22].

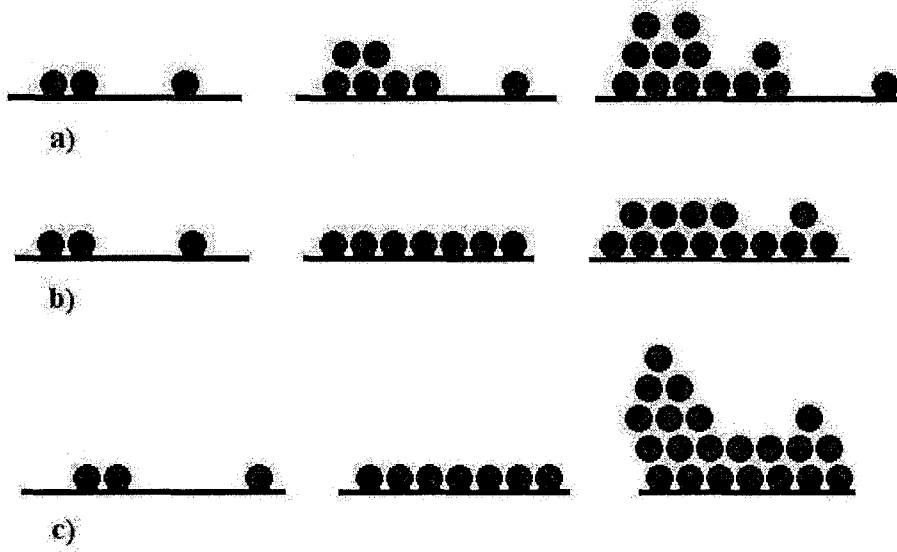
Buhar fazından gelen atomlar film yüzeyine adsorbe olduklarında sahip oldukları enerji ve sıcaklıklara bağlı olarak yüzeydeki diğer atom veya moleküllere doğru difüzyona uğrarlar. Buhar fazındaki atomların yüzeye adsorbsiyonu işleminde; gaz basıncı, yüzeye gelen atomların hızı ve konsantrasyonu, aktivasyon enerjileri ve sıcaklık gibi özel atomik prosesler devreye girerek bu atomların yeniden buharlaşmasına, çözünmesine veya çekirdeklenmeyi başlatacak kümelerin oluşmasına neden olmaktadır. Adsorpsiyon süresi ve difüzyon mesafesi, difüzyon ve desorpsiyon (yüzeyden ayrılma) aktivasyon enerjilerine bağlıdır. Yüzeye çok düşük çarpma hızlarında çekirdeklenme ve film oluşumu meydana gelmemektedir. Yüksek çarpma hızlarında kararlı ve yarı kararlı atom kümeleri oluşabilir ve difüze olan atomların birbirleri ile bağlanması sonucunda büyüme gerçekleşebilmektedir.

Atomların yüzeye adsorbsiyonu aşamasından sonra atomların bir araya gelerek kararlı çekirdek oluşturabilmeleri için yüzey difüzyonu meydana gelmektedir. Yüzey difüzyonu, küçük atom kümelerin oluşumunun gerçekleşebilmesi için atomların birbirlerine doğru hareketi, bu küçük kümelerin kendi içlerindeki hareketleri ve son olarak çekirdeklenmeye neden olacak büyük kümelerin oluşumu için bu kümeciklerin yeniden düzenlenmesi gibi birkaç aşamada meydana gelmektedir. Yüzey difüzyon hızı, atomların difüzyon aktivasyon enerjilerine ve reaksiyon yüzey sıcaklığına oldukça bağlıdır. Aktivasyon enerjisi düştükçe ve sıcaklık arttıkça yüzey difüzyon hızı artmaktadır, tersi durumunda ise yüzey difüzyon hızı azalmaktadır. Atomların difüzyon hızlarının artması, atom hareketliliğini artırarak çok sayıda çekirdek oluşumuna neden olacaktır. Çekirdek yoğunluğundaki artış bu çekirdeklerden büyüyen kolonların kalınlığını etkilemektedir. Difüzyon hızının azalması ile yüzeye adsorplanan atomların hareketliliği azalacağından adsorbe olduğu bölgelerde çekirdeklenmeye çalışacak ve böylece oldukça düzensiz bir film yapısı meydana gelecektir [11, 21,22].

Çekirdeklenme aşamasından sonra filmin büyümesi aşaması gerçekleşmektedir. Film büyümesi için çekirdek oluşumunda olduğu gibi yoğunlaşma, difüzyon ve desorpsiyon adımları büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle kaplama yapısı, biriktirme hızı ve malzeme sıcaklığı ile belirlenmektedir. Genel olarak film büyümesi her bir çekirdek üzerinde bağımsız olarak başlar. Bu nedenle daha önceki aşamada

oluşan çekirdeklerin yoğunluğu, filmi oluşturan tane ve kolon boyutlarını etkilemektedir. Aynı zamanda difüzyon hızının düşük olduğu durumlarda filmin büyümesi bağımsız kristalitler şeklinde meydana gelmekte ve film poroz bir yapıya ve kaba bir yüzey topografyasına sahip olmaktadır. Daha yüksek malzeme sıcaklıklarında atomlar daha hareketli olduğundan oluşan çekirdeklerin daha homojen büyümesi sonucunda oldukça düzgün yüzey topoğrafyasına sahip yoğun bir kolonsal yapı oluşmaktadır [11, 21,22].

Filmin büyümesi esnasında gelişen olayları açıklamak için temelde üç büyüme modeli yaygın olarak kullanılmaktadır [21-25]. Şekil 3.2' de gösterildiği gibi bu modeller adacık veya Volmer-Weber, tabaka veya Frank-van der Merwe, ve karışım (tabaka + adacık) veya Stranski-Krastanov modelleri olarak isimlendirilmektedirler. Adacık veya Volmer-Weber modelinde küçük atom salkımları altlık malzemesi yüzeyinde direkt olarak çekirdeklenir ve daha sonra yoğunlaşan fazın bu adacıkları büyütmesi ile film büyümesi gerçekleşmektedir. Bu durumun gerçekleşebilmesi için yüzeye biriken atomların veya moleküllerin altlık malzemesine göre bir birlerine daha güçlü bağlanmaları gerekmektedir. Diğer bir ifade ile film ile altlık malzemesi arasındaki bağın zayıflaması, ara yüzey enerjisini artırdığı gibi toplam yüzey enerjisini de artırmaktadır. Tabaka veya Frank-van der merve modeli ise Wolmer-Weber modeline göre tamamen zıt karakteristik özelliktedir. Bu modelde atomlar altlık malzemesinin yüzeyine birbirlerine bağlandıklarından daha güçlü bağlandıklarından yüzeye yoğunlaşan ilk atomlar tamamen yüzeyi tabaka şeklinde kaplarlar. Film büyümesi sırasında toplam yüzey enerjisi altlık mazlemesinin yüzey enerjisinden düşük ise tabaka veya Frank-van der Merve büyüme modeli gerçekleşmektedir. Tabaka artı adacık veya Stranski-Krastanov büyüme modeli ise diğer iki modelin karışımı bir modeldir. Bu modelde althık malzemesi üzerinde ilk tabakanın oluşumundan veya birkaç tabakanın oluşumundan sonra bu tabakalar üzerinde adacıklar oluşarak film büyümesi gerçekleşmektedir. Bu büyüme modelinin gerçekleşmesinde bağlanma yüzey enerjilerindeki değişim, tabaka büyüme karakteristiği gibi parametreler etkin rol oynamaktadır. Örneğin kafes parametresi ve simetri, moleküllerin yönelmesi gibi etkenler katmanlı büyüme için yüksek serbest enerji gereksinimi ihtiyacı doğuracağından büyüme adacık oluşumu ile devam ederek gerçekleşmektedir [23-25].



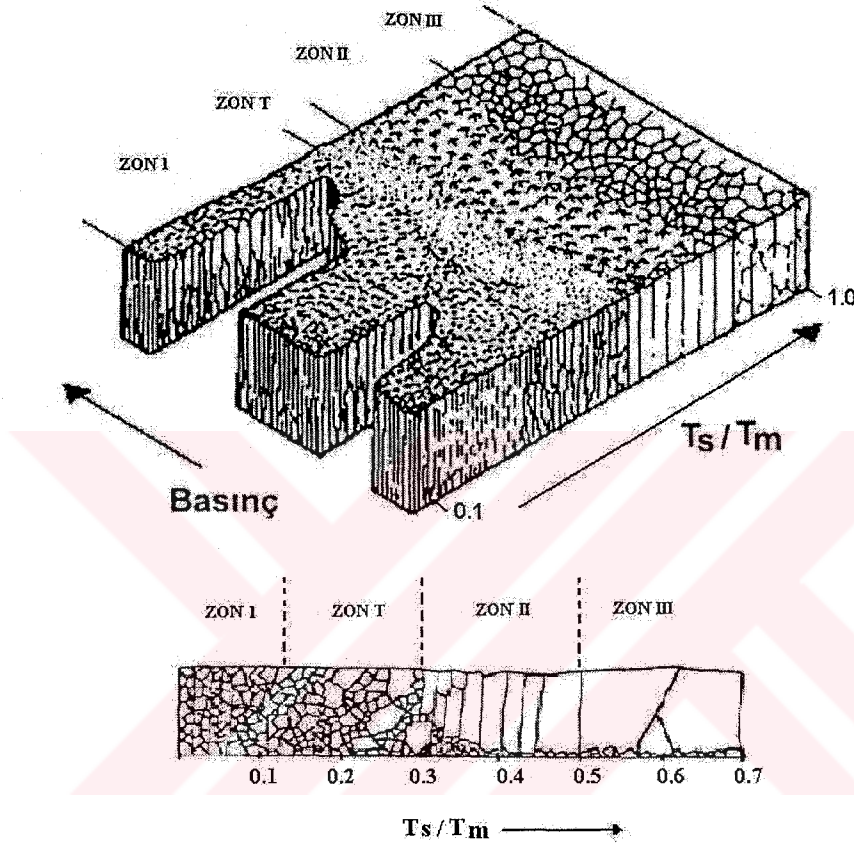
Şekil 3.2 Film veya kaplamaların büyüme kademesindeki modeller (a) ada (Volmer-Weber), (b) katman (Frank-Van der Merwe) ve (c) karışık (Stranski-Krastanow) [26].

Şekil 3.3’ de görüleceği gibi büyüme morfolojileri de çeşitli yapısal zon modelleriyle açıklanmaktadır. Bu modeller Zon I, Zon T, Zon II ve Zon III olarak isimlendirilmektedir. Son yirmi yıldan bu yana ince film mikroyapısı ile biriktirme parametreleri arasındaki ilişki çok yoğun bir şekilde araştırılmış ve bu araştırma sonuçlarının yapısal zone modellerinin daha iyi anlaşılmasına ve geliştirilmesine yardımcı olması amaçlanmıştır [11, 21,22].

Zon I yapısı düşük kaplama sıcaklıklarında ($T_s/T_m < 0.3$) yani yüzey difüzyonunun ihmal edilebileceği sıcaklıklardaki biriktirme işlemleri esnasında oluşan yüksek çekirdeklenme yoğunluğundan kaynaklanan ince kolonsal bir yapıdır. Ancak Zon I yapısı yüksek oranda kafes hataları ve tane sınırlarında poroziteler içermektedir.

Zon II yapısı, taban malzemesi sıcaklığının arttığı ($0.3 \leq T_s/T_m < 0.5$) durumda yüzey difüzyonu ve atom hareketliliği artacağından, difüze olan atomlar ince kolonlu yapıdaki tane sınırı boşluklarının doldurulması ile daha homojen ve tane sınırlarının difüzyonu ile ince kolonların birleşerek daha iri kolonlu bir yapının oluşmasıyla elde edilmektedir. Oldukça yoğun ve yüzeyi düz görünüşlü kolonlu bir yapıdır. Tane boyutu, T_s/T_m oranı arttıkça artmakta ve çok yüksek T_s/T_m oranlarında taneler film kalınlığı boyunca genişleyebilmektedir.

Zon III yapısı, çok yüksek sıcaklıklarda ($T_s/T_m \geq 0.5$) yapılan biriktirme işlemleri esnasında, hacimsel difüzyon veya yeniden kristalleşme yardımı ile daha önceden oluşan kolonların büyümesi ile oluşan eş eksenli kalın kolonsal tanelerden oluşan bir yapıdır. Biriktirme işlem sıcaklığı yüksek olduğundan yüzey difüzyonu ile yapıdaki porozite miktarı da düşüktür.



Şekil 3.3 Thornton'un geliştirmiş olduğu kaplama sıcaklığı ile azot basıncındaki değişimin kaplama morfolojisine etkileri (T_s : altlık malzemesi sıcaklığı ($^{\circ}\text{K}$), T_m : kaplama metalinin ergime sıcaklığı ($^{\circ}\text{K}$)) [11].

Thornton yukarıda ifade edilen bu yapısal zone modelini biraz daha genişleterek Zon T yapısını ortaya koymuştur [11]. Zon T yapısı geçiş bölgesi olarak Zon 1 ve Zon II arasında oluşan bir yapıdır. Bu bölgede morfoloji zayıf tane sınırlarına sahip, sıkı paketlenmiş fiber tanelerden oluşmaktadır. Zon T yapısına sahip film veya kaplamalar bu zonu çevreleyen diğer zonlara göre daha yoğun ve yüzey morfolojisi daha düzgündür. Gaz basıncındaki düşme ile birlikte film morfoloji boyutundaki azalma ve filmin yoğunlaşması, iyon bombardıman olayı ve elastik olarak geri saçılan gas atomlarıyla ilgilidir. Yüksek basınçlar için, Zon T veya Zon II yapısını elde etmek için yüksek T_s/T_m şartının sağlanması gerekmektedir.

Mesier ve arkadaşları TiB_2 , BN ve SiC kaplamalar için Zon 1 ve Zon T arasındaki sınırın düzensiz olduğunu ve uygulanan gaz basıncının bir fonksiyonu olarak bu sınırın altlığı uygulanan negatif hızlandırma voltajı (bias) ile değiştiğini bulmuşlardır [11]. Bombardıman enerjisi arttığı zaman Zon T genişliği Zon 1 yapısına kadar ulaşmaktadır. Aynı zamanda Zon 1 ve Zon T kolonsal yapıları ya kristalin yada amorf olmaktadır. FBB kaplamalarda çok iyi yüzey özelliklerine sahip Zon T ve Zon II yapıları tercih edilmektedir ve kaplamalar bu yapı zonlarının olduğu koşullarda gerçekleştirilmektedir [11, 21,22].



4. İNCE FİMLERİN KARAKTERİZASYON DENEYLERİ

4.1. Giriş

Bir malzemenin makroskopik özellikleri o malzemenin yapısına son derece bağımlılık göstermektedir. Bu nedenle malzeme biliminde yapı-özellik ilişkisi önemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Malzeme yapıları atomistik seviyelerden bildiğimiz mühendislik yapılara kadar çok değişik düzeylerde ifade edilebilmektedir. Bununla birlikte en yaygın olarak üzerine çalışmalar yapılan malzemelerin fiziksel özellikleriyle ilgili olan atomik yapı ve mikroyapıdır (faz, tane ve hata yapıları vb.).

İnce film veya kaplamalar genellikle oldukça dengesiz koşullarda üretildiklerinden yapı-özellik ilişkisi oldukça önemli olmaktadır. Bu tür bir biriktirme işleminde yapıda oldukça fazla miktarlarda boşluk, dislokasyon, tane sınırları ve ikici faz çökeltileri gibi kafes hataları bulunduğundan, bu ilişkinin niçin bu kadar önemli olduğu anlaşılabilir. Bunun ötesinde ince film veya kaplamaların biriktirilmeleri esnasında malzeme akışı yöne bağımlı olduğundan genellikle malzeme mikroyapısı ve buna bağlı olarak da malzemenin fiziksel özellikleri yöne bağımlılık gösterebilmektedir. Bu nedenlerden dolayı ince film veya kaplamaların mikro yapılarını kaplama proses parametrelerine bağlı olarak modellemeye çalışan bir çok yaklaşım yapılmıştır. Fakat kaplama prosesinin kompleks yapısından dolayı bu modellerin yüzde yüz geçerliliği pek mümkün olmamaktadır. Açıklamalardan da anlaşılacağı gibi kaplama kalınlığı boyunca yapının homojenliği çok nadir olarak sağlanabilmektedir. Bu nedenle sert kaplamaların karakterizasyon deneyleri, kaplamaların göstermiş olduğu yüzeysel, metalurjik, mekanik ve performans özelliklerini belirlemek için çok önemli olmaktadır. Örneğin ultramikrosertlik ve çizik yapışma deneyleri, yüzeylerin mekanik özelliklerini belirleme, kontrol etme ve kalitelerinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Mekanik ve performans özelliklerini etkilemesi açısından içerdikleri kalıntı gerilmelerin değişik yöntemlerle belirlenmesi ve bununla birlikte kimyasal olarak yüzey özelliklerinin ve tribolojik özelliklerinin detaylı olarak karakterize edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla

kaplamalara uygulanan sertlik, yapışma ve kalıntı gerilme belirleme gibi temel karakterizasyon deneylerinin niçin ve nasıl yapıldığı geniş bir şekilde anlatılacaktır [11].

4.2. Derinlik Hassasiyetli İndentasyon Deneyi

Bir malzemenin sertliği, malzemenin sertliğini ve deformasyon mekanizmasını etkileyen mikroyapısal özellikleri tarafından belirlenmektedir. Bu nedenle sert bir malzemeyi anlayabilmek için bu malzemenin elektronik ve atomik yapısını ve aynı zamanda bunların oluşturduğu mikroyapısının da iyi anlaşılması gerekmektedir.

Bir malzemenin sertliği, hem karşılıklı etkileşim halindeki atom kuvvetleri hem de kristal yapıları tarafından belirlenmektedir. Yüksek sertlik gösteren bir malzemenin bu özelliğinin sebebi, yüksek kohezif enerji, kısa bağ uzunluğu ve yüksek derecedeki kovalent bağlanma olarak gösterilmektedir. Karşılıklı etkileşim halindeki atom kuvvetlerinin mukavemeti ve bağ uzunluğu bir malzemenin elastik özelliklerinin ve sertliğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, yüksek elastik modülü, yüksek bir potansiyel enerji çukuruna ve kısa bağ uzunluğuna sahip olması anlamına gelmektedir. Aynı zamanda sert bir malzemenin, dislokasyon oluşumuna, çoğalmasına ve hareketine yüksek direnç gösterebilmesi için yüksek bağ mukavemetine sahip olması gerekmektedir. Bunlara ilave olarak yüksek orandaki yönsel bağlanma, örneğin kovalent bağda olduğu gibi dislokasyon çoğalmasını sınırlamaktadır. Sert kaplama olarak bilinen bir çok komponent sadece kovalent bağdan oluşmamaktadır. Genellikle karışım bağ karakteri göstermektedir. Genellikle bir malzemenin sertliği kovalent bağlanma oranı düştükçe azalmaktadır. Bu durum şu örnekle daha net anlaşılabilir. TiC, TiN ve TiO aynı kristal yapısına ve benzer kafes sabitine sahip olmakla birlikte sertlikleri verilen sıraya göre azalmaktadır diğer bir ifade ile metalik olmayan element ilavesinin verilen sıraya göre değişimi ile (C, N, O) bu komponentlerde kovalent bağlanma derecesi azalırken metalik ve iyonik bağ miktarı artmaktadır. Bu üç komponentin sertlikleri de sırası ile 3000, 2000 ve 1000 kgmm⁻² olarak belirtilmektedir.

Sertliğin, bu derece bağ tipi, bağ mukavemeti ve kayma sistemleri gibi malzeme parametrelerine kompleks şekilde bağlı olmasına rağmen atomik yapıyla ilgili bir parametreye bağlamak için bir çok teşebbüs yapılmıştır. Örnek olarak vermek

gerekirse sertlik, kohezif enerji, oluşum ısısı ve yzzey enerjisi ile ilişkilendirilmiş, fakat bunların hiç birisi net bir ilişki ortaya koyamamıştır.

İnce film veya kaplamalarda sertlik değeri indentasyon yzntemi ile belirlendiği için elde edilen sonuçları tamamıyla anlamak için bunun altında yatan plastik deformasyon prosesini anlamak znemli olmaktadır. Indentasyon esnasında meydana gelen proses sadece batıcı uç altında oluşan bzlgesel bzzyk gerilmelerle değil aynı zamanda çok kompleks gerilme dağılımlarını da içermektedir. Bu durum zlzlen sertlik değerinin indentasyon yzntemine bağımlılığını da gzytermektedir. Sertlik zlzmlerinin kompleks doğasına rağmen batıcı uç altında meydana gelen plastik deformasyon, yapının yoğunlaşmasının ve çatlak oluşumunun da bir miktar katkısına rağmen esas olarak dislokasyon kayma işlemi ile oluşmaktadır. Bu nedenle yapıdaki hatalar dislokasyon ağalmasını engellediklerinden aynı zamanda malzemenin sertliğinde etkili bir artışın sağlanması neden olmaktadır. zzet olarak tane sınırları, okeltirler, dislokasyonlar, empzriteler ve boşluklar gibi tipik mikroyapısal zzellikler sertlik zzerinde etkili olmaktadır. İnce film veya kaplamalar, ktlesel malzemelere gzyre tamamıyla farklı mikroyapısal zzelliklere (ok kzk tane boyutu ve çok yzkses konsantrasyondaki hatalar gibi) sahip olduklarından çok daha yzkses sertlik değerleri gzytermektedirler [11].

4.2.1. Derinlik Hassasiyetli İndentasyon Yzntemi ile Malzemelerin Değişik Mekanik zzelliklerinin Belirlenmesi

Yaklaşık olarak son yzyılın başlangıcından beri bilim adamları ve mzhendisler malzemelerin sertliklerini ve buna bağlı olarak mekanik zzelliklerini belirlemek veya değerlendirmek için malzemelerin indentasyonu zzerinde çok yoğun olarak çalışmaktadırlar. Son yirmi yıldan beri ise seramiklerin, polimerlerin, kaplamaların ve ince filmlerin ve aynı zamanda malzemelerin kırılma tokluklarının, malzemede mevcut olan kalıntı gerilmelerinin ve szrzme davranışlarının belirlenmesine yznelik indentasyon teknikleri geliştirilmiştir veya geliştirilmeye çalışılmaktadır. Buna rağmen indentasyon esnasında meydana gelen plastik akış, malzemenin yer değişimi, elastik toparlanma ve indentasyon zzerinde kalıntı gerilmenin etkisi gibi olaylar tam olarak açıklanamamıştır [11, 27, 28].

Sertlik izafi bir zlz olup, malzemelerin şekil değişimine, kesmeye ve aşınmaya karşı gzyterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Sertlik zlzme yzntemleri malzeme yzzeyine

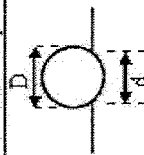
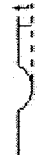
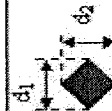
dik olarak batırılan standart bir ucun batmasına karşı gösterdiği direnci belirleme prensibine dayanır [29,30]. Genel anlamda, standart batıcı ucun belirli bir kuvvetle yüzeye dik olarak batırılması sonucu malzeme yüzeyinde oluşan izin büyüklüğü, sertlik ile ters orantılıdır. Laboratuvarlar da özel cihazlarla yapılan sertlik deneyleri, kullanılan batıcı uca, uygulanan kuvvete ve izin büyüklüğünü ölçme yöntemine göre sınıflandırılmıştır. Batıcı uçlar genellikle küre, piramit veya koni şeklinde olabilir. Batma derinliği veya batma kesit alanı esas alınarak malzemenin sertlik değeri hesaplanır (Denklem 4.1) veya bir gösterge yardımı ile belirlenir [29,30].

$$\text{Sertlik} = \text{Yük} / \text{İz Alanı} \quad (4.1)$$

Tablo 4.1’ de yaygın olarak kullanılan klasik sertlik deneylerinde kullanılan batıcı indenterler ve bunların yüzeyde oluşturduğu batma izleri verilmiştir. Bu deneyler Brinell, Vickers, Knoop ve Rockwell deneyleridir. Bu deneylerin her birinden elde edilen sertlik değeri batma izinin şekline ve uygulanan yüke bağlıdır. Sertlik ile uygulanan yük arasındaki ilişki Bückle tarafından Şekil 4.1’ de görüleceği gibi ortaya konmuştur [12]. Hem kütsel hem de seramik malzemeler için ölçülen sertlik değeri çok büyük oranda uygulanan yük aralığına bağımlılık göstermektedir (Şekil 4.1). Şekil 4.1’deki gösterime bağlı olarak sertlik ölçümlerini temel olarak üç ana gruba ayırmak mümkün olmaktadır. Bunlar; makro sertlik, mikro sertlik ve ultramikro sertlik ölçümleridir. Bu sınıflandırma tamamen malzeme yüzeyinde oluşturulan indentasyon izinin boyutları ile ilgilidir. Makro sertlik işleminde malzeme yüzeyinde birkaç milimetre büyüklüğünde iz oluşmasına rağmen mikro sertlik işleminde birkaç yüz mikron ve nihayetinde ultramikro sertlik işlemlerinde birkaç mikron ve daha altı düzeylerde iz boyutları oluşmaktadır. Geleneksel sertlik ölçümlerinde malzeme yüzeyinde oluşturulan nihai indentasyon izleri optik yöntemler kullanılarak belirlenmektedir. Bu yöntemlerle sertlik belirleme, çeşitli malzemelerde değişik oranlarda meydana gelen elastik toparlanmalar ve indentasyon esnasındaki yüzey değişimlerinden dolayı sertlik ölçümlerinde ve sertliklerinin belirlenmesinde büyük sıkıntılara yol açmaktadır.

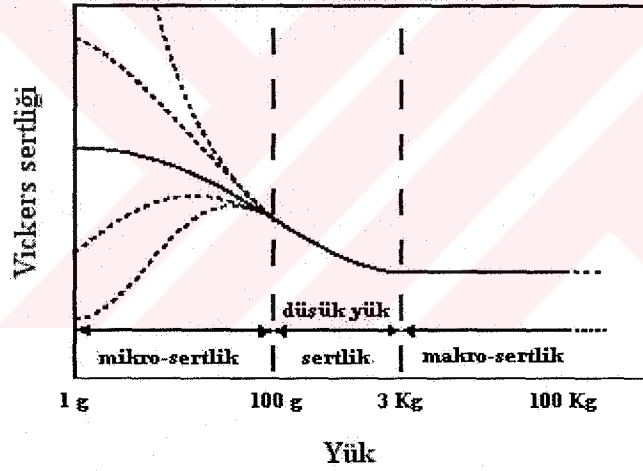
Son yıllardaki teknolojik gelişmelere bağlı olarak malzemelerin çok küçük hacimlerinden ve/veya ince filmlerden sertlik alabilmek ve mekanik (elastik-plastik) özelliklerini doğrudan belirleyebilmek için yeni yük ve derinlik hassasiyetli indentasyon cihazları geliştirilmiştir. Bunlara yaygın olarak ultramikroindentasyon veya nanoindentasyon cihazları ve bu cihazları kullanarak yapılan sertlik ölçüm

Tablo 4.1. Klasik sertlik ölçüm yöntemlerinin karşılaştırılması [31].

Sertlik	Simge	Bahacı Uç	İz Şekli		Yük	Sertlik Değeri Formülü	Prensip	Uygulama						
Brinell	H _B	10 mm çapında çelik veya tungsten karbür bilya			500-3000 kg	$BHN = \frac{2F}{\pi \cdot D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$	Uygulanan yükün, malzeme yüzeyinde oluşan izin yüzey alanına oranı, birimi genellikle kg/mm ²	Dökme demir, çelikler ve demir dışı alaşımlar						
								Rockwell	A	R _A	60 kg	100-500 t	Bahçı ucun malzemeye batma derinliği	Çok sert malzemeler
									C	R _C				Yüksek mukavemetli çelikler
									D	R _D				Yüksek mukavemetli çelikler
									B	R _B				Pirinç ve düşük mukavemetli çelikler
F	R _F	60 kg	130-500 t	Çok yumuşak malzemeler										
G	R _G	150 kg	Yumuşak malzemeler ve alüminyum											
Vickers	HV, DPH	Elmas pramit			10-30 kg	$VHN = 1,8544 \cdot \frac{F}{d^2}$	Uygulanan yükün, malzeme yüzeyinde oluşan izin yüzey alanına oranı, birimi genellikle kg/mm ²	Sert malzemeler						
								Knoop Mikrosertlik	KHN			25-10000 g	$KHN = 14,2 \cdot \frac{F}{l^2}$	Uygulanan yükün, malzeme yüzeyinde oluşan izin yüzey alanına oranı, birimi genellikle kg/mm ²

işlemlerine de ultramikroindentasyon veya nanoindentasyon sertlik yöntemi denilmektedir [33-50]. Bu yöntemin en önemli avantajlarından bazıları; sertlik izinden alanın belirlenmesine gerek kalmaması, çok küçük yükler ve numuneler kullanılarak hassas ölçüm yapılabilmesi ve aynı zamanda yük-batma derinliği eğrileri elde edilerek temas alanı ve malzemenin mekanik özelliklerinin (Elastisite modülü, akma gerilmesi, deformasyon sertleşmesi üssü, kırılma tokluğu ve sürünme gibi) belirlenmesine olanak sağlamasıdır. Bununla birlikte bu indentasyon tekniğinde malzemenin mekanik özellikleri batıcı uç tip geometrisine son derece bağımlılık göstermektedir [33-50].

Bu çalışmada derinlik hassasiyetli keskin pramit mikroindentasyon (Vickers ve Berkovich batıcı uç) yönteminin genel teorisi ve malzemelerin sertliklerinin yanında indentasyon işlemi ile malzemelerin bazı mekanik özelliklerinin belirlenmesi üzerinde durulacaktır.



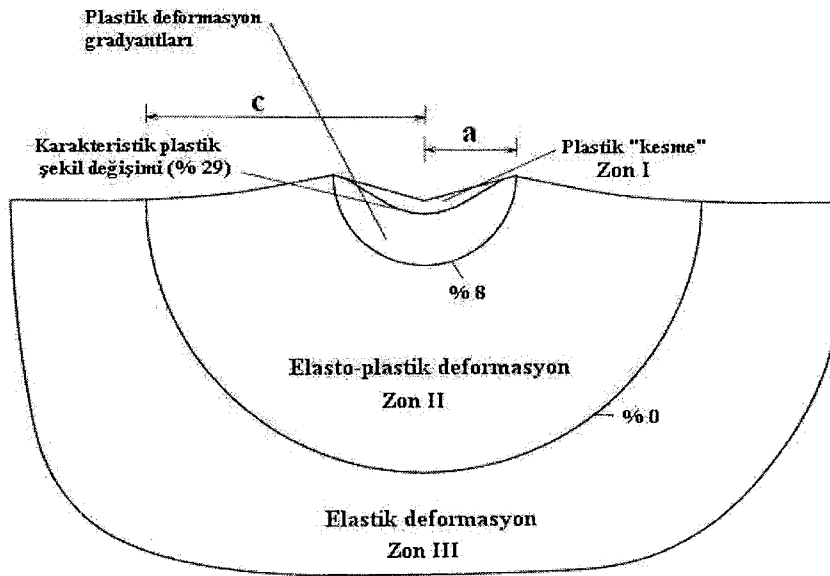
Şekil 4.1 Bückle tarafından oluşturulmuş Yük- Sertlik grafiği [12].

4.2.2. Keskin Piramit İndentasyon Yöntemi İçin Genel Teorik Yaklaşım

Keskin piramit ve konik batıcı uçlar geometrik olarak benzer indentasyon durumları göstermektedir. Herhangi bir batıcı uç geometrisi için ortalama temas basıncı yani sertlik, indentasyon yükünden veya gerçek temas alanından bağımsız olmasına rağmen sadece batıcı uç tepe açısından etkilenmektedir. Keskin batıcı ucun uç yarıçapı (R) ile ilgili büyük şekil değişimlerini içeren detaylı üç boyutlu çalışmaların sonucu, $h > R/40$ şartını sağlayan malzemelerde indentasyonun, batıcı ucun uç yarıçapından ihmal edilecek düzeyde etkilendiğini ve ayrıca malzeme ve indenter

arasındaki sürtünme ve yapışma durumlarının indentasyon ve sertlik üzerinde çok küçük bir etkisinin olduğu yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir [33,34,40-42, 46].

Şekil 4.2' den görüleceği gibi indentasyon durumunda plastik akıştan etkilenen tek bir karakteristik plastik şekil değişimine sahip alan mevcuttur [33,34,46]. Bu karakteristik plastik şekil değişim alanını batıcı ucun altından itibaren değişik zonlara ayrılmak mümkündür. Zon I en içteki ve indentasyon esnasında batıcı uç tarafından malzemenin plastik olarak kesildiği bölgeyi göstermektedir. Bu plastik kesme zonu, rijid-mükemmel plastisitenin klasik kayma-hattı teorisi (classical slip-line theories of rigid-perfect plasticity) yardımıyla açıklanmaktadır. Zon I etrafındaki bölge (Zon II), plastik şekil değişiminde elasto-plastik davranışı içeren güçlü deformasyon gradyanlarının bulunduğu durumu göstermekte ve bu yarı küresel şekilli bölgenin elasto-plastik sınır şartlarını belirlemek için Johnson' un küresel boşluk (spherical cavity model) modeli kullanılmaktadır. Zon III' de ise sadece elastik deformasyonlar meydana gelmektedir [32,33,46]. Tabor [27], Zon II' deki karakteristik şekil değişimini için 0.08 değerini önerirken, daha sonra yapılan çalışmalar sonucunda bu bölgedeki karakteristik şekil değişimi için 0.25-0.36 aralığında değişen değerler önerilmiştir [33,34,40-42,46]. Son yıllarda yapılan FEM (Finite Element Analysis) analizleri sonucunda ise karakteristik şekil değişiminin değeri, sünek metaller için 0.29 olarak ifade edilmektedir [40-42,46].



Şekil 4.2 Keskin pramit indentasyonu esnasında batıcı uç altında meydana gelen plastik akış durumları [32,43].

Karakteristik şekil değişimi, indentasyon yükünden ve batıcı uç boyutlarından ($h > R/40$) bağımsız olmasına rağmen çok zayıf bir şekilde batıcı uç tepe açısından etkilenmektedir. Küresel ve düz batıcı uçlar bu şekilde belirgin bir karakteristik şekil değişimi ortaya koyamamaktadırlar [46]. Karakteristik şekil değişiminin mevcudiyeti, keskin pramit indentasyonu yoluyla malzemelerin mekanik özelliklerini ve malzemede oluşan kalıntı (iç) gerilmeleri belirlemede önemli bir tanımlama olarak karşımıza çıkmaktadır [33,34,40-42,46].

4.2.3. İndantasyonda Yük(P)- İndantasyon Derinliği(h) İlişkisi

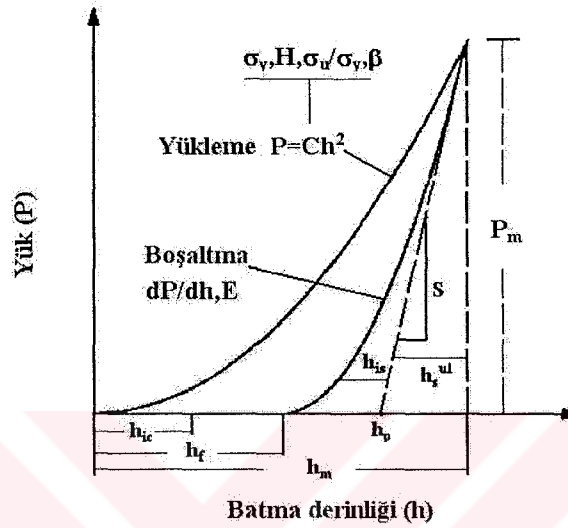
Şekil 4.3' de şematik olarak indentasyon yük(P)-penetrasyon derinlik(h) eğrisi gösterilmektedir. Yükleme esnasında eğri elasto-plastisite tarafından kontrol edilir ve baskın olan plastisitedir. Yükleme eğrisi genellikle $P_{\max} = Ch^2$ ilişkisine göre davranmaktadır [33,34,40-42,46,51]. Burada C, indentasyon eğriliği veya malzemenin indentasyona direncinin ölçüsü olarak ifade edilmektedir. Aynı zamanda batıcı ucun uç geometrisine ve malzeme özelliklerine bağlı bir sabittir. C sabiti elastik malzemeler için Denklem 4.2 ve Denklem 4.3, elasto-plastik malzemeler için Denklem 4.4 ve Denklem 4.5' de verilmektedir. $P_{\max}$, malzemeye uygulanan maksimum yük, h ise maksimum yükte malzemede oluşan maksimum batma derinliğidir. h_f veya h_r olarak ifade edilen indentasyon derinliği de yükün tamamen boşaltıldığı ($P=0$) durumda malzeme yüzeyinde kalan nihai plastik batma derinliğidir. h_p ise $P=0$ ' da boşaltma eğrisinin doğrusal olan başlangıç kısmının kesilmesinden elde edilen dikey temas derinliğidir ve aynı zamanda plastik batma derinliği olarak da ifade edilmektedir. Boşaltma eğrisinden (elastisite tarafından kontrol edilmektedir) elde edilen eğim ($S = dP/dh$) malzemenin elastik özellikleri ile ilgilidir ve malzemenin direngenliği (stiffness) olarak ifade edilir [33-51].

$$C = 2.077 \left(1 - 0.1655\nu - 0.1737\nu^2 - 0.1862\nu^3 \right) \frac{E}{1-\nu^2} \quad \text{Vickers batıcı uç} \quad (4.2)$$

$$C = 2.1891 \left(1 - 0.21\nu - 0.01\nu^2 - 0.41\nu^3 \right) \frac{E}{1-\nu^2} \quad \text{Berkovich batıcı uç} \quad (4.3)$$

Burada E ve ν batıcı uç altındaki malzemenin sırası ile Elastisite modülü ve Poission oranıdır.

Gerçekte, Denklem 4.2 ve 4.3 ile ifade edilen elastik analiz, uygulanan yükün çok düşük olduğu zaman yani yüklemenin başlangıcında geçerli olmaktadır. İndentasyon ile oluşturulan yüksek gerilmelerden dolayı malzeme hem elastik hemde plastik olarak deforme olmakta ve bu durum elasto-plastik davranışa sebep olmaktadır (Denklem 4.4 ve 4.5).



Şekil 4.3 Tipik bir indentasyon yük (P)-batma derinliği (h) eğrisinin yorumlanması, h_s^{ul} boşaltma esnasında temas sınırı dışında ki yüzey yer değişimi, h_{is} temas sınırı içindeki yüzey yer değişimi, h_{ic} boşaltmanın sonundaki gerçek temas yer değişimidir [42].

$$C = 1.19\sigma_y \left(1 + \frac{\sigma_u}{\sigma_y} \right) (\tan \alpha)^{-2} \left(1 + \ln \left(\frac{E \tan \alpha}{3\sigma_y} \right) \right) \quad \text{Vickers batıcı uç} \quad (4.4)$$

$$C = 1.273\sigma_y \left(1 + \frac{\sigma_u}{\sigma_y} \right) (\tan \alpha)^{-2} \left(1 + \ln \left(\frac{E \tan \alpha}{3\sigma_y} \right) \right) \quad \text{Berkovich batıcı uç} \quad (4.5)$$

Burada, σ_y basma akma gerilmesi, σ_u karakteristik plastik şekil değişimine (%29) karşılık gelen maksimum gerilme ve α ise batıcı ucun indentasyon açısıdır; Vickers batıcı uç için bu değer 22° , Berkovich batıcı uç için 24.7° dir [33,34,40-42,46,51].

İndentasyon işleminde P-h eğrisinin boşaltma kısmı yani uygulanan yükün geri çekilme kademesi indentasyona uğrayan malzemenin elastik özelliklerini belirleme açısından oldukça önemlidir

Şekil 4.3' de gösterilen P-h eğrisinin boşaltma kısmının daha detaylı gösterimi Şekil 4.4' de verilmiştir. Şekil 4.4'den de görüleceği gibi temas alanı, yükleme (Şekil 4.4a)

ve boşaltma durumları için (Şekil 4.4b,c,d) farklı yollarla gelişmektedir. Yükleme esnasında temas sınırının dışındaki yüzeyin dikey yer değişimi Denklem 4.6a ve b yardımıyla bulunabilir.

$$h_s^L = h_{\max} - h_c \quad (4.6a)$$

$$h_s^L = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (4.6b)$$

Burada üst indis L yükleme prosesini belirtmektedir. Denklem 4.6' daki h_s^L , temas dışında ne kadar yüzey yer değişimi olduğunu göstermektedir. ε , batıcı uç geometrisine bağlı bir sabittir. Deneysel çalışmalar sonucunda ε değeri ampirik olarak Vickers ve Berkovich batıcı uçlar için yaklaşık olarak 0.75 bulunmuştur [10]. Şekil 4.4' de verildiği gibi gerçek temas derinliği (h_c) ile indentasyon boşaltma eğrisinden elde edilen dikey temas derinliği (h_p) karşılaştırıldığında (Şekil 4.3), sertlik hesaplamalarında, h_c ' nin yerine h_p ' nin kullanılması sertlik sonuçlarının hatalı olmasına neden olmaktadır.

Boşaltma eğrisi analiz edildiğinde; boşaltma eğrisinin lineer olan başlangıç kısmında, temas alanı değişmez ve batıcı uç altındaki tüm alan elastik olarak toparlanırken aynı zamanda da temas sınırının dışındaki yüzey yer değişimleri boşaltma eğrisinin bu bölümünde toparlanmaktadır (Şekil 4.4b). Eğer temas alanı, tüm boşaltma eğrisi boyunca değişmeden sabit kalıyorsa, boşaltma eğrisinin başlangıçta gösterdiği doğrusallıktan sapmaması gerekmektedir. Fakat bu davranış bir çok malzeme için doğru değildir. Boşaltma devam ederken, boşaltma eğrisi doğrusallıktan sapma göstermektedir. Bu davranış biçimi, boşaltma eğrisinin doğrusal olan başlangıç bölümünden sonra temas alanının sabit kalmadığını ve doğrusal olmayan bir şekilde azaldığını göstermektedir. batıcı uç altındaki malzeme, temas yüzeyi boyunca farklı yollardan toparlanmaktadır; serbest yüzeydeki malzeme, batıcı uç hala temas halindeyken, uç ile temasını kaybetmeye başlar (Şekil 4.4c) ve boşaltmanın devam etmesi ile temas alanı azalacaktır. Belirli bir yükün altında, temas bölgesinin dışındaki elastik deformasyon tamamen toparlanacaktır. Boşaltma tamamen sona erdikten sonra temas sınırı içindeki yüzey artık düz değil biraz eğilmiştir (Şekil 4.4d). Bu nedenle, plastik izin boyu ile indentasyon derinliği arasındaki ilişki, batıcı ucun boyutları ile aynı değildir [42].

Uygulanan yükü geri çekme işleminde, indentasyon civarında üç farklı bölge vardır. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’ de bu bölgeleri ifade eden indentasyon durumları görülmektedir.

i- Boşaltmada yüzey yer değişimi (h_s^{ul}): temas sınırı dışında meydana gelen bir yüzey yer değişimidir ve bu değişim aynı yük için yükleme durumunda Denklem 4.6 yardımı ile belirlenen yüzey yer değişiminden farklıdır. Boşaltma eğrisi üzerinde $h = h_c$ eşit olduğu nokta, temas sınırı dışındaki yüzey yer değişiminin tamamen toparlandığını göstermektedir. Boşaltmada yüzey yer değişimi Denklem 4.7 deki şekilde ifade edilir.

$$h_s^{ul} = h_{\max} - h_p \quad (4.7)$$

burada ul : boşaltma (unloading) prosesini göstermektedir.

ii- İndentasyon içindeki yüzey yer değişimi (h_{is}): boşaltma esnasında temas alanının geri çekilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu temas kaybının değeri $h_p - h$ olarak ifade edilmektedir. Eğer ucun battığı bölge içinde yer değişimi yoksa, yer değiştirme eğrisinin, doğrusal boşaltma fonksiyonunu takip etmesi gerekir. Bu durum gerçekçi değildir. Doğrusal boşaltma fonksiyonu ve boşaltma eğrisinin doğrusal olmayan kısmı arasındaki fark, temas sınırının geri çekilmesinden dolayı, batma bölgesinin içindeki yüzey yer değişimi yardımıyla belirlenmektedir.

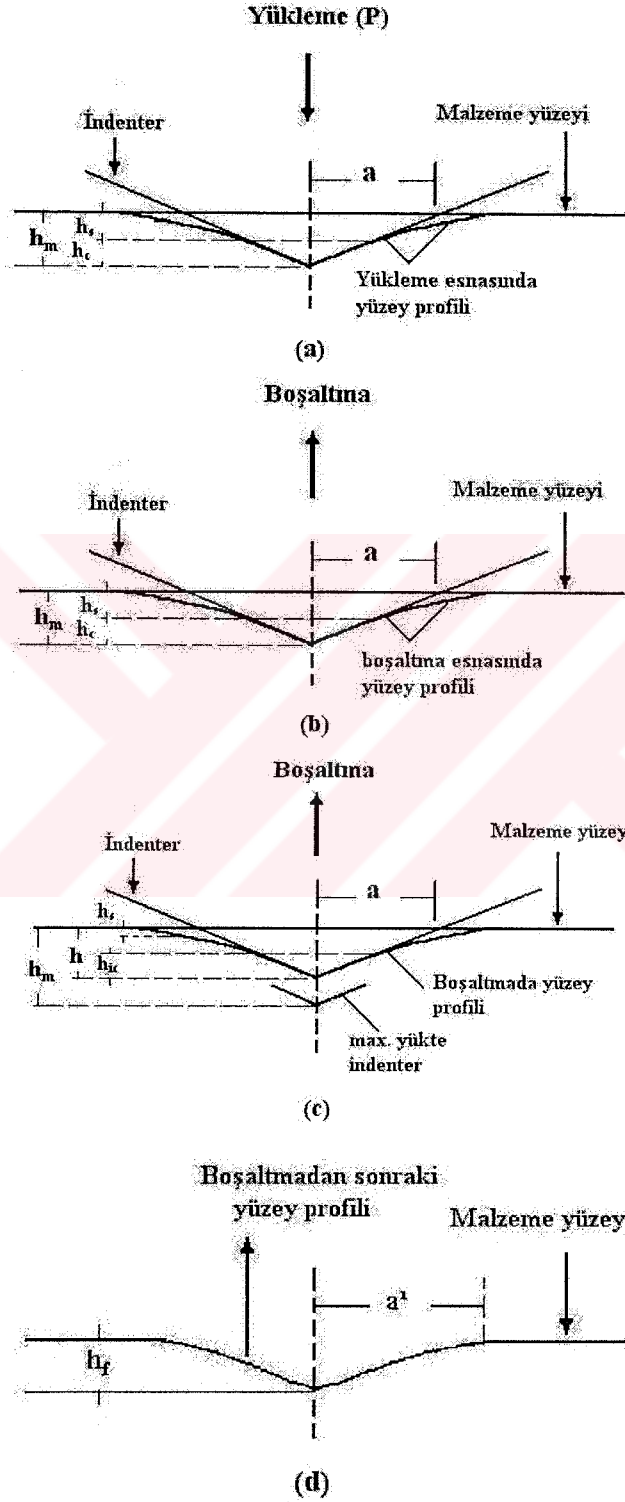
iii- İndentasyon içindeki gerçek temas yer değişimi (h_{ic}): boşaltma esnasında anlık temas olarak ifade edilebilir. Boşaltmanın işleminin sonunda Denklem 4.8 yardımıyla belirlenebilir.

$$h_{ic} = h_f - (h_p - h_f) = 2h_f - h_p \quad (4.8)$$

Temas alanındaki bu değişimler; yükleme durumu için sertliği, boşaltma durumu için de malzemenin elastik özelliklerini hesaplamada zorluklar çıkarmaktadır. Aynı zamanda malzemede meydana gelen bir çatlama hem yükleme hem de boşaltma eğrilerini etkilemektedir [14].

Boşaltma eğrisi genellikle Denklem 4.9’ da ifade edildiği gibi indentasyona tabi tutulan malzemenin elastik özelliklerini belirlemede kullanılır. Denklem 4.9 elastik temas teorisine göre bulunmuştur. Eğer boşaltma eğrisinin başlangıcında batıcı uç ile temas halindeki alan değişmeden sabit kalıyorsa, elastik davranış Sneddon’ un geliştirdiği ve daha sonra Loubet ve arkadaşlarının üzerinde bazı değişiklikler yaptığı

elastik katıların düz zımba (blunt punch) indentasyonuna göre aşağıda gösterildiği gibi modellenmiştir [33,34]. Bu yaklaşım orijinal olarak konik batıcı uçlar için bulunmasına rağmen Bulychhev ve arkadaşları bu eşitliğin küresel ve silindirik batıcı uçları da kapsadığını ortaya koymuşlardır.



Şekil 4.4 İndentasyon yüklemesi ve boşaltma çevrimi esnasında yüzey yer değişiminin şematik olarak gösterimi; (a) yüklemesi esnasında, (b) boşaltmanın başlangıcı, (c) boşaltma esnasında, (d) boşaltma tamamlandıktan sonra [42].

Daha sonra Pharr, Oliver ve Brotzen bu elastik yaklaşımı bir çok önemli batıcı uç geometrileri için uygulamış ve bu yaklaşımın oldukça iyi çalıştığını ortaya koymuşlardır [35-38].

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_{\max}}}$$

$$E^* = \frac{S}{c^* \sqrt{A_{\max}}} \quad (4.9)$$

Burada, $A_{\max}$ maksimum indentasyon yükündeki gerçek temas alanını ifade etmekte ve c^* ise batıcı ucun geometrisine bağlı boyutsuz bir sabittir (c^* , Vickers indenter için 1.142, Berkovich indenter için 1.167 olarak bulunmuştur). E^* ise hem batıcı uç hem de indentasyona tabi tutulan malzemede meydana gelen elastik deformasyonlar dikkate alınarak belirlenen indentasyon modülüdür.

İndentasyon işleminin boşaltma eğrisinden malzemenin elastik özelliklerini belirlerken boşaltma eğrisinin eğiminin ($S=dP/dh$, temas direngenliği) belirlenmesi çok kritik bir aşamadır. Bu amaçla yapılan çalışmalar sonucunda farklı eğri uydurma (curve fitting) yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi; Doerner-Nix tarafından geliştirilen Doğrusal eğri oluşturma (Linear Curve Fitting) yöntemidir [51-52]. Bu yöntemde boşaltma eğrisinin 1/3' lük en üst kısmı kullanılmakta ve Denklem 4.10' da gösterildiği gibi boşaltma eğrisinin eğimi elde edilmektedir.

$$P_{\max} = S (h_{\max} - h_c) \quad (4.10)$$

Doerner-Nix yöntemi indentasyonun boşaltma kademesi süresince indentasyon temas alanının değişmeden sabit kalması halinde geçerli olmaktadır. Elastik-mükemmel plastik malzemelerin düz zımba indentasyonu için geçerli olan bu yaklaşım aynı zamanda bir çok geleneksel malzeme için (çoğunlukla metaller) uygulanabilmesine rağmen bu yöntem çok büyük oranlarda elastik toparlanma içeren seramik veya kaplama gibi sert malzemelerin boşaltma eğrilerinden eğimin belirlenmesinde yetersiz kalmaktadır. Bu sorunun giderilmesine yönelik olarak, Oliver-Pharr ikinci bir yöntem geliştirmişlerdir [37-38]. Üstel fonksiyonlu eğri oluşturma (Power-Law Fit) yöntemi olarak ifade edilen bu yöntemde boşaltma eğrisinin tamamı kullanılmakta ve Denklem 4.11' de gösterildiği gibi ifade edilmektedir.

$$P = A(h - h_f)^m \quad (4.11a)$$

$$S = \frac{dP}{dh}(h = h_{\max}) = mA(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (4.11b)$$

Burada A ve m ampirik olarak belirlenen eğri oluşturma (fitting parameters) parametreleridir.

Elastik temas teorisine göre m batıcı uç geometrisine bağlı ve indentasyon yarı çapı ile ilişkilidir. Bu değer teorik olarak zımba uç için 1, konik uç için 2 ve paraboloid uç için 1.5 olarak verilmektedir [33,36-39,45]. Paraboloid uç için m değeri Oliver ve Pharr tarafından yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 1.25 ile 1.51 arasında değişen bir değer olarak belirlenmiş ve çalışmalarında m değerini bu iki değer in ortalaması olan 1.40 olarak belirtmişlerdir [38]. Bu yöntemin dezavantajı ise indentasyon esnasında kabarma gösteren malzemeler için yetersiz kalmasıdır.

Son yıllarda İndentasyon P-h eğrisinin boşaltma kademesinin doğrusal olan bölümünün eğiminin (S) belirlenmesi amacına yönelik daha pratik çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalar arasında uygulama açısından en kolay olanı Marx ve arkadaşlarının ortaya koyduğu yaklaşımdır [53]. Bu yaklaşımda boşaltma eğrisinin ilk başlangıç bölümünden 5 veya 10 data (boşaltma kısmının %5) alınarak çizilecek doğrunun eğimi belirlenebilmektedir.

İndentasyon işleminde P-h eğrilerinin analizinde en önemli aşamalardan birisi gerçek temas alanının (A_g) belirlenmesi aşamasıdır. Bu aşamada ucun batırıldığı malzemenin indentasyona karşı davranışı çok önemli olmaktadır. Başka bir deyişle indentasyon esnasında malzemede çökme (sink-in) veya kabarma (pile-up) meydana gelip gelmediği indentasyon işlemi esnasında gerçek temas alanının belirlenmesinde son derece önemli olmaktadır. Çünkü gerçek temas alanının yanlış hesaplanması malzemenin elastik ve plastik özelliklerinin değerlendirilmesinde hatalara yol açmaktadır.

Malzeme indentasyona tabi tutulduğunda uygulanan yükün, batıcı uç altındaki gerçek izdüşüm temas alanına bölünmesi ile ortalama basınç (P_{ort}) veya sertlik (H) belirlenir (Denkle m 4.12).

$$P_{ort} = H = P_{\max} / A_g \quad (4.12)$$

Gerçek temas alanı $A_g = Ch^2$ olarak ifade edilir. Vickers ve Berkovich batıcı uçlar için geometrik olarak ideal alanlarındaki C katsayısı sırası ile 24.50 ve 24.56 olarak verilmektedir [40-42,45,47,52-54]. $H=P_{ort}$ yaklaşımı indentasyon işleminde yükün tamamen boşaltılmasından sonra oluşan plastik izin köşegenlerinde hiçbir elastik toparlanma olmamasına ve yük altındaki gerçek izdüşüm temas alanının mükemmel olmasına (hiçbir şekilde çökme veya kabarma meydana gelmemesi) bağlıdır. Bu durumda, ideal gerçek temas alanı tamamen batıcı uç geometrisine bağlı olarak yukarıda verildiği biçimde geometrik bağıntılar yardımı ile hesaplanmaktadır. İdeal plastik malzemeler dışında elasto-plastik malzemeler için bu yaklaşım tam olarak gerçeği ifade etmemektedir. Genellikle malzemeler ya çökme yada kabarma gösterecek şekilde indentasyona cevap vermektedirler. Eğer bir malzeme indentasyon esnasında çökme veya kabarma gösteriyorsa gerçek temas alanının hesaplanmasına yönelik olarak Suresh ve arkadaşları [42], Doerner-Nix [51] ve Oliver-Pharr [38] gibi araştırmacılar değişik yaklaşımlar ortaya koymuşlardır.

Suresh ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntemde [42], eğer bir malzeme indentasyon esnasında çökme veya kabarma gibi bir davranış gösteriyorsa, bu tür malzemeler için yüzey yer değiştirme faktörü (β) diye tanımlanan bir parametre tanımlamışlardır. Yüzey yer değiştirme faktörü, ideal alan ile gerçek temas alanı arasındaki bir oranı ifade etmektedir (Denklem 4.13).

$$\beta = \frac{A_i}{A_g} = \frac{24.5}{C_g} \quad (4.13)$$

Şekil 4.5' den de görüleceği gibi $\beta > 1$ ise malzemede çökme, $\beta < 1$ ise malzemede kabarma ve $\beta = 1$ ise malzemede hiçbir yüzey yer değişimi mevcut olmamaktadır. Son yıllarda yüzey yer değiştirme faktörü (β), toplam yer değişiminin (h_{max}), gerçek temas yer değişimine (h_c) oranıyla da ilişkilendirilmiş ve bu ilişki indentasyonda önemli avantajlar sağlamıştır. Bu ilişkilendirme, temas alanının büyük bir doğrulukla tespit edilebilmesini, ayrıca batıcı uç şeklinden ve malzemedan kaynaklanan (uç yuvarlaklığı, batıcı uç tepe açısındaki her hangi bir hatayı, plastik akış ve çatlama gibi malzemeyle ilgili parametreleri) hataları elimine etmektedir. Bu ilişki Denklem 4.14' de verilmektedir [42].

$$A_g = \frac{24.5}{\beta} h_{\max}^2 = 24.5 h_c^2 \quad (4.14)$$

Gerçek temas alanının belirlenmesinde kullanılan ikinci yöntem ise Doerner-Nix yaklaşımıdır [51]. Bu yaklaşımda gerçek temas derinliği (h_c), Denklem 4.10 kullanılarak hesaplanabilmektedir.

Oliver-Pharr yönteminde ise gerçek temas derinliği (h_c) değeri Denklem 4.15' de verildiği gibi daha basit bir denklem ile ifade edilmiştir [38]. Oliver-Pharr tarafından ortaya koyulan bu yaklaşım büyük oranlarda elastik toparlanma içeren malzemeler için (çökme gösteren) çok iyi çalışırken, kabarma gösteren malzemeler için yetersiz kalmaktadır. Çünkü bu yaklaşımda h_c 'nin alabileceği maksimum değer $h_{\max}$ ' dır.

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (4.15)$$

4.2.4. İndentasyon Yöntemi ile Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Keskin pramit indentasyonu ile kaplamaların elastik modülü, akma mukavemeti, deformasyon sertleşmesi üssü ve kırılma tokluğu gibi elastik ve plastik özelliklerinin yanında kaplamada oluşan kalıntı gerilmeler de değişik formülasyonlar yardımıyla bulunabilmektedir. Yalnız burada önemli olan ve yukarıda geniş bir şekilde anlatılmaya çalışılan gerçek temas alanının çok iyi belirlenmesi gerekmekte bununla düşük deformasyon sertleşmesi gösteren malzemelerde çökme (sink-in), yüksek deformasyon sertleşmesi gösteren malzemelerde de kabarma (pile-up) durumunun oluşabileceği göz ardı edilmemesi gerekmektedir.

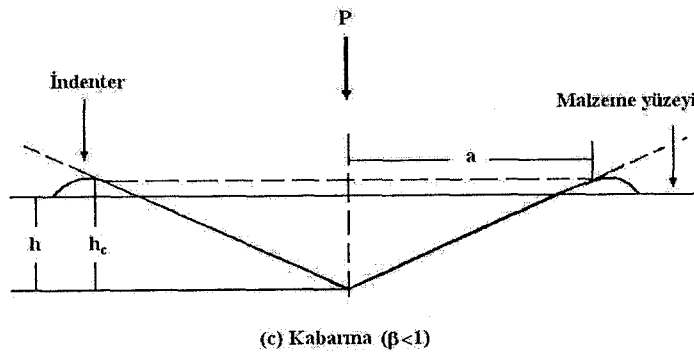
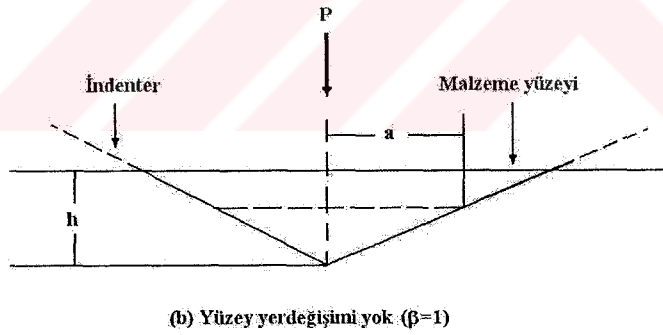
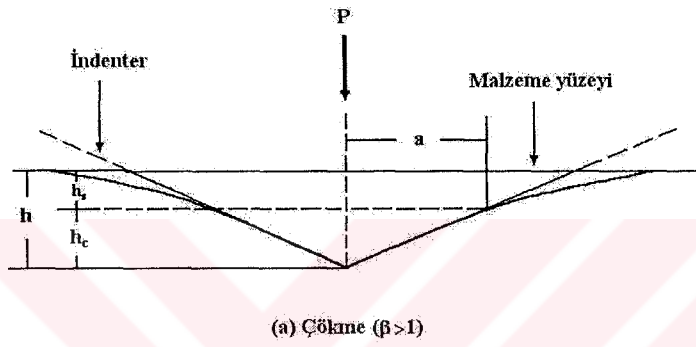
4.2.4.1. Elastisite Modülü

Mikroindentasyon tekniği ince, sert seramik malzemelerin elastik modüllerini belirleme olanağı sağlamaktadır. Başlangıç olarak, indentasyon P-h çevriminin boşaltma eğrisinin lineer olan başlangıç kısmından eğrinin eğimi (dP/dh , direbgenliği) hesaplanmalı ve daha sonra indentasyon gerçek temas alanı hesaplanarak (A_g), Denklem 4.9 kullanılarak indentasyon modülünün (E^*) hesaplanması gerekmektedir.

Bütün bu hesaplamalardan sonra Denklem 4.16 kullanarak indentasyona tabi tutulan malzemenin Elastisite modülü belirlenir.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (4.16)$$

Burada ν ve ν_i , batıcı uç ve malzeme için sırası ile Elastisite modülü ve Poisson oranlarıdır. İndentasyona tabi tutulan malzemenin eğer Poisson oranı tam olarak bilinmiyorsa literatürde verilen değerlere uygun olarak metaller için 0.33, gevrek malzemeler için 0.20-0.25 arasındaki herhangi bir değer kullanılabilir.



Şekil 4.5. İndentasyon esnasında yüzey yer değişiminin şematik gösterimi, (a) çökme (sink-in), (b) her hangi bir yüzey değişimi yok, (c) kabarma (pile-up) [42].

4.2.4.2. Sertlik (H)

Sertlik(veya ortalama temas basıncı), malzemelerin deformayona karşı gösterdikleri direncin ölçüsüdür ve indenter uygulanan maksimum yükün ($P_{\max}$), indenter altında kalan gerçek temas alanına (A_g) bölünmesi ile elde edilir (Denklem 4.17).

$$P_{av} = H = \frac{P_{\max}}{A_g} \quad (4.17)$$

4.2.4.3. Akma Gerilmesi (σ_y)

İndentasyon yöntemini kullanarak Tabor [27,28,33] ve daha sonrada bir çok araştırmacı sertlik ile malzemenin akma gerilmesi arasında ilişki kurmuşlardır. Tabor geometrik benzerlik prensibinden yola çıkarak indenter üzerine etki eden ortalama basıncın yani sertliğin her ne şekilde olursa olsun indentasyon boyutu ile aynı olduğunu ortaya koymuş ve indentasyona tabi tutulan malzemenin sertliği ile akma mukavemeti arasında Denklem 4.18 ile gösterilen ilişkiyi kurmuştur. Yalnız Tabor' un kurduğu bu bağıntı ideal plastik malzemeler için geçerli olmaktadır.

$$\sigma_y = C H \quad (4.18)$$

Burada C batıcı uç tipine bağlı bir sabittir ve Vickers indenter için yaklaşık olarak 0.3 verilmektedir. Tabor' un bu yaklaşımı daha sonra deformasyon sertleşmesi gösteren ve seramik malzemeler için uygulanmaya çalışılmış ve Denklem 4.18' deki C sabiti bu malzemeler için Giannakopoulos ve arkadaşları tarafından FEM analizleri sonucunda 0.48 olarak belirlenmiştir [42].

4.2.4.4. Maksimum Gerilme (σ_u)

Elasto-plastik yaklaşımda, kullanılan batıcı uç geometrisine bağlı olarak ortalama basınç yani sertlik ile indentasyona tabi tutulan malzemenin elastik ve plastik özellikleri arasında ilişki kurulmaktadır. Elasto-plastik malzemeler için bu ilişki Denklem 4.4 ve Denklem 4.5' de verilen C sabitinin (Vickers ve Berkovich batıcı uçlar için), $P_{\max} = Ch^2$ eşitliğinde yerine konulması ile sağlanabilir. Bu denklemler kullanılarak maksimum gerilme (σ_u) hesaplanabilmektedir.

4.2.4.5. Deformasyon Sertleşmesi Üssü (n)

Tabor 1951 yılında indentasyon yöntemini kullanarak malzemenin deformasyon sertleşmesi üssü belirlemek amacı ile maksimum gerilme (σ_u), Vickers sertliği (H_v) ve deformasyon sertleşmesi üssü (n) arasında Denklem 4.19 ile gösterilen ilişkiyi kurmuştur [27,28,39].

$$\frac{\sigma_u}{H_v} = \frac{1-n}{2.9} \left(\frac{12.5n}{1-n} \right)^n \quad (4.19)$$

Bu denklem daha çok metaller için geçerli olmakla beraber ince filmlerde yetersiz kalmaktadır. Daha sonra FEM analizleri sonucunda karakteristik şekil değişimin 0.29 da sabitlenmesi ve σ_u/σ_y oranının malzemenin deformasyon sertleşmesini ifade eden bir parametre olarak göz önüne alınması ile tek eksenli çekme halindeki Gerilme-Birim şekil değişiminin indentasyon işlemine uyarlanması ile Denklem 4.20 oluşturulmuştur [41,42,52].

$$\sigma_u = \sigma_y \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_y} \right)^n \quad (4.20)$$

Bu denklemde ϵ_y akma şekil değişimini, ϵ karakteristik şekil değişimini (0.29) ve σ_u ise karakteristik şekil değişimine tekabül eden maksimum gerilmedir. Bu bağıntıdan yola çıkılarak deformasyon sertleşmesi üssü Denklem 4.21 kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$n = \frac{\ln \left(\frac{\sigma_u}{\sigma_y} \right)}{\ln \left(\frac{\epsilon_u}{\epsilon_y} \right)} \quad (4.21)$$

Burada ϵ_y değeri 0.002 olarak alınabildiği gibi bu bir sabit değildir ve σ_y/E oranından da çıkarılabilir.

4.2.5. İndentasyon Enerji Yaklaşımı

İndentasyon için harcanan enerjiden malzemelerin sertliklerinin belirlenmesi yaklaşımı (work of indentation approach) ilk defa Stillwell ve Tabor tarafından 1961 yılında önerilmiştir [55]. Stillwell ve Tabor tarafından önerilen yaklaşımda geleneksel olarak kullanılan sertlik teriminin, indentasyon esnasında plastik deformasyon için harcanan işin plastik olarak deforme edilmiş hacme bölünmesi ile elde edilen terime eşit olduğu belirtilmiştir (Denklem 4.22).

$$\text{Yük (P)/Plastik alan (A}_p\text{)} = \text{Plastik iş (W}_p\text{)/Plastik hacim (V}_p\text{)} \quad (4.22)$$

Bu ilişkiyi konvensiyonel sertlik ölçüm cihazları ile belirlemek oldukça güç olmasına karşın günümüzde teknolojik gelişmelere bağlı olarak oluşturulan derinlik hassasiyetli mikro sertlik cihazlarının kullanılması ile bu problem aşılmıştır. Günümüzde bir çok araştırmacı indentasyon P-h eğrilerinin analizlerinde değişik enerji yaklaşımları kullanarak malzemelerin sertliklerini ve bazı diğer mekanik özelliklerini belirlemeye çalışmaktadır ve bu konu üzerindeki çalışmalar artarak devam etmektedir [46, 56-65].

İndentasyon işleminde enerji yaklaşımı ile malzemelerin sertliklerini belirleme yöntemi, yük metodu ile malzemelerin sertliklerinin belirlenmesi yöntemine göre bazı avantajlar sağlamaktadır. Bunların en başında malzemelerin indentasyon esnasında iz çevresinde göstermiş oldukları plastik deformasyon davranışlarından (çökme veya kabarma gibi), özellikle çok düşük yüklerde malzemelerin yüzey pürüzlülüğünden, batıcı uç geometrisinden etkilenmemesi ve aynı zamanda uç geometrisine her hangi bir düzeltme işlemi yapma gereksinimini ortadan kaldırması, sert kütleli malzemelerde ve kaplamalarda esnemelerden kaynaklanan hatalara yol açmaması gibi avantajlar sayılabilir. Aynı zamanda yük metoduna göre diyagonal veya alan hesaplaması gerekmemektedir [55-65].

Derinlik hassasiyetli mikrosertlik ölçüm cihazları malzemelerin sertliklerinin belirlenmesinin yanında elde edilen P-h eğrilerini analiz etme ve yorumlama açısından bazı avantajlar sunmaktadır. Sertlik ölçümü esnasında uygulanan yükü, batıcı ucun yer değişimini hem yükleme hem de boşaltma esnasında doğru olarak kaydedebilmesinin yanında indentasyon için harcanan toplam enerjiyi de belirlenmesine olanak sağlamaktadır.

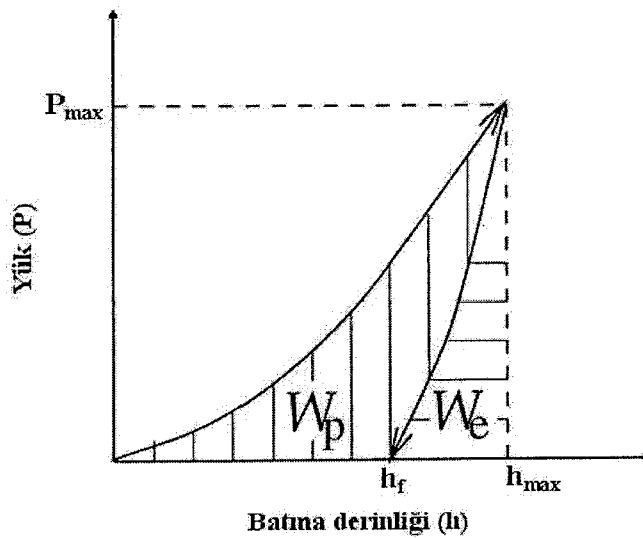
Şekil 4.6' da verildiği gibi P-h eğrisinin yükleme kısmının altında kalan alan, indentasyon esnasında harcanan toplam enerjinin (W_{top}) ölçüsüdür. Indentasyon için harcama toplam enerjide (W_{top}) sertlik ölçümü esnasında meydana gelen elasto-plastik deformasyon sırasında absorbe edilen elastik (W_e) ve plastik enerji (W_p) bileşenlerini içermektedir. Şekil 4.6' da görüleceği gibi yükün batma derinliğine göre integrasyonu bize indentasyon için harcanan toplam işi verecektir (Denklem 4.23a). P-h eğrisinin boşaltma kısmının altındaki alan, toplam alandan çıkarılırsa geri dönüşümü olmayan yani plastik olarak harcanan iş belirlenmiş olmaktadır (Denklem 4.23b).

$$W = \int_0^{h_{max}} P(h)dh \quad (4.23a)$$

$$W_t = W_p + W_e \quad (4.23b)$$

ASTM E384 Konvansiyonel sertlik ölçüm standartına [66] göre malzemelerin Vickers sertliği (HV), standart elmas batıcı uç ile malzeme yüzeyinde oluşturulan kalıcı iz alanının (A_s) uygulanan maksimum yüke (P_{max}) bölünmesi ile belirlenmektedir. Kare tabanlı ve tepe açısı 136° olan elmas pramit batıcı uç dikkate alındığında malzeme yüzeyinde oluşturulan kalıcı iz ile bu izin ortalama diyagoneli arasındaki ilişki ve bu ilişkiye bağlı olarak Vickers sertliği Denklem 4.24' de verildiği gibi yazılabilir:

$$HV (GPa) = 1.8544 \times 10^{-3} P_{max}/d^2 \quad (4.24)$$



Şekil 4.6 Indentasyon enerji yaklaşımında, yükleme ve boşaltma durumları için P-h eğrisi [46].

Vickers sertlik ölçümünde batıcı ucun ideal geometrisi dikkate alındığında, ortalama diyagonal (d) batma derinliğinin yaklaşık yedi katıdır ($d=7h_p$). Denklem 5.24' de d yerine $7h_p$ yazılarak yeniden düzenlenirse aşağıda verilen Denklem 4.25 elde edilir.

$$HV \text{ (GPa)} = 0.0378 \times 10^{-3} P_{\max}/h_p^2 \quad (4.25)$$

Burada h_p nihai derinlik (h_f) değil, P-h eğrisinde $P=0$ ' da boşaltma eğrisinin doğrusal olan başlangıç kısmına çizilen teğetin batma derinliği eksenini ile kesiştiği noktadaki derinlik değeridir.

İndentasyon işleminden sonra kalıcı iz alanı (A_s) yerine, malzeme yüzeyindeki izdüşüm alanı (A_{pr}) kullanılırsa Vickers sertlik değeri Denklem 4.26 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$HV \text{ (GPa)} = 0.9272 \times 10^{-3} P_{\max}/A_{pr} \quad (4.26)$$

Yukarıda da bahsedildiği gibi P-h eğrisinin altında kalan ve plastik olarak malzemeyi deforme etmek için harcanan enerji Denklem 4.23b' den çekilerek Denklem 4.27' de verildiği şekilde gösterilebilir.

$$W_p = W_t - W_e \quad (4.27)$$

Burada indentasyon esnasında plastik deformasyon için harcanan enerjinin plastik olarak deforme edilmiş hacme bölünmesi ile elde edilen değer aynı zamanda $P_{\max}/A_{pr}$ ye eşittir (Denklem 4.28).

$$P_{\max}/A_{pr} = W_p/V_p \quad (4.28)$$

Denklem 4.26 ve Denklem 4.28 birleştirilir ve aynı zamanda plastik olarak deforme olmuş hacim yerinde $V_p = 24.5 h_p^3/3$ değeri yazılırsa aşağıda verilen Denklem 4.29 elde edilir.

$$HV \text{ (GPa)} = 113.5 \times 10^{-3} W_p/h_p^3 \quad (4.29)$$

bu denklemde W_p Joule olarak, h_p ise μm olarak verilmiştir.

Bütün bu yukarıda anlatılmaya çalışılan indentasyon enerji yaklaşımından yola çıkılarak indentasyona tabi tutulmuş malzemelerinin sertliklerini (Denklem 4.29) ve buna bağlı olarak diğer mekanik özelliklerini belirlemek mümkün olmaktadır.

4.3. Kalıntı Gerilmeler

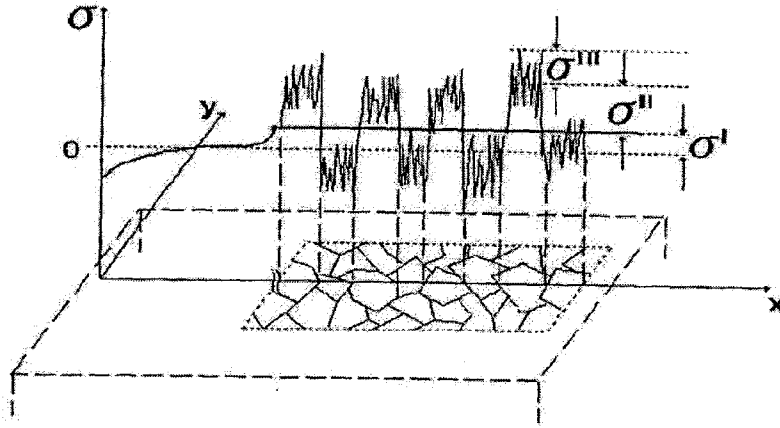
Kalıntı gerilmeler, termal değişimler veya dış kuvvetlerin olmadığı durumlarda malzemelerin üretimi ve uygulanan değişik prosesler esnasında malzemelerde oluşan gerilmeler olarak tanımlanabilir [67-71].

Kalıntı gerilme ölçüm teknikleri, malzemelerde bulunan gerilmelerden daha çok şekil değişimlerini belirleme prensibine dayanmakta ve uygun malzeme özellikleri (elastisite modülü ve poisson oranı gibi) ile ilişkiler kurularak ortaya çıkarılmaktadır. Genellikle de malzeme yüzeyi ve derinliği boyunca tek bir kalıntı gerilme değerinden bahsedilmekte ve ölçülen hacim içerisinde bu değer sabit olduğu kabul edilmektedir [67-69].

Kalıntı gerilmeler aynı zamanda makro veya mikro gerilmeler olarak da tanımlanmasına rağmen her iki tip gerilme de aynı malzemede mevcut olabilmektedir. Şekil 4.7' de gösterildiği gibi makro kalıntı gerilmeler aynı zamanda Tip I kalıntı gerilmeleri olarak tanımlanmakta ve bir malzemenin mikroyapısında tane boyutundan daha büyük boyutlu bileşenlerden kaynaklanan ve geniş bir aralıkta etkili olan ve aynı zamanda değişken gerilmeler olarak ifade edilmektedir. Mikro kalıntı gerilmeler ise bir malzemenin mikroyapısı içerisindeki farklılıklardan kaynaklanan gerilmelerdir. Tek fazlı bir malzemede her bir tane davranışındaki farklılıklar veya çok fazlı bir malzemede her bir fazın ayrı özellikler göstermesinden kaynaklanan ve aynı zamanda Tip II ve/veya Tip III olarak sınıflandırılan kalıntı gerilmelerdir. Tip II kalıntı gerilmeleri tane boyutu düzeyindeki ve Tip III kalıntı gerilmeleri ise atomik düzeydeki kalıntı gerilmeleri ifade etmektedir [67-69].

Kalıntı gerilmeler daha çok bir malzemenin üretim prosesi ve/veya aşamaları esnasında yani bir malzemenin özelliklerinin veya şeklinin değiştirilmesi amacı ile uygulanan plastik şekil verme, ısıtma işlem, talaş kaldırma gibi üretim aşamalarında meydana gelmektedir. Aynı zamanda kalıntı gerilmeler işlem görmemiş malzemeden kaynaklanabildiği gibi çalışma koşulları esnasında da oluşabilmektedir. Eğer bir malzemede bulunan kalıntı gerilmeler yeterince büyükse mikroskopik veya makroskopik düzeyde bölgesel olarak malzemenin akmasına veya plastik deformasyona uğramasına neden olacak ve bu da malzemenin performansını ve ömrünü olumsuz yönde etkileyecektir. Bu açıdan bakıldığında malzemede oluşabilecek veya oluşan kalıntı gerilmelerin türünün (çekme veya basma) ve

büyükliğünün yapılacak ölçümler veya modellemeler ile belirlenmesi son derece önemli olmaktadır [67-71].



Şekil 4.7 Büyüklüklerine göre kalıntı gerilmelerin sınıflandırılması [67].

Bir malzemede oluşan veya oluşması beklenen kalıntı gerilmelerin hem büyüklüğünün hem de dağılımının belirlenmesi malzemenin dizaynı ve performansında son derece etkili olacağından kalıntı gerilme dağılımının homojen olmasına dikkat edilmelidir. Örneğin çekme türündeki bir kalıntı gerilme malzemenin başka bir bölgesinde oluşturulacak basma türündeki kalıntı gerilmeler ile dengelenmelidir. Malzeme yüzeyinde oluşacak çekme türündeki kalıntı gerilmeler malzemede yorulma hasarlarına, soğutma çatlaklarına ve gerilmeli korozyon çatlamlarına neden olacağından dolayı genellikle istenmemektedir. Malzeme yüzeyinde basma türünde oluşacak kalıntı gerilmeler ise özellikle seramik ve cam malzemelerin yorulma mukavemetine, gerilmeli korozyon direncine ve eğme mukavemetine olumlu katkı yapacağından dolayı faydalıdır [67-71].

Bir malzemede kalıntı gerilmeye neden olan etkenler şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Mekaniksel etkenler
- Termal etkenler
- Kimyasal etkenler

Mekaniksel etkenlerden kaynaklanan kalıntı gerilmeler malzemenin üretim prosesi esnasında genellikle homojen olmayan plastik deformasyon, derin çekme işlemleri, taşlama, parlatma gibi işlem kademeleri esnasında meydana gelmektedir.

Termal etkenlerden oluşan kalıntı gerilmeler genellikle homojen olmayan ısıtma ve soğutma işlemleri esnasında, malzeme yapısında bulunan fazların veya farklı malzemelerin birleştirilmeleri esnasında farklı genleşme katsayılarına sahip olması gibi nedenlerden dolayı meydana gelmektedir.

Kimyasal etkenlerden meydana gelen kalıntı gerilmeler ise malzemede meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, çökeltiler, faz dönüşümleri ve bunlara ilave olarak kimyasal yüzey işlemleri (nitrasyon, borlama, karbürleme vb.) ve malzemenin yüzeyini bir başka malzeme ile kaplama işlemleri neden olmaktadır. Özellikle kaplamalarda oluşan basma türündeki kalıntı gerilmelerin büyüklüğü 6-8 GPa veya daha yüksek düzeylerde [67-71].

4.3.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) Yöntemi ile Üretilen Kaplamalarda Oluşan Kalıntı Gerilmelerin Nedenleri

İnce film veya kaplamaların yapılarında oluşan iç gerilmeler, yaygın olarak literatürde termal (σ_T) ve büyüme (σ_b) iç gerilmeleri olarak iki gruba ayrılmaktadır [71-76]. Bununla birlikte filmin büyümesi esnasında oluşan ilk katmanlar Epitaksi olarak adlandırılan altlık malzemesinin bir kopyası şeklinde büyüme eğiliminde olmaları sonucu oluşan epitaksiyel gerilmelerde (σ_{ep}) büyüme gerilmelerine dahil edilmektedir [75]. İnce film veya kaplamalarda oluşan toplam iç gerilmeyi (σ_f) aşağıda verilen bağıntı (Denklem 4.30) yardımı ile ifade edilebilir.

$$\sigma_f = \sigma_T + \sigma_b + \sigma_{ep} \quad (4.30)$$

Burada σ_T termal gerilme, σ_b büyüme gerilmelerini ve σ_{ep} epitaksiyel gerilmeyi ifade etmektedir.

Termal iç gerilmeler (σ_T), kaplanacak malzemenin termal genleşme katsayısı (α_f) ile altlık malzemesinin termal genleşme katsayısı (α_a) arasındaki uyumsuzluktan kaynaklanan gerilmeler olarak tanımlanmakta ve aynı zamanda soğuma gerilmeleri olarak da ifade edilmektedir. Termal iç gerilmeler (σ_T) aşağıda verilen bağıntı (Denklem 4.31) yardımı ile hesaplanabilir;

$$\sigma_T = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_f - \alpha_a) (T_b - T) \quad (4.31)$$

Burada E_f filmin veya kaplamanın elastisite modülünü, ν_f ise filmin poisson oranını göstermektedir. T_b ise filmin biriktirme sıcaklığıdır.

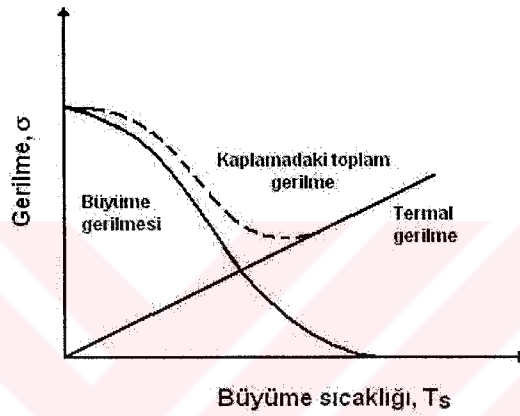
Her hangi bir sıcaklıkta (T) oluşan termal gerilmeler altık ile kaplama malzemesinin termal genleşme katsayıları ve sıcaklık ile orantılıdır. Bu orantı aynı zamanda sıcaklık ve termal gerilme arasındaki doğrusal ilişkiyi de göstermektedir. Düşük ergime sıcaklığına sahip malzemeler için biriktirme şartları genellikle büyüme gerilmelerinin, kaplamanın gelişimi sırasında kendine gelme ile önemli derece azaltılmasına rağmen bu durum yüksek altlık malzemesi sıcaklığı/kaplama metalinin ergime sıcaklığı (T_s/T_m) değerlerinde meydana geleceğinden bu seferde termal gerilmelerden kaynaklı kalıntı gerilmeler daha baskın olacaktır. Eğer bir seramik kaplama/metal altlık malzeme sisteminde termal genleşme katsayıları arasındaki fark veya sıcaklık farkı çok büyük olursa, termal gerilme sistemdeki metal bileşenin akma gerilmesini aşacak ve plastik deformasyona neden olacak düzeylere çıkabilmektedir.

Şekil 4.8' de kaplama biriktirme sıcaklığına bağlı olarak yapıdaki toplam iç gerilme miktarının değişimi verilmiştir. Biriktirme sıcaklığı yüksek olduğu zaman, kaplamanın oda sıcaklığına soğutulması ile sıcaklık farkı ΔT artacaktır. Bunun sonucu olarak da termal gerilme miktarı artacaktır. Kaplama biriktirme sıcaklığının düşük olması durumunda ise biraz sonra bahsedileceği gibi büyüme gerilmelerinde bir artış olacaktır. Kaplamalardaki toplam kalıntı gerilme miktarı genellikle Zon II yapısı veya geçiş Zon yapısına sahip kaplamaların biriktirme sıcaklıklarında en düşük değerini almaktadır [2].

Fiziksel Buhar Biriktirme(FBB) yönteminde, film biriktirme işleminin yapıldığı sıcaklıklarda büyüme gerilmelerine neden olabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan biriktirme işlemlerinde, hacimsel difüzyon etkili olacağından hatalı bölgelerin oluşumu engellenerek büyüme gerilmeleri azaltılabilir. Düşük sıcaklıklarda yapılan biriktirme işlemlerinde ise büyüme gerilmeleri çok yüksek düzeylere ulaşabilmektedir.

Kaplamalarda iç gerilme oluşumuna neden olan ikinci grup gerilmeler ise filmin büyütülmesi esnasında meydana gelen ve büyüme gerilmesi (σ_b) olarak tanımlanan gerilmelerdir. Özellikle, bu tip gerilmeler filmin büyüme şekli ile ilgili olan gerilmelerdir. Büyüme gerilmeleri genellikle biriktirme işlemi sırasında kaplama yapısında oluşan kristalografik hatalardan kaynaklanmaktadır ve farklı bileşenlerden

oluşmaktadır. Farklı düzlemler arası mesafeye sahip olan altlık/kaplama sistemlerinde filmin çekirdeklenmesi ve büyümesi esnasında veya çekirdeklenen film ile altlık malzemelerinin yapısal uyumsuzlukları sonucu oluşan elastik şekil değişimleri veya gerilmelerden kaynaklanan ve epitaksiyel gerilme (σ_{ep}) olarak adlandırılan gerilmelerdir. Günümüzdeki bilgi birikimi epitaksiyel gerilmeyi (σ_{ep}) belirlemek için yetersiz kalmaktadır. Filmde oluşan kristalografik hatalar (boşluk ve boşluk kümeleri gibi), dengesiz yapıların oluşumu, yeniden kristalleşme ve tanelerin büyümesi esnasındaki uyumsuzluklar gibi etkenler büyüme gerilmelerine neden olmaktadır [72,73,75,76].



Şekil 4.8 Büyüme sıcaklığına bağlı olarak kaplama yapısında oluşan kalıntı gerilmelerin değişimi [2].

Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemleri ile buharlaştırılan ya da sıçratılan malzemelerin iyon veya atomları yüksek kinetik enerjiye sahip olduklarından, bu yüksek enerjilerini taban malzeme yüzeyinde hareket ederek harcamak eğilimindedirler. Ancak bu iyon ve atomların taban malzeme üzerindeki hareketliliği, yüzeyde önceden oluşmuş kaplama tabakası ya da yüzey pürüzlülükleri gibi yüzey hataları tarafından kısıtlanır. Böylece bu iyon veya atomlar taban malzeme yüzeyinde yüksek enerjili bölgeler oluştururlar, bu da filmde büyüme gerilmelerine neden olmaktadır.

Büyüme gerilmelerinin miktarını etkileyen diğer faktörler kaplama kalınlığı, uygulanan Bias voltajı, gaz basıncı ve gaz kompozisyonudur. Kaplama kalınlığı arttıkça yapıdaki tane sınırı sayısı da artmaktadır. Tane sınırları hatalı bölgeler olduklarından iç gerilme merkezleri gibi davranmaktadırlar. Bias voltajının artması

iyonların enerjisini ve taban malzeme yüzeyindeki hareketliliklerini arttırmakta ve bu da büyüme gerilme miktarını arttırmaktadır [2].

Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemi ile üretilen ince film veya kaplamalarda oluşan büyüme gerilmelerini, etkileyen faktörlerin yukarıda bahsedildiği gibi çok çeşitli ve kontrolünün çok zor olmasından dolayı belirlenmesi oldukça güçtür. Büyüme gerilmeleri, epitaksiyel büyüme gerilmesine ve aynı zamanda biriktirilen filmdeki hata yoğunluğunun meydana getirdiği hacimsel değişime (ΔV) bağlı olduğundan aşağıda gösterilen eşitlik (Denklem 4.32) ile ifade edilmektedir [75].

$$\sigma_b = -\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \frac{E_f}{1-\nu_f} \quad (4.32)$$

4.3.2. İnce Filmlerde veya Kaplamalarda Kalıntı Gerilme Belirleme Yöntemleri

Günümüzde nitrürler, karbürler veya bürürler gibi geçiş metallerinden üretilen sert ve ince seramik kaplamalar, korozyondan korunma amaçlı, aşınmaya direnci yüksek ve biyoyumlu malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplamaların yapısında her zaman var olan kalıntı gerilmeler, kaplamanın çatlama veya kalkması gibi olumsuzluklara yol açtıklarından malzemelerin servis ömürlerini sınırlamakta ve aynı zamanda performanslarını etkilemektedir. Bu açıdan bakıldığında kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmelerin türünün ve büyüklüğünün belirlenmesi son derece önemli hale gelmiş ve bu amaçla tahribatlı veya tahribatsız uygulanabilen bir çok kalıntı gerilme belirleme tekniği geliştirilmiştir [67]. Bunlar;

Tahribatlı kalıntı gerilme belirleme yöntemleri:

- Eğrilik
- Delik açma
- Akustik elastikiyet

Tahribatsız kalıntı gerilme belirleme yöntemleri:

- X ışınları difraksiyonu
- Nötron
- Raman/Floresans
- Manyetik ve elektriksel teknikler
- Ultrasonik
- Piezospektroskopik etkiler

- Thermoelastik metod
- Fotoelastik yöntemler

gibi teknikler sıralanabilir. Bu tekniklerden teknolojik olarak yaygın kullanılanları, uygulama durumları, malzeme seçimi ve malzeme özellikleri açısından Tablo.4.2’ de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Ayrıca yaygın olarak kullanılan bu tekniklerin fiziksel karakteristikleri de Tablo 4.3’ de verilmiştir.

Bu çalışma kapsamında burada ince seramik kaplamalarda kalıntı gerilme belirleme yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılan tahribatsız X ışınları difraksiyonu tekniği ile son yıllarda yeni bir teknik olarak ortaya konulan ve son derece kolay uygulama imkanı olan indentasyon ile kalıntı gerilme belirleme yöntemlerinden bahsedilecektir.

4.3.2.1. X-Işınları Difraksiyon Tekniği ile Kalıntı Gerilme Ölçümü

İnce film veya kaplamalarda X-ışını difraksiyonu tekniği ile yapılan iç gerilme ölçümleri, malzemede meydana gelen şekil değişimlerine dayanmaktadır. X-ışınları difraksiyonu ile şekil değişimi ölçümleri Denklem 4.33’ de gösterildiği gibi iç gerilmeli ve iç gerilmesiz durumda malzemenin düzlemler arası mesafesinde (d) veya kafes sabitlerinde meydana gelen farklılıktan yararlanılarak yapılmaktadır [70,71,77].

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{a_{\phi\psi} - a_0}{a_0} \quad (4.33)$$

Burada, $d_{\phi\psi}$ veya $a_{\phi\psi}$ malzemede kalıntı gerilmeden kaynaklanan şekil değişimin bulunduğu durumdaki düzlemler arası mesafe veya latis sabitindeki değişim ve d_0 veya a_0 ’ da hiçbir şekil değişiminin olmadığı durumda yani kalıntı gerilmesiz malzemenin düzlemler arası mesafesi veya latis sabitidir [70,77].

Bu şekil değişimi, belirli bir (hkl) düzlemi topluluğu ile ilişkilendirilmektedir. Ölçüm yapılan hacim içindeki şekil değişimini ve gerilmeyi belirleyebilmek için mutlaka bir yüzey koordinat sistemi kullanılmalıdır (Şekil 4.9). Bu yaklaşımda yüzey koordinat sisteminde, şekil değişim tensörü ile ölçülen şekil değişimi arasında ilişki kurularak Denklem 4.34 ile gösterilen temel eşitlik ortaya çıkmaktadır [70].

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \{\varepsilon_{11} \cos^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_{12} \sin 2\phi \sin^2 \psi + \varepsilon_{22} \sin^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_{33} \cos^2 \psi + \varepsilon_{13} \cos \phi \sin 2\psi + \varepsilon_{23} \sin \phi \sin 2\psi\} \quad (4.34)$$

Bu türetme işlemi, ikinci dereceden şekil değişim tensörünün dönüşümüne dayanmakta ve X-ışınlarına tabi tutulmuş her hangi bir hacim içerisinde aynı olduğu kabul edilmektedir. Gerçekte, X-ışınlarına maruz kalan hacim içinde ölçülen şekil değişimi, gerçek şekil değişimi dağılımının bir ortalamasıdır. X-ışınlarına maruz kalan hacim, çok kristalli bir malzemeyi oluşturan tanelerin boyutlarına göre oldukça büyüktür. Bu da bir çok tanenin X-ışınlarını difraksiyona uğratması anlamına gelmekte ve belirlenen düzlemler arası mesafede (d) bütün bu tanelerin düzlemler arası mesafelerinin ortalaması olmaktadır. Aynı zamanda Denklem 4.34' de gösterilen şekil değişimi de ortalama bir şekil değişimidir ve yüzey koordinat sistemindeki ortalama şekil değişim tensörü de farklı psi (ψ)-eğme açıları için aynı olacaktır [70].

X-ışınları ile incelenen malzeme homojen ve gerilme durumu da iki eksenli ise bu durumda malzemedeki iç gerilme Hook kanunu uygulanarak belirlenebilir. Bu durumda iç gerilme ölçümü için gerekli temel eşitlik aşağıda verilmektedir [70,77];

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$

$$\sigma_{\phi} = \sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{12} \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi \quad (4.35-6.6)$$

Denklem 4.35' deki elastik sabitler belirli bir (hkl) düzleminde meydana gelen yansıma için X-ışını elastik sabitleridir. E ve ν analiz edilen malzemenin elastisite modülünü ve poisson oranını göstermektedir.

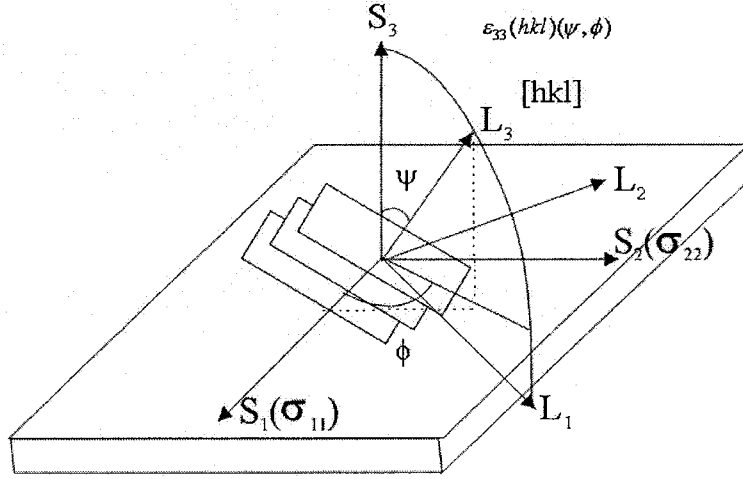
Tablo 4.2. Teknolojik olarak yaygın kullanıma sahip kalıntı gerilme teknikleri ve bu tekniklere uygun malzeme seçimi ve malzeme özellikleri [67].

Teknikler	Temaslı veya temassız	Hasarlı veya hasarsız	Malzeme Tipi	Kompozit	Kristalin veya amorf	Kaplama/film	Yüzey hazırlama	Yüzey şartı
Delik açma	Temaslı	Yarı hasarlı	Metaller Plastikler Seramikler	Uygulanabilir		Uygulanabilir	Hafif parlatma	Düz bir yüzey olmalı
X-ışınları difraksiyonu	Temassız	Hasarsız	Metaller Seramikler	Uygulanabilir	Kristalin	Uygulanabilir	Önemli	Önemli
Nötron Difraksiyonu	Temassız	Hasarsız	Metaller Seramikler	Uygulanabilir	Kristalin	Uygulanamaz	Çok kritik değil	Çok kritik değil
Eğrilik	Temaslı	Hasarlı	Bütün malzeme çeşitlerine	Uygulanabilir		Uygulanabilir	Çok kritik değil	Çok kritik değil
Manyetik	Temassız	Hasarsız	Ferromanyetik malzemeler	Uygulanamaz	Kristalin	Uygulanamaz	Çok kritik değil	Çok kritik değil
Ultrasonik	Temaslı	Hasarsız	Metaller Seramikler	Uygulanabilir	Kristalin	Uygulanabilir	Çok kritik değil	Çok kritik değil
Raman	Temassız	Hasarsız	Seramikler Polimerler	Uygulanabilir	Kristalin	Uygulanabilir	Çok kritik değil	Çok kritik değil

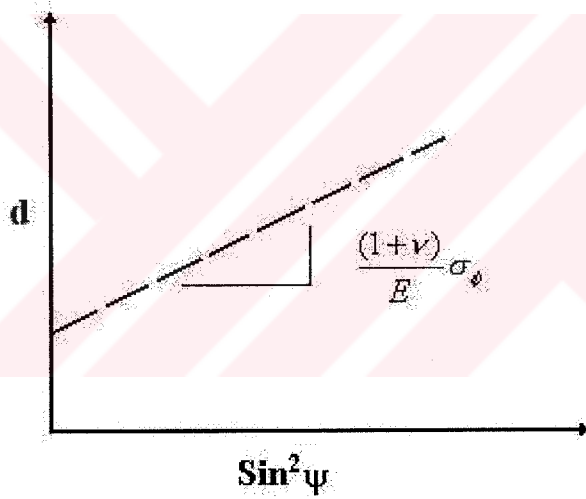
Tablo 4.3. Teknolojik olarak yaygın kullanıma sahip kalıntı gerilme belirleme tekniklerinin fiziksel karakteristikleri[67].

Teknikler	Ayırma gücü	Derinlik	Gerilme tipi	Gerilme durumu	Gerilme değişimi	Odaklandığı alan veya hacim
Delik açma	50-100 μm	= boşluk çapı	Makro	Tek eksenli Çift eksenli	yapılabilir	Çap1-2 mm Derinlik 1-2 mm
X-ışınları Difraksiyonu	20 μm derinlik 1 mm yanal	5 μm -Ti 50 μm -Al 1 mm-tabaka kaldırarak	Makro Mikro	Tek eksenli Çift eksenli	Yapılabilir- tabaka kaldırılarak	0.1-1 mm^2 0.05-0.1 mm
Nötron Difraksiyonu	500 μm	100 mm-Al 25 mm-Fe 4 mm-Ti	Makro Mikro	Tek eksenli Çift eksenli Üç eksenli	Yapılabilir	> 1 mm^3
Curvature	Malzemeye ve ölçüm yöntemine bağlı	Uygulanamaz	Makro	Tek eksenli Çift eksenli	Yapılabilir	
Manyetik	1 mm	20-300 μm (barkhausen)	Makro	Tek eksenli Çift eksenli	Yapılamaz	> 2 mm^2
Ultrasonik	5 mm	> 100 mm numune boyunca	Makro	Tek eksenli Çift eksenli	Yapılamaz	1-400 mm^2
Raman	0.5 μm	Yüzey	Makro	Tek eksenli Çift eksenli		

Denklem 4.34 ve Denklem 4.35, malzemelerde oluşan iç gerilmeleri belirlemek için literatürde yaklaşık 60 yıldır kullanılmaktadır. İç gerilme ölçümleri bir çok ψ -eğme açılarında yapılmaktadır. Malzemedeki iç gerilmeler ise d ye karşılık gelen $\sin^2\psi$ değerlerinin çiziminden elde edilen doğruların eğiminden hesaplanmaktadır (Şekil 4.10). Bu yöntem aynı zamanda $\sin^2\psi$ tekniği olarak da bilinmektedir. Bu teknik ile doğru sonuçlar elde etmek için malzeme ve cihaz ayarları ile ilgili ek bilgilere (Örneğin; malzemenin yapısında doku oluşumu, kayma gerilmelerinin bulunması ve cihaz ayarlanması gibi) ihtiyaç duyulmaktadır.



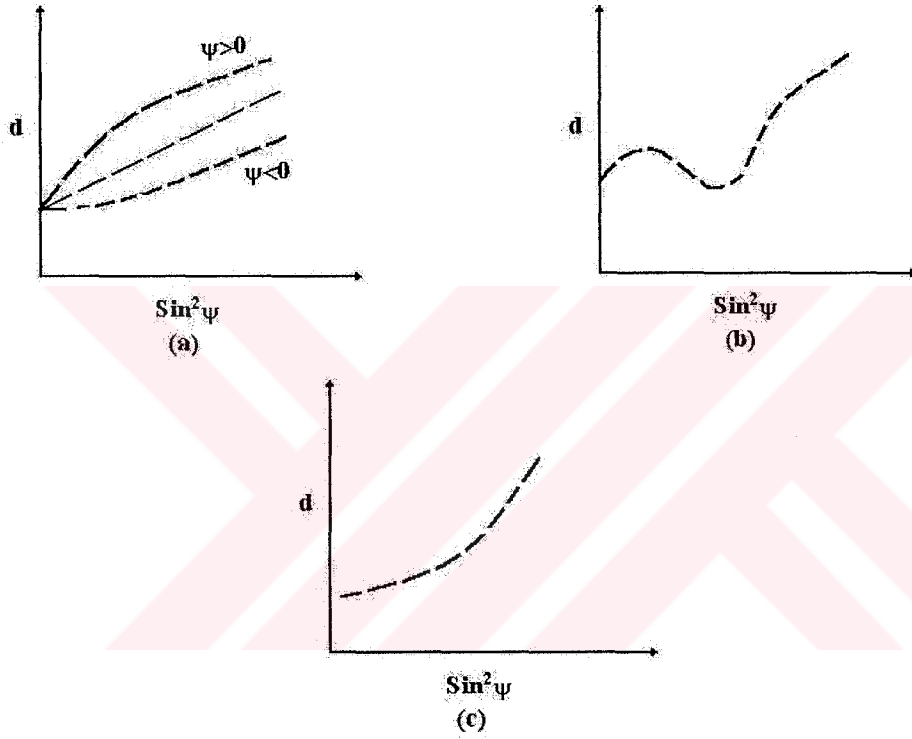
Şekil 4.9 Laboratuvar koordinat sistemi (L_i) ve yüzey koordinat sisteminin (S_i) belirlenmesi [78].



Şekil 4.10 Kalıntı gerilme hesaplamalarında kullanılan tipik d - $\sin^2 \psi$ eğrisi [70].

Şekil 4.11'den de görüleceği gibi d - $\sin^2 \psi$ eğrilerinin çizimi sonucunda temel olarak üç farklı davranış ortaya çıkabilmektedir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11a' da gösterilen durumlar Denklem 6.5 tarafından önceden belirlenebilmektedir. Denklem 4.34' de verilen ifadedeki ϵ_{13} ve ϵ_{23} ' ün sıfır olması durumunda d - $\sin^2 \psi$ ilişkisi doğrusal olmaktadır (Şekil 4.10). Bu bileşenlerin sıfır olmaması halinde yani yüzeyde kayma gerilmelerinin bulunması durumunda d - $\sin^2 \psi$ ilişkisi doğrusallıktan saparak ikiye ayrılmaktadır (Şekil 4.11a). Bu da pozitif ψ ve negatif ψ -eğme açılarında ölçülen d değerlerinin farklı olmasına neden olacaktır. Bu durum Denklem 4.34 ve Denklem

4.35 ile verilen temel eşitlikleri kullanan metotlar yardımı ile analiz edilerek düzenli bir davranış gösterecek hale getirilirler. Literatürde Fillit ve arkadaşlarının [79] ZrN kaplamalar için yapmış oldukları çalışmalar sonucunda, kaplamanın homojen olmadığı ve kaplama kalınlığı arttıkça kayma gerilmesinin çok yüksek değerlere ulaşmasından dolayı d- $\sin^2\psi$ çizimi doğrusallıktan saparak ikiye ayrılmaktadır. Şekil 4.11b ve c' de gösterilen d- $\sin^2\psi$ davranışına da X-ışınlarına maruz kalan hacim içerisindeki homojen olmayan şekil değişimi veya gerilme dağılımı veya kalınlık boyunca malzeme kompozisyonundaki farklılıklar neden olmaktadır.



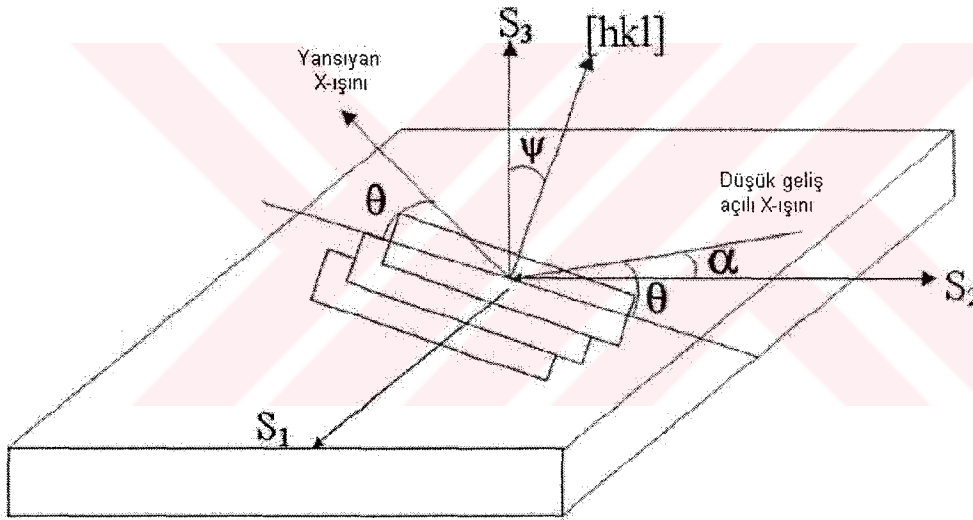
Şekil 4.11 X-ışınları difraksiyonu sonucunda karşılaşılan değişik d- $\sin^2\psi$ eğrileri; (a) kayma gerilmesi bulunması halinde, (b) homojen olmayan şekil değişimi, (c) şekil değişimi veya konsantrasyon gradyanının bulunması [70].

Daha önce bahsedildiği gibi malzemelerde iç gerilmelerin belirlenmesinde kullanılan $\sin^2\psi$ tekniği, klasik teknik olarak çok yaygın kullanılmaktadır. d- $\sin^2\psi$ çizimlerinin belirlenmesinde temel olarak iki teknik vardır. Literatürde bu metotlar “Tilting” ve “Rocking” teknikleri olarak ifade edilmektedir [78]. Tilting tekniğinde ψ -gonyometre kullanılmakta, Rocking tekniğinde ise Ω -gonyometre kullanılmaktadır. Bu tekniklerde ölçümler için (hkl) düzlem ailesinden yalnızca tek bir düzlem seçilerek ölçüm yapılmakta ve numune 0° den 60° ye kadar eğilmektedir. Genellikle

de malzemedeki kalıntı gerilmeyi belirlemek için kullanılan 2θ açıları 100° den daha büyük açılar olmaktadır [78].

Son yıllarda X-ışını optiğindeki gelişmelere bağlı olarak ince film veya kaplamalarda oluşan iç gerilmeleri belirlemek için ince film tekniği geliştirilmiştir (Şekil 4.12). Bu tekniğin geliştirilmesindeki en önemli faktörler ince film veya kaplamalarda altlık malzemesinden gelen X-ışınlarını elimine etmek, bazı durumlarda üst tabakalardan ve kaplama malzemesinden gelen zayıf X-ışınlarından kaynaklanan problemlerin üstesinden gelmektir [70,78].

Bu teknikte numune yüzeyine çok düşük açılarda gönderilen ($< 7^\circ$) X-ışınları altlık malzemesine göre daha büyük açılarda film tarafından difraksiyona uğratılmakta ve bu nedenle kaplama da X-ışınları tarafından etkilenen hacimde artmış olmaktadır. Malzemenin bütün düzlemleri kalıntı gerilme hesaplarında kullanılmaktadır.



Şekil 4.12 X-ışınları difraksiyon ince film tekniği [78].

Buraya kadar X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile çok kristalli homojen malzemelerde iç gerilmelerin belirlenmesi kısaca anlatılmaya çalışılmıştır, fakat gerçekte incelenen malzemenin homojen olmaması durumunda yani malzemenin her yönde elastik sabitleri aynı değilse, bu tür malzemedeki iç gerilmeleri belirlemek için tek kristal elastik sabitlerinden ($1/2S_2=1+\nu/E$ ve $S_1=-\nu/E$), çok kristalli malzemenin elastik sabitlerini belirlemek için değişik yaklaşımlar ileri sürülmüştür. Örneğin ZrN ve HfN gibi kaplamalarda X-ışınları difraksiyonu ile yapılan çalışmalarda anizotropik davranış görülmüştür [80]. Bu modeller Reuss, Voigt, Hill ve Krönel modelleridir.

i- Reuss Modeli

Reuss modelinde çok kristalli malzemede bulunan iç gerilme (σ) bütün malzeme boyunca homojen olarak bulunmakta ve şekil değişimi (ϵ) ise bir taneden diğerine değişmektedir [78]. Çift eksenli gerilme durumu için Denklem 4.33 ve Denklem 4.35 Reuss modeline uygulanırsa (laboratuvar koordinat sisteminden numune koordinat sistemine dönüştürülürse) aşağıda verilen bağıntı (Denklem 4.36) elde edilir;

$$\epsilon_{\phi\psi}(hkl) = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1}{2} S_2(hkl) \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - S_1(hkl) (\sigma_{11} + \sigma_{22})$$
$$\sigma_{\phi} = \sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{12} \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi \quad (4.36)$$

Burada, σ_{11} , σ_{22} ve σ_{ϕ} değerleri S_1 , S_2 ve S_{ϕ} yönlerindeki normal gerilmeler ve σ_{12} ise numune düzlemi içerisindeki kayma gerilmesidir. $1/2S_2$ ve S_1 ise çok kristalli malzemenin elastik sabitleridir ve Denklem 4.37' de gösterilmektedir. Bu elastik sabitler malzemede doku oluşumuna ve kristal düzlemlerine (hkl) oldukça bağlıdır.

$$S_1(hkl) = -\frac{\nu}{E}, \quad \frac{1}{2} S_2(hkl) = \frac{(1+\nu)}{E} \quad (4.37)$$

Büyük oranlarda doku oluşumu meydana gelmiş malzemelerde veya kaplamalarda $\epsilon_{(hkl)}$ veya $d_{(hkl)} - \sin^2 \psi$ ilişkisi doğrusal olmayacaktır. Eğer malzemede her hangi bir doku oluşumu yoksa elastik sabitler kristal düzlemlerine bağımlı hale gelmektedir. Bu durumda incelenen çok kristalli malzemenin elastik sabitleri, tek kristalli malzemenin elastik sabitlerinin kullanılması ile kolayca hesaplanabilmektedir. Farklı ϕ açılarında (0° , 45° ve 90°) $\epsilon_{(hkl)}$ veya $d_{(hkl)}$ ölçümlerinden sonra Denklem 4.35 kullanılarak iç gerilmeler belirlenmektedir.

ii- Voigt Modeli

Voigt modelinde ise elastik şekil değişimi (ϵ) malzemedeki tüm kristal düzlemlerinde aynı olmakla birlikte, gerilme (σ) bir taneden diğerine değişim göstermektedir [78]. Aynı zamanda bütün taneler için ortalama bir gerilme değeri vermektedir. Voigt modelinde elastik şekil değişimi bütün tanelerde aynı olduğundan çok kristalli malzemenin elastik sabitleri kristal düzlemlerinden etkilenmemektedir.

Fakat bu modelde de malzemedeki doku oluşumu X-ışınları elastik sabitlerini etkilemektedir.

iii- Hill Modeli

Gerçekte malzemelerin davranışı ne tam olarak Reuss modeline nede Voigt modeline uymamaktadır. Çünkü çok kristalli malzemelerde ne gerilme nede elastik şekil değişimi tamamı ile homojen olarak bulunmamaktadır. Hill modeli ise ortalama elastik sabitleri kullanmaktadır. Bu model aynı zamanda Reuss ve Voigt modellerinin karışımından meydana gelmiştir [78]. Bu model de ölçülen $\varepsilon_{(hkl)}$ veya $d_{(hkl)} \cdot \sin^2 \psi$ değerlerine eğri benzetme (best fitting) yapılmaktadır.

iv- Krönel Model

Krönel model, homojen bir matriks tarafından çevrelenmiş ve matriks içine oturtulmuş küresel tek bir kristalin bu matriks içerisinde homojen olmayan bir davranış gösterdiğini ve bu tek kristalin elastik özelliklerinin çok kristalli bir malzemenin elastik özelliklerine benzer değerler verdiğini ileriye sürmektedir. Bu yaklaşım sonucunda da homojen matriks içerisindeki gerilmeler ve şekil değişimleri de ortalama olarak belirlenebilmektedir [80].

X-ışınları elastik sabitleri ($1/2S_2^{(hkl)}$ ve $S_1^{(hkl)}$) Krönel modele göre aynı zamanda mekaniksel olarak da hesaplanabilmektedir. Diğer bir deyişle X-ışınları elastik sabitlerini hesaplamak için mekaniksel yöntemler ile elde edilen E^m ve ν^m değerleri kullanılmaktadır. Kübik malzemeler için X-ışınları elastik sabitleri ile kristalografik faktör (Γ) ($3\Gamma = 3(h^2k^2+k^2l^2+l^2h^2)/(h^2+k^2+l^2)^2$) arasındaki ilişki doğrusaldır. Bu doğrusal ilişkiden faydalanılarak tek kristal olmayan bir malzemenin X ışınları elastik sabitleri aşağıda verilen bağıntıların yardımı ile hesaplanmaktadır [81,82];

$$\frac{1}{2}S_2^{(hkl)} = \frac{1}{2}S_2^m \left\{ 1 + \left[3 \cdot (\Gamma^m - \Gamma^{(hkl)}) \left(5 \frac{(A_{xc} - 1)}{(3 + 2A_{xc})} \right) \right] \right\}$$

$$S_1^{(hkl)} = S_1^m - \frac{1}{2}S_2^m \left\{ (\Gamma^m - \Gamma^{(hkl)}) \left(5 \frac{(A_{xc} - 1)}{(3 + 2A_{xc})} \right) \right\} \quad (4.38)$$

Burada S_1^m ve $\frac{1}{2}S_2^m$ mekanik olarak hesaplanan X-ışınları elastik sabitleridir. A_{xc} ise X ışınları elastik sabitlerindeki anizotropiyi göstermekte ve anizotropik faktör olarak isimlendirilmektedir [81].

$$A_{xc} = \frac{1}{2}S_2^{(h00)} / \frac{1}{2}S_2^{(hhh)} \quad (4.39)$$

Genel olarak A_{xc} ' nin değeri literatürde seramik malzemeler için 1' den daha küçük olarak verilmektedir. Bu da malzemenin daha çok anizotropik davranış gösterdiğini belirtmektedir [81]. Bu etki aynı zamanda X-ışınları elastik sabitlerinde de değişime neden olmaktadır. TiC, ZrN, HfN ve TiN gibi kaplamalar için A_{xc} değerleri literatürde deneysel olarak hesaplanmıştır [79,81]. Deneysel olarak her bir düzlem için A_{xc} ' nin hesaplanması, tek kristalin elastik özelliklerinin kullanılması gibi bir zorunluluğu da ortadan kaldırdığı için X-ışınları difraksiyonu ile kalıntı gerilme belirlenmesinde büyük kolaylıklar sağlamaktadır.

Genel olarak kaplamalar veya filmler için gerilme durumu iki eksenli ve eşit olduğundan dolayı kübik yapıdaki malzemeler için ($a_{(hkl)} = d_{(hkl)}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$) $d_{(hkl)}$ ile $a_{(hkl)}$ yer değiştirebilir ve Denklem 4.37 yeniden düzenlenerek aşağıda verilen Denklem 4.40 elde edilir [79]:

$$a_\psi = \sigma \cdot a_0 f(\psi) + a_0 \quad (4.40)$$

burada $f(\psi)$ fonksiyonu Denklem 4.41' de verildiği gibi X-ışınları elastik sabitlerine bağlı bir fonksiyon olarak tanımlanmaktadır.

$$f(\psi) = \left[\frac{1}{2}S_2^{(hkl)} \sin^2 \psi + 2S_1^{(hkl)} \right] \quad (4.41)$$

Bu yöntemde her bir düzlem için X-ışınları elastik sabitleri hesaplanarak, daha sonra klasik $\sin^2\psi$ tekniğine benzer şekilde a_ψ ve $f(\psi)$ arasında çizilecek bir grafiğin eğiminden X ışınlarına tabi tutulan malzemedeki kalıntı gerilmeler Denklem 4.40 yardımıyla belirlenebilmektedir.

4.3.2.2. İndentasyon Yöntemi ile Kaplamalarda İç Gerilmelerin Belirlenmesi

Yukarıda bahsedildiği gibi malzemelerin üretim aşamalarında oluşan veya sonradan termo-mekanik işlemler ile oluşturulan kalıntı gerilmelerin belirlenmesi bir çok bilimsel veya mühendislik uygulamaları için son derece önemli olduğundan iç gerilmelerin belirlenmesi kritik bir önem taşımaktadır. Bilinen ve yıllardır uygulana gelen hasarlı ve hasarsız iç gerilme belirleme yöntemlerine alternatif olarak indentasyon yöntemi ile malzemelerde iç gerilme belirleme son yıllarda bir çok araştırmacının üzerinde yoğun bir şekilde çalıştığı yeni bir yöntem olarak literatüre sunulmuştur [83-86].

İndentasyon işlemi ile malzemelerin mekanik özelliklerini belirleme açısından diğer yöntemlere göre bir çok avantajlar sağlamaktadır;

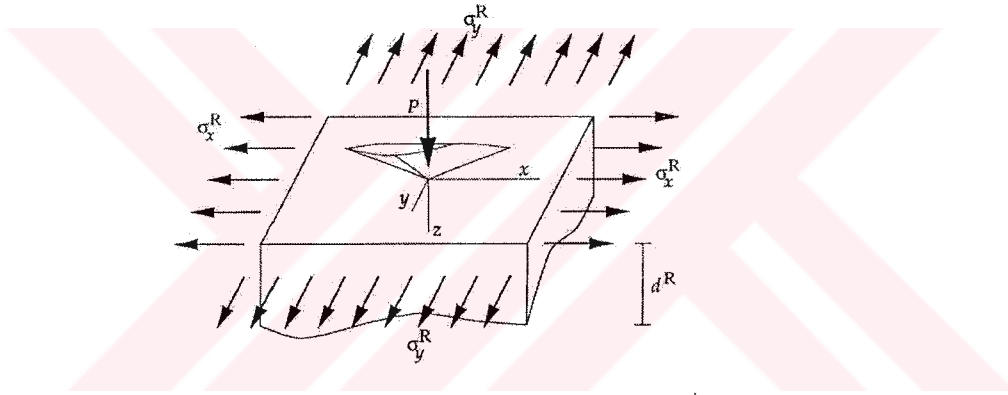
- i- Malzemelerin çok küçük hacimlerinden veya ortalamasından, incelenen malzemenin elastisite modülü, akma mukavemeti, deformasyon sertleşmesi üssü ve sertliği gibi bir çok mekanik özelliklerini belirlemede kesintisiz olarak çok kolay bir şekilde kullanılabilmesi,
- ii- Kütlesel malzemelerde, ince film veya kaplamalarda mekanik özelliklerinin yanında iç gerilme seviyelerini belirlemede çok büyük kolaylık sağlaması,
- iii- Daha önceden mekanik özellikleri bilinen veya bilinmeyen malzemelerin kalıntı gerilmeleri belirlemede son derece başarılı bir şekilde uygulanabilir olmasıdır.

İndentasyon yöntemi ile kütlesel malzemelerin, ince film veya kaplamaların iç gerilmelerinin belirlenmesi bir çok araştırmacı tarafından uygulanmaya çalışılmışsa da bu yöntemin literatürde metodolojisi ilk defa Suresh ve Giannakopoulos [83] tarafından literatüre sunulmuş ve aynı zamanda sunulan bu yöntem Amerika Birleşik Devletleri Patent ofisi tarafından patentlenmiştir. İndentasyon yöntemi ile malzemelerde iç gerilme belirleme işleminin temeli Bolshakov ve arkadaşlarının, Tsui ve arkadaşlarının eş zamanlı olarak çalıştıkları 8009 Alüminyum alaşımlarının mekanik özellikleri üzerinde uygulanan gerilmenin etkisi isimli araştırmaya dayanmaktadır [84,85]. Daha sonraki yıllarda Oliver, Carlson ve Larsson [86-88] gibi araştırmacılar yine indentasyon yöntemi ile kütlesel malzemelerde (büyük

oranlarda plastik deformasyon gösteren malzemeler için) iç gerilme belirleme çalışmaları yapmışlar ve bu çalışmalarını literatüre sunmuşlardır.

Suresh ve Giannakopoulos tarafından yeni bir yöntem olarak sunulan indentasyon ile iç gerilme belirleme işlemi, indentasyon esnasında uygulanan yük (P)-batma derinliği (h)-zaman (t) gibi parametreleri kontrol ve kaydedebilen derinlik hassasiyetli mikrosertlik cihazının kullanılması ile kalıntı gerilmeli ve kalıntı gerilmesiz durumlardaki malzemede indentasyon işlemi ile oluşturulan indentasyon temas alanları arasındaki ilişkiye dayanmaktadır [83].

Suresh ve Giannakopoulos tarafından sunulan yöntemde, indentasyona tabi tutulan malzeme elasto-plastik davranış göstermeli ve malzeme yüzeyindeki iç gerilme eş eksenli ve birbirine eşit olmalıdır ($\sigma_{x,r} = \sigma_{y,r}$). Ayrıca yüzeydeki kalıntı gerilme batıcı ucun etkilediği derinliği üzerinde homojendir (Şekil 4.13) [83].



Şekil 4.13 Kalıntı gerilmeli bir malzemede Vickers indentasyonunun şematik görünümü [83].

Vickers indentasyonu esnasında indentasyona tabi tutulan malzeme, $P \sim h^2$ ilişkisi ile gösterilen Kick kanununa göre davranmaktadır. Aşağıda verildiği gibi indentasyon işleminde ortalama temas basıncı diğer bir deyişle sertlik ($P_{ort} = H$) değişmemekte ve her hangi bir şekilde malzemede bulunan basma veya çekme türündeki elastik kalıntı gerilmeden etkilenmemektedir. Bu sonuçlar Suresh ve arkadaşları tarafından sonlu elemanlar yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [83].

$$P_{ort.} = H = \frac{P}{A} = \frac{P_0}{A_0} \quad (4.42)$$

Burada P_0 ve A_0 sırası ile malzemede kalıntı gerilme bulunmadığı durumdaki Vickers indentasyon yükü ve gerçek indentasyon temas alanıdır. P ve A ise malzemede kalıntı gerilme bulunması durumunda indentasyon yükü ve gerçek indentasyon temas alanıdır. Denklem 4.42' de gösterildiği gibi indentasyon yükü doğrudan gerçek indentasyon alanı ile ilgilidir [83].

Tamamen kalıntı gerilmesiz ve kalıntı gerilmeli malzeme göz önüne alındığında Kick kanunu aşağıdaki gibi yazılabilir [83];

$$P_0 = C_0 h_0^2, P = Ch^2 \quad (4.43)$$

Burada C_0 ve C malzemenin kalıntı gerilmeli ve kalıntı gerilmesiz durumda indentasyon eğrisinin yükleme kısmının eğriliğinin bir ölçüsüdür.

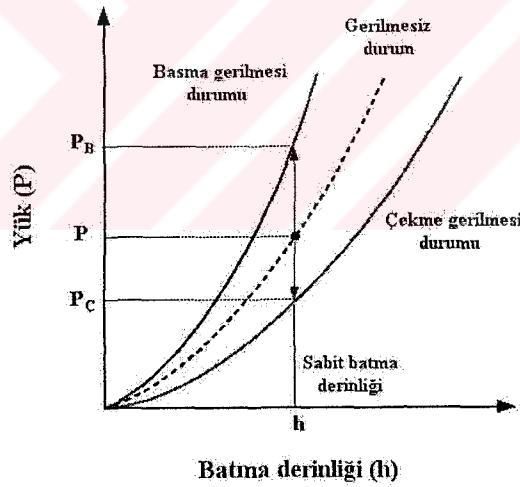
Benzer şekilde kalıntı gerilmeli ve kalıntı gerilmesiz malzeme için gerçek temas alanları aşağıdaki gibi yazılabilir [83];

$$A_0 = D_0 h_0^2, A = Dh^2 \quad (4.44)$$

Burada D_0 ve D sırası ile malzemenin kalıntı gerilmesiz ve kalıntı gerilmeli durumda indentasyon gerçek temas alanının bir ölçüsüdür. Bu parametre malzemenin indentasyonu esnasında indenter temas çevresinde oluşan çökme veya kabarma davranışından ve aynı zamanda malzemedeki kalıntı gerilme durumundan etkilenmektedir [83].

Bütün bu açıklamalar ışığında her hangi bir tür kalıntı gerilme (basma veya çekme) içeren bir malzemenin indentasyonu esnasında P - h eğrisinin yükleme kısmının davranışı Şekil 4.14' de verilmiştir. Şekil 4.14' den de görüleceği gibi eğer malzeme çekme türünde bir kalıntı gerilme içeriyorsa sabit bir maksimum batma derinliğine ulaşabilmek için malzemeye uygulanan normal yük, kalıntı gerilmesiz malzemeye uygulanan normal yükten daha düşük olmaktadır. Bir başka ifade ile kalıntı gerilmesiz malzemeye uygulanan normal yükün uygulanması halinde çekme gerilmesi bulunan malzemede oluşan gerçek temas alanı daha büyük olacaktır. Çünkü malzemede çekme türündeki bir kalıntı gerilme uygulanan indentasyon yüküne dik yönde hareket ederek malzemenin daha düşük yüklerde (sabit derinlik için) deformasyona uğramasına neden olmakta veya sabit yük için ise daha büyük gerçek temas alanının oluşmasına neden olmaktadır [83].

Eğer bir malzeme basma türünde bir kalıntı gerilme içeriyorsa (Şekil 4.14), kalıntı gerilmesiz durumda ki maksimum batma derinliğine ulaşabilmek için daha yüksek bir normal yük uygulamak gerekmektedir. Diğer bir deyişle kalıntı gerilmesiz bir malzemeye uygulanan normal yük aynı zamanda basma türünde kalıntı gerilme içeren malzemeye uygulandığı zaman kalıntı gerilmesiz malzemeye göre daha küçük bir gerçek indentasyon temas alanı oluşturmaktadır [83]. Suresh ve arkadaşlarının sunduğu modelde (Şekil 4.15) basma türünde bir kalıntı gerilme içeren malzemede, basma kalıntı gerilmesinin bir bileşeni ($\sigma_r.f$), batıcı ucun açılı yüzeyine dik olarak hareket etmektedir. Burada $f = \sin\alpha$ ile ifade edilmekte ve indentasyon geometrik faktörü olarak tanımlanmaktadır. α ise batıcı ucun indentasyon açısı ile ilgilidir ve Vickers indentasyonu için bu değer 22° dir. İndenterin açılı yüzeyine dik olarak etkiyen bu kuvvetin büyüklüğü $\sigma_r.f.A$ olarak verilmektedir (Şekil 4.15) [83]. Suresh ve arkadaşları tarafından ifade edilen bu yaklaşımda indentasyon işleminde uygulanan normal yükün tamamının sertlik üzerinde etkisinin olmadığı sonucu çıkmaktadır.



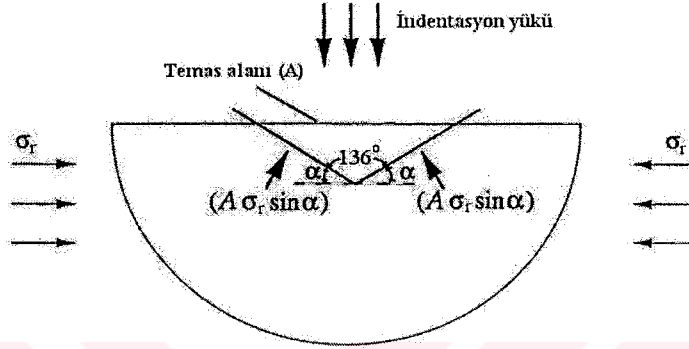
Şekil 4.14 Malzemedeki kalıntı gerilme durumunun değişimine göre indentasyon yükleme eğrisindeki değişim [83].

Suresh ve Giannakopoulos tarafından ileri sürülen modelde basma veya çekme türünde kalıntı gerilme içeren malzemelerin, Vickers indentasyonu için malzemeye sabit bir indentasyon yükü uygulandığında malzemenin içerdiği kalıntı gerilme durumları için (basma veya çekme) aşağıda verilen denklemler kullanılmaktadır [83]:

$$\frac{A}{A_0} = \left\{ 1 - \left(\frac{\sigma_r}{P_{ort.}} \right) \right\}^{-1} \quad \text{çekme türündeki kalıntı gerilme için} \quad (4.45)$$

$$\frac{A}{A_0} = \left\{ 1 + \left(\frac{\sigma_r f}{P_{ort.}} \right) \right\}^{-1} \quad \text{basma türündeki kalıntı gerilme için} \quad (4.46)$$

Burada σ_r kalıntı gerilmeyi göstermekte, f ' in değeri ise 0.375 dir.



Şekil 4.15 Suresh ve Giannakopoulos tarafından önerilen basma türündeki bir kalıntı gerilmenin Vickers indentasyonundaki rolü [83].

Eğer malzemenin kalıntı gerilmesiz ve kalıntı gerilmeli indentasyon temas alan oranı (A/A_0) bilinmiyorsa bu oran Denklem 4.47 yardımı ile belirlenebilir [83].

$$\frac{A}{A_0} = \left\{ 1 + \frac{\sigma_{y,r}}{\sigma_u} \right\}^{-1} \cdot \left\{ 1 + \frac{\sigma_y}{\sigma_u} \right\} \cdot \left\{ 1 + \ln \frac{E \tan \alpha}{3\sigma_{y,r}} \right\}^{-1} \cdot \left\{ 1 + \ln \frac{E \tan \alpha}{3\sigma_y} \right\} \quad (4.47)$$

Burada $\sigma_{y,r}$ ve σ_y indentasyona tabi tutulan malzemenin kalıntı gerilmeli ve kalıntı gerilmesiz durumlardaki akma mukavemetleri, σ_u ise malzemenin çekme mukavemetidir [17]. Bu mukavemet değerlerini hesaplamak için kullanılan Suresh ve arkadaşlarının önerdiği metodoloji Ek A' da verilmiştir [83].

4.4. İnce Filmlerde Yapışma

Her hangi bir uygulamada, bir kaplamadan beklenen en temel özellik kaplama ve altlık malzemesi arasındaki yapışmanın kabul edilebilir ve yeterli düzeylerde olmasıdır. Çünkü kaplamanın kimyasal, fiziksel, mekaniksel ve tribolojik özellikleri, kaplamayı yapışma özelliğinden çok önemli düzeylerde etkilenmektedir. ASTM D907-70 standartına göre yapışma, valans veya karşılıklı bağlanma kuvvetleri veya bunların her ikisinin de içeren arayüzey kuvvetleri tarafından iki yüzeyin bir arada bulunma durumu olarak tanımlanmaktadır. Bu bağlanma kuvvetleri, karşılıklı yüzeylerin oluşturduğu arayüzeyde meydana gelen van der Waals, elektrostatik veya kimyasal bağlar olarak ifade edilebilir. Yapışmayı belirleme ve sınıflandırma açısından değişik yaklaşımlar ortaya konulmakla birlikte en yaygın kabul görmüş olan Mittal tarafından ortaya konulandır. Mittal yapışmayı iki sınıf olarak kategorize etmekte ve kaplama ve altlık sistemi üzerinde etkili olan kuvvet kaynaklandığını belirtmektedir. Bu kuvvetler yapışma veya ayrılma sağlayan kuvvetleri olarak tanımlanabilmektedir. Eğer bir kaplama-altlık sistemi yapışma kuvvetlerine göre ifade edilirse bu durumda yapışma temel yapışma olarak ifade edilmekte ve moleküller veya atomlar arası etkileşimlerin toplamı olarak belirlenmektedir. Bu nedenle belirli bir sistem için temel yapışma sistemdeki iyonik, kovalent ve van der Waals kuvvetlerinin toplanması ile hesaplanabilmektedir. Pratikte böyle bir hesaplama arayüzeyin kimyasal ve atomik yapısının kesin olarak bilinmesi gerekliliğini ortaya koyduğundan oldukça zordur. Bu nedenle bu tür hesaplamalar genellikle kabul veya belli modellere göre yapılabilmektedir. İkinci sınıf yapışma ise sisteme dışardan bir yük uygulayarak kaplamada değişik düzeylerde hasar oluşumuna olanak sağlayan ayrılma kuvvetleridir ve kuvvetler deneysel veya pratik yapışmayı belirlemektedir. Deneysel yapışma, uygulanan test yöntemi, kaplamada buluna kalıntı gerilme düzeyi ve arayüzeyde meydana gelen deformasyonlar gibi bir çok faktörden etkilendiğinden kaplama ve altlık malzemesi arasındaki yapışma düzeyine belirleme açısından daha çok önemli olmaktadır [89].

4.4.1. İnce Filmlerde Yapışmayı Etkileyen Faktörler

Kaplama ve taban malzeme arasındaki yapışma mukavemeti çeşitli parametreler tarafından etkilenmektedir. Bunlar taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü, taban malzeme sertliği, kaplama sertliği, kaplama kalınlığı, kaplama ve taban malzemenin

türü, biriktirme işlemi sırasında taban malzemenin sıcaklığı ve uygulanan bias voltajı, biriktirme işlemi öncesi taban malzemenin yüzey temizliği ve kaplamadaki iç gerilme miktarı olarak sıralanabilir [11-90-97].

Kaplama bünyesindeki iç gerilme miktarının artması, yapışmayı olumsuz yönde etkilemektedir ve dolayısıyla iç gerilme miktarında artışa sebep olan parametreler yapışmayı azaltmaktadır. Başka bir deyişle taban malzemenin yüzey pürüzlülüğünün, kaplama kalınlığının ve kaplama işlemi sırasında taban malzemeye uygulanan bias voltajının artmasıyla, kaplama ile taban malzeme arasındaki yapışma azalmaktadır. Gerçekte kaplama kalınlığının artmasıyla yapışmanın hangi yönde etkileneceği kesin olarak açıklanamamaktadır. Kaplama kalınlığının artması durumunda, arayüzeyde aynı kayma gerilmesinin oluşması için daha yüksek kuvvetlere ihtiyaç duyulur. Burda yapışmanın artması beklenir; bununla birlikte kaplama kalınlığının artması kaplama içindeki iç gerilmeleri de arttırmakta ve bu iç gerilmeler, arayüzey bağları üzerinde ön yükleme etkisi göstermekte ve bu nedenle oluşan ilave kuvvetin yapışmayı azaltması beklenmektedir. Genel olarak bu iki etkenden hangisi daha baskın olursa, kaplama kalınlığının artması da yapışmayı o yönde etkilemektedir [11,90-97].

Taban malzemenin sertliğinin artmasıyla da yapışma artmaktadır. Bunun sebebi taban malzemenin sertliğinin artmasıyla, plastik deformasyon direncinin de artmasıdır.[68]. Kaplamanın taban malzemeye yapışmasını etkileyen diğer faktörler, kaplama ve taban malzeme türü, kaplama işlemi sırasında taban malzemenin sıcaklığı ve kaplama öncesi taban malzemenin yüzey pürüzlülüğüdür. Kaplama ve taban malzeme birbiriyle uygun bir çift oluşturursa arayüzeyde istenen türde reaksiyonlar gerçekleşir ve uygun bir arayüzey bağı oluşur. Kaplama işlemi sırasında taban malzemenin sıcaklığının artması belli bir seviyeye kadar yapışmayı arttırmaktadır. Bunun sebebi orta düzeyde sıcaklıklarda kaplama yapısındaki boşluk, porozite ve diğer yüzey hatalarının kaybolması ve artan difüzyon sonucu uygun arayüzey bağlarının oluşmasıdır. Daha yüksek biriktirme sıcaklıklarında ise, taban malzeme yumuşayacağı için yapışma azalmaktadır. Ayrıca taban malzeme yüzeyleri, ortamdaki hidrokarbon ve su gibi faktörler tarafından kirletildiğinden, yüzeyin temizlenmesiyle bu zayıf bağlı hidrokarbon ve su filmleri kalkmakta ve kaplamanın yapışması artmaktadır [11,90-97].

4.4.2.Yapışma Karakterizasyonları

Kaplama ve altlık malzemesi arasındaki oluşan yapışmanın kalitatif veya kantitatif olarak değerlendirilmesine olanak sağlayan değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler temel olarak iki katagoride toplanmaktadır. Bunlardan birincisi çekirdeklenme yöntemleri diğeri ise mekanik yöntemlerdir. Çekirdeklenme yöntemleri ince filmlerin oluşum kinetiklerinin gözlenmesine dayanmakta ve uygulamadaki bazı zorlukları nedeniyle örneğin takımların veya makina parçalarının üzerindeki kaplamaların yapışma özelliklerini değerlendirmede kullanılamamaları gibi nedenlerden dolayı fazla yaygınlaşmamıştır. Mekanik yöntemler uygulama ve sonuç alma açısından daha kolay ve pratik olduğundan daha yaygın kullanım alanı bulmuşlardır [90-97]. Mekaniksel yöntemleri ise aşağıdaki ana başlıklar altında sıralanabilir;.

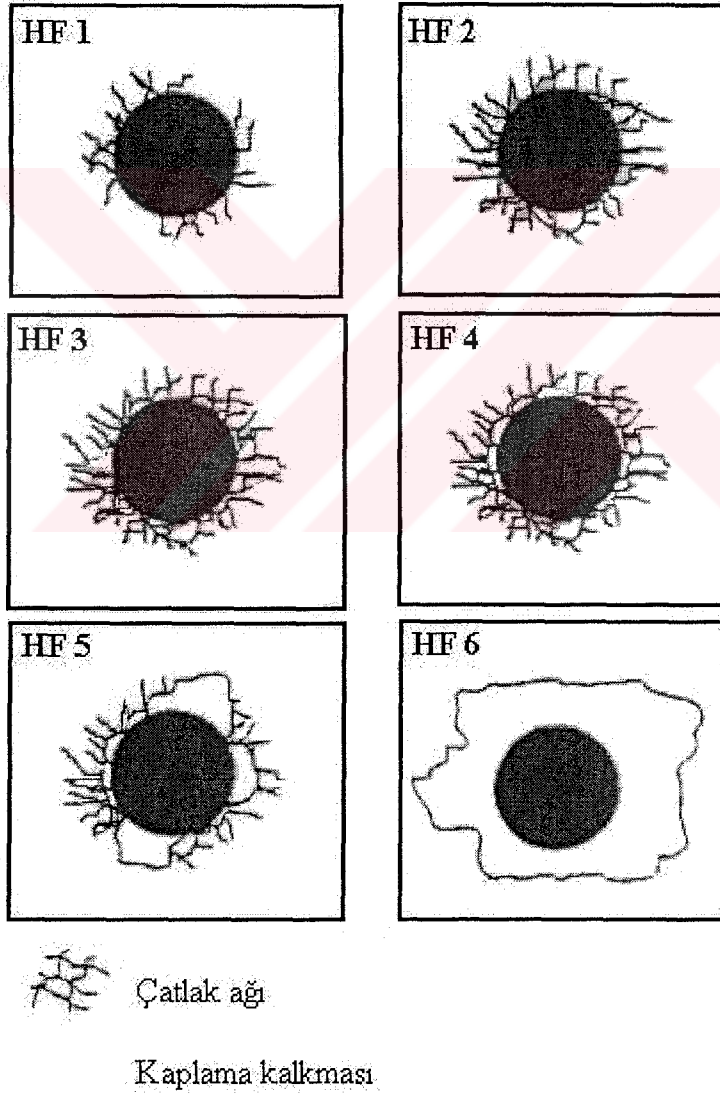
- Direkt Çekme (Pull Off) Yöntemi
- Moment veya Devirme Yöntemi
- Ultrasantrifüj Yöntemi
- Ultrasonik Yöntemi
- Teğetsel- Kayma Yöntemi
- Kabartma Yöntemi
- Eğme Deneyi (üç ve dört noktalı)
- İndentasyon Yöntemi
- Çizik Yöntemi

bu çalışmada mekaniksel yöntemlerden indentasyon ve çizik yapışma testleri biraz daha geniş anlatılacaktır.

4.4.2.1. Standart Rockwell C İndentasyon Testi

Rockwell C testi kaplamaların altlık malzemesine yapışma özelliğinin incelenmesi için en yaygın ve pratik olarak uygulama imkanı olan yöntemlerden birisidir. Kaplanmış numunelere 150 kg' lık normal yük kullanılarak standart Rockwell C sertlik izi testi uygulanır. Rockwell C testi Almanlar tarafından geliştirilmiş ve standartlaştırılmıştır [98,99]. Yapışmanın değerlendirilebilmesi için HF1 ile HF6 arasında değişen ve yapışmanın kalitesini belirten kalitatif bir sınıflandırma yapılmıştır. Rockwell C yöntemi ile kaplama ile altlık malzemesi arasındaki yapışmanın değerlendirilmesi ile ilgili sınıflandırma Şekil 4.16' da verilmiştir. İz

bölgesinde yapılan optik mikroskop incelemeleri sonucunda kaplama malzemesinin altlık malzemesinden büyük tabakalar şeklinde ayrılması kaplamanın iyi yapışmadığının bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Yapışma mukavemetini gösteren kısaltmanın (almanca kısaltma-HF) numarası arttıkça yapışmanın kötüleştiği belirtilmektedir. Diğer durumlarda ise yine kaplamada oluşturulan Rockwell C izi ve çevresinde yapılan optik mikroskop incelemesinde, iz etrafında oluşan çatlaklar, bu çatlakların miktarları ve büyüklükleri ve aynı zamanda kaplamanın altlık malzemesinden ayrılıp ayrılmadığı incelenerek kaplamaların altlık malzemesine yapışmalarının kabul edilebilir düzeylerde olup olmadığı karşılaştırılmalı olarak belirlenmektedir.



Şekil 4.16 Rockwell C indentasyon testinde kaplama yüzeyinde oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi[98,99].

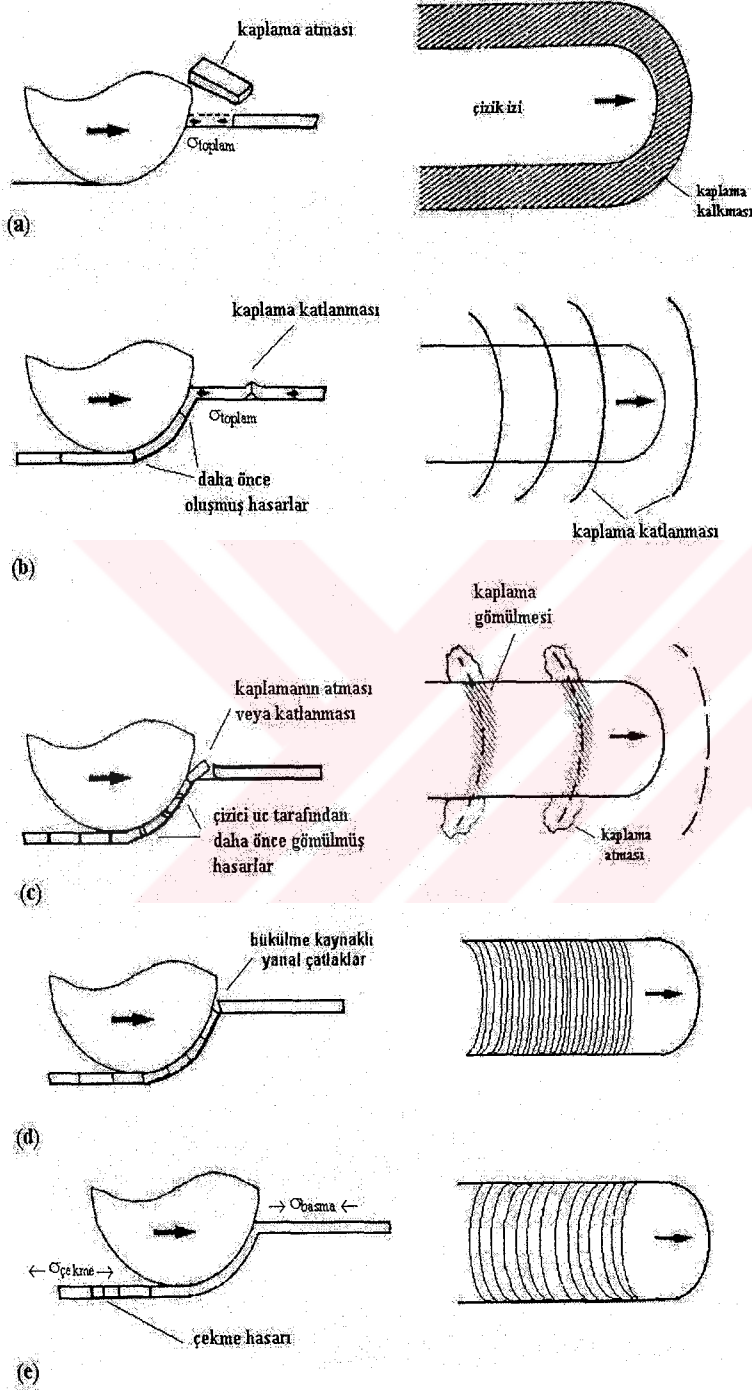
4.4.2.2. Çizik Testi

Çizik deneyi yönteminde, genellikle Rockwell C elmas bir uç kullanılarak, deney yapılacak numune üzerinde belirli mesafelerde çizikler oluşturulur. Bu çizikler ya sabit hızla artan, ya da kademeli artan yük altında oluşturulur. Çizik oluşturma sırasında numune üzerinde elastik ve plastik deformasyonlar meydana gelir. Belirli bir yük değerinde çizik bölgesinde hasar oluşur. Belirli bir yük değerinde çizik bölgesinde hasar oluşur. Çizik deneyinde bu kayda değer hasar olayının meydana geldiği ve yük taşıma kapasitesinin kaybolduğu en küçük yüke “Kritik yük (L_c)” denir ve kaplamanın taban malzemeye yapışma mukavemeti L_c kritik yüküyle karakterize edilir. L_c değeri ne kadar yüksek ise yapışma mukavemetinin de o kadar yüksek olduğu söylenebilir [11,90-97,100,101].

Çizik deneyi temel olarak yapışma mukavemeti hakkında karşılaştırmalı bilgi vermektedir. Yapışma ile ilgili sayısal bir model oluşturmak son derece zordur. Çünkü kritik yük deney koşulları ve kaplama - taban malzeme sistemi tarafından etkilenen çeşitli parametrelere bağlıdır. Son yıllarda kritik yükü belirlemek için mikroskopla (SEM veya optik mikroskop) çizik yüzeyinin incelenmesinin yanısıra, akustik emisyon ve sürtünme kuvveti (F_f) ölçüm teknikleri geliştirilmiş olmasına rağmen, kaplama yapışmasını değerlendirmek için benzer taban malzeme ve kaplama özelliklerine sahip numuneler kullanılarak yapılmaktadır [90-97].

Çizik deneyi sırasında oluşan çeşitli hasar mekanizmaları Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Bu hasar mekanizmaları soyulma, bükülme, kırılma, eğme çatlama ve çekme çatlama olarak sıralanabilir. Kaplama soyulması durumunda (4.17a) hasar yapışma mukavemetiyle ilişkilidir ve genellikle kritik yükte meydana gelir. Bu yükten hemen önce, kaplamadaki çatlaklar düzensiz hale gelir ve arayüzeyden kaplama yüzeyine veya kaplama yüzeyinden arayüze ulaşır. Yüksek sürtünme kuvveti de, ucun önündeki kaplamada soyulmaya sebep olan basma gerilmelerini oluşturur. Ucun önündeki taban malzemede şiddetli plastik deformasyon meydana gelirse ve aşağıdan kaplama yüzeyine baskı yaparsa, 4.17b’de görülen bükülme hasarı oluşur ve ucun belli bir mesafe önünde kaplamanın kalkmasıyla sonuçlanır. 4.17c’de görülen kırılma hasarı da zayıf yapışmaya bağlı olarak meydana gelmektedir. Bu durumda arayüzeyde başlayan çatlaklar hızla yayılarak izin dışına taşar ve kaplamada kırılmaya yol açar. Eğme çatlama (4.17d) durumunda, eğme nedeniyle ucun önündeki kaplamada yarı dairesel çatlaklar oluşur. Çekme

çatlamasına (4.17e) ise, ucun arkasında oluşan çekme gerilmeleri sebep olur [90-97,100,101].



Şekil 4.17 Çizik testinde kaplamada oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi [100,101].

5. İNCE FİLMLERİN TRIBOLOJİK DAVRANIŞLARI

5.1. Giriş

Triboloji, sürtünme, aşınma, yapışma ve yağlama işlemlerinin tümünü içine alan bir bilim dalıdır. Aşınma, bir katı madde yüzeyinden, göreceli olarak karşı madde (hareketli ve temas halindeki katı, sıvı veya gaz) tarafından mekanik etki ile yüzeyden madde taşınımı ile oluşan ve istenmeyen yüzey bozulmasıdır. Aşınma genel olarak; triboloji, sürtünme ve yağlama terimleriyle birlikte kullanılmaktadır [102,103].

Sürtünme, temas halindeki malzeme yüzeylerinin birbirleri üzerinde hareket ederken birinin diğerine karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir [12,103-110]. Genellikle sürtünme sabit ve düzenli gözükmesine rağmen mekanik sistemlerde zamana bağlı olarak ortalama değer olarak ifade edilmektedir. Gerçekte izlenebilir her bir kayma durumu farklı bir sürtünme seviyesi üretmektedir. Bunun bir nedeni ise malzeme yüzeylerinin sürekli olarak değişmesi gösterilebilir. Bu yüzey değişimleri, yüzey oksidasyonu, ortamdaki değişik gazların yüzeye kondansasyonu ve kontaminasyon olarak karşımıza çıkmaktadır [12].

İki malzeme arasında sürtünmenin derecesini gösteren terim sürtünme katsayısı (μ) olarak ifade edilir. Sürtünme katsayısı, sürtünme kuvvetinin uygulanan normal kuvvete oranı olarak aşağıda verildiği şekilde ifade edilmektedir. Sürtünme katsayısı; sürtünmenin statik ve dinamik olmasına göre ikiye ayrılmaktadır [103-106].

$$\mu_s = \frac{F_T}{F_N} \quad (5.1)$$

burada; μ_s = statik sürtünme katsayısı, F_T =sürtünme kuvveti ve F_N =normal kuvveti olarak ifade edilmektedir. Kayma başladıktan sonra sürtünme kuvvetinde bir azalma olmakta ve bu durumda sürtünme katsayısını ifade eden bağıntı şu şekilde yazılabilir;

$$\mu_k = \frac{F_T}{F_N} \quad (5.2)$$

burada μ_k kinetik sürtünme katsayısı olup değeri μ_s değerinden düşüktür.

Bunun yanı sıra sürtünme, kayma veya yuvarlanma sürtünmesi olarak iki ayrı modda meydana gelmektedir. Kayma sürtünmesi, birbirlerine göre göreceli kayan yüzeyler arasında meydana gelen yapışma, aşınma partikülleri veya sert çıkıntılar tarafından yüzeyin kaldırılması, sert çıkıntıların deformasyonu gibi etkilerden veya bunların kombinasyonundan meydana gelmektedir. Yuvarlanma sürtünmesi ise yuvarlanma esnasında oluşan değişken kaymalar, elastik–plastik deformasyonlar sonucu oluşan enerji kayıpları gibi bir çok parametreye bağlı olduğundan daha karmaşık bir sürtünme şeklidir [12].

Bir çok araştırmacı tarafından sürtünmeye neden olan etkenler araştırılmış ve bunların tamamını içeren Suh ve Sin tarafından ortaya konulan modelde; yüzeylerin birbirlerine göre kayması esnasında arayüzeyde çok büyük bir sıcaklık yükselmesi (sürtünme ısınması) meydana gelmiyorsa, malzemelerin mekanik özelliklerinin kimyasal özelliklerinden daha büyük oranda sürtünmeyi etkilediği ileri sürülmektedir. Tribolojik bir sistemde sürtünme etkisini üç temel mekanizma ile açıklamaya çalışmışlardır. Bunlar;

- i- yüzey çıkıntılarındaki deformasyon
- ii- yapışma
- iii- malzeme ayrışması veya kalkması

Sürtünmeyi etkileyen bu mekanizmalardan en baskın olanı yüzeyde aşınmanın etkisi ile oluşan ve yüzeyden kopan parçaların oluşturduğu durumdur. En az etkili olanı ise yapışma mekanizması olarak ifade edilmektedir [103-110].

Aşınma genellikle temas halindeki iki yüzeyin birbirlerine göre göreceli olarak kayması veya yuvarlanması esnasında bu iki yüzeyin birinde veya her ikisinde meydana gelen mikro kırılmalardan, kimyasal çözünmeden veya ergimenin bir sonucu olarak oluşan malzeme taşınım mekanizmasıdır [12,103-110]. Malzeme taşınım oranı genellikle yavaş, fakat sabit ve sürekli olmaktadır. Ayrıca adhesif, abrasif, yorulmalı ve korozyonlu aşınma olarak değişik modlara ayrılmaktadır [12,103-110].

Aşınma genellikle hacim kaybı miktarı veya alan kaybı miktarı ve aşınma yüzeyinin durumu ile değerlendirilmektedir. Aşınmanın derecesi ise aşınma hızı, spesifik aşınma hızı veya aşınma katsayısı gibi parametreler ile tanımlanmaktadır. Aşınma

hızı, birim kayma mesafesindeki aşınma hacmi olarak ifade edilmekte ve aşınma hacim eğrilerinin eğiminden elde edilmektedir. Spesifik aşınma hızı ise birim kayma mesafesi ve birim yük başına düşen aşınma hacmi olarak tanımlanmaktadır. Aşınma katsayısı ise aşınan malzemenin sertliği ve spesifik aşınma hızının bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır [12].

Genel olarak literatürde kabul görmüş başlıca dört farklı aşınma şekli mevcuttur. Bunlar;

- i- Adhesif aşınma
- ii- Abrasif aşınma
- iii- Yorulmalı aşınma
- iv- Korozyon aşınma

Adhesif ve abrasif aşınma plastik temas şartlarında gerçekleşmektedir. Adhesif aşınmada benzer malzemeler arasındaki plastik temas durumunda temas arayüzeyinde meydana gelen adhesif yapışma sonucunda malzemeler birbirleri üzerinde hareket ederken yüzey çıkıntılarının plastik olarak deformasyona uğraması ve bunun sonucunda yüzeylerden parçalar kopması ile sonuçlanmaktadır. Bu aşınma mekanizması sadece kayma yüzeylerinin hasara uğratmakla kalmamakta aynı zamanda da eğer sistemin arayüzeyinde herhangi bir yağlayıcı yoksa aşınma sonucu oluşan partiküller yüzeylerde oyuklara neden olmaktadır.

Abrasif aşınma durumunda ise sert ve keskin bir malzeme ile bu malzemeye göre daha yumuşak bir malzeme arasındaki plastik temas durumu göz önüne alındığında sert ve keskin şekilli malzeme, yumuşak malzemeye dalarak mikro-kesme işlemi ile malzeme yüzeyinin hasara uğramasına neden olmaktadır. Gevrek malzemelerde ise çatlak oluşumu ve çatlak ilerlemesi ile aşınma partikülleri oluşmaktadır. İki çeşit abrasif aşınma şekli mevcuttur. Bunlar;

- i- iki elemanlı abrasif aşınma
- ii- üç elemanlı abrasif aşınma

Yorulmalı aşınma durumunda ise yüzeylerde tekrarlı temas söz konusudur. Yüzeylerde ki bu tekrarlı temas sonucunda hasar meydana gelmekte ve aşınma partikülleri oluşmaktadır. Genellikle aşınma partikülleri yüzeydeki belirli sayıdaki tekrarlı temas sonucunda yüzeyde mikro çatlakların oluşumu ve daha sonra bu

çatlakların büyümesi sonucunda yüzeyden malzemenin pul pul ayrışması veya tabaka şeklinde kalkması ile sonuçlanmaktadır.

Yüzeylerin birbirleri üzerinde kayması korozi bir sıvı veya gaz ortamında gerçekleştiriliyorsa, yüzeylerde kimyasal veya elektro-kimyasal reaksiyonlar sonucunda arayüzeyde reaksiyon ürünleri oluşmaktadır. Bu tür bir aşınma durumunda oluşan reaksiyon ürünleri aşınma işleminde olumlu veya olumsuz yönde son derece etkili olmaktadır. Bu reaksiyon ürünleri eğer yüzeye iyi yapışırsa aşınma olayı kütsel bir malzemenin aşınması gibi gerçekleşmektedir. Fakat bir çok durumda bu reaksiyon ürünleri kütsel malzemenin aşınma davranışından daha farklı davranış göstermekte ve katı malzeme ile korozi ortam arasında oluşan bu ürünler korozi aşınmada daha baskın olmaktadır. Bu çeşit korozi ortamın hızlandırdığı tribokimyasal aşınmaya korozi aşınma denmektedir. Korozi aşınmada, yüzeyde oluşan tribokimyasal etkileşim sonucunda oluşan tabaka ile bu tabakanın sürtünme sonucu yüzeyden kaldırılma işlemi yani tabaka oluşum hızı ile oluşan bu tabakanın kaldırılma hızı arasındaki ilişki aşınma direncini belirleme açısından çok büyük önem taşımaktadır.

Tribolojik temas, iki yüzeyi bir arada tutan kuvvetten etkilenmektedir. Literatürde kaplama yüzeylerinde oluşan gerilme alanları ve deformasyonlar için bir çok hesaplama yöntemi geliştirilmiş ve kaplama yüzeylerinde oluşan farklı gerilme dağılımları için sayısal çözümler elde edilmiştir. Bütün bu çalışmaların amacı kaplamaların altlık malzemesi üzerinde fiziksel olarak ayrılmadan kalmasını sağlamak ve kaplama/altlık malzemesi yani arayüzeydeki yapışma mukavemetinin bu gerilmelere karşı koyacak şekilde oluşturulması hedeflenmiştir. Bütün bu çalışmalar kaplama proses parametrelerinin ve kaplama kalınlığının belirlenmesinde son derece önemli olmaktadır. Daha sonra bu hesaplamalar, arayüzey gerilmelerini ve çok katlı kaplamaları içerecek şekilde geliştirilmiştir.

Kritik kaplama kalınlıklarında, kalıntı gerilmeler kaplamanın yüzeyden kalkmasına sebep olmasına rağmen, ince kaplamalarda basma yönünde oluşan kalıntı gerilmeler, kaplamaların aşınma direnci için faydalı olmaktadır. Örneğin, Gahlin, Gunnas, Alaheliste ve arkadaşlarının oldukça yüksek basma gerilmesine sahip sert ve düz elmas kaplamalarda yapmış oldukları çalışmalarda aşınma hızının, kalıntı gerilmesiz kaplamaların aşınma hızına göre çok düşük olduğunu belirlemişlerdir [4]. Aynı zamanda kalıntı gerilmeler kaplamalarda çatlak ilerleme doğrultularını da

etkilemektedir. Ancak kaplama proses parametreleri (iyon akım yoğunluğu, sıcaklık, bias voltajı gibi) kaplamalarda oluşan gerilmelerin kontrol edilebilmesine imkan sağlamakla birlikte kaplamanın kristalografik yapısında, yoğunluğunda ve yapısında meydana gelebilecek değişimlerde kaplamaların aşınma performanslarını etkilemektedir. Özellikle FBB yöntemi ile üretilen kaplamalarda basma yönünde oluşan kalıntı gerilmeler, kaplama ile altlık malzemesi arasındaki bağı ve sertliğini etkilemekte ve bunun bir sonucu olarakda tribolojik performans açısından faydalı olmaktadır. Yine FBB kaplamalarda yapılan çalışmalar sonucunda (TiN/çelik altlık) kaplama kalınlığının artması ile kaplamada oluşan kalıntı gerilme miktarının artması, kaplamada yüzeye dik çatlakların oluşumuna neden olmaktadır [12,107,108,110].

5.2. Kaplama Yüzeyinde Oluşan Tribolojik Temas Mekanizmaları

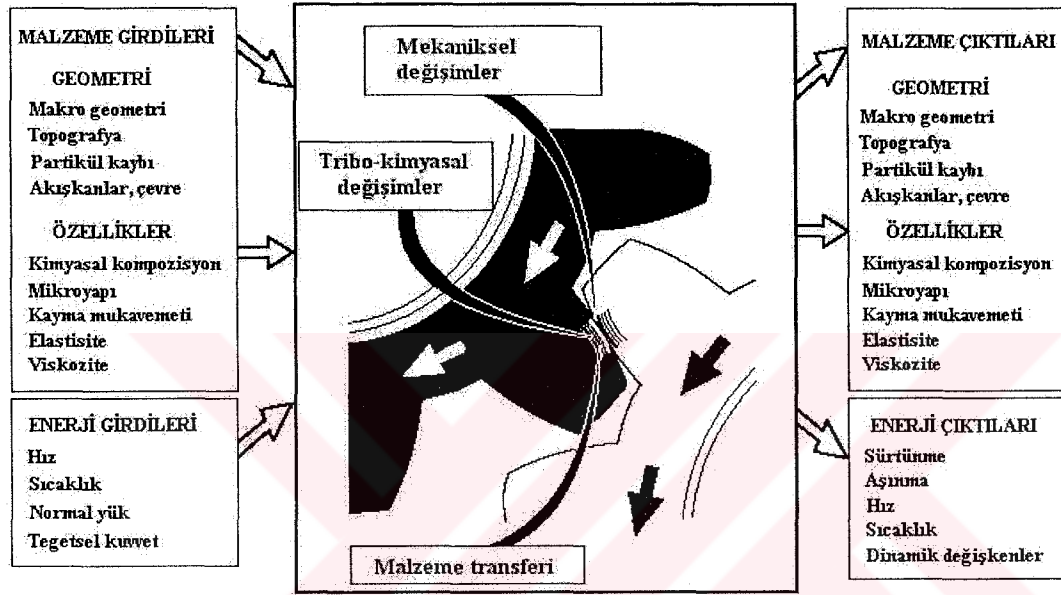
Yüzeylerin birbirlerine göre göreceli hareketleri sırasında, tribolojik temas olayının iyi anlaşılması gerekmektedir. Bu amaçla tribolojik sistemin iyi analiz edilmesi gerekmektedir. Şekil 5.1' de gösterildiği gibi tribolojik temas olayını analiz etmek için başlangıç olarak makro ve mikro düzeyde temas geometrisi, malzemenin kimyasal kompozisyonuna ve mikroyapısına bağlı olan malzeme özellikleri ve ortam şartları göz önüne alınmalıdır. Tribolojik sistemin diğer parametreleri ise normal yük, hız, sürtünme kuvveti ve sıcaklıktır [12,107,108,110].

Tribolojik etkileşim iki yüzeyin birbirlerine göre göreceli hareketlerinden meydana geldiğinden temas yüzeyinde hem fiziksel değişimler hem de kimyasal değişimler meydana gelebilmektedir. Bununla birlikte zamana bağlı olarak tribolojik etkileşim sırasında, malzeme geometrisinde ve temas yüzeyinde değişimlere neden olmaktadır [12].

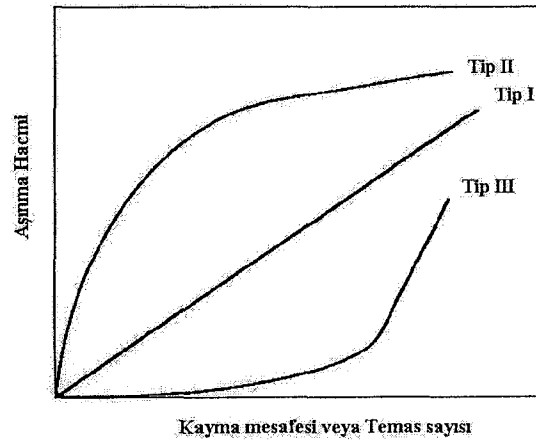
Bir tribolojik sistemde baskın olan aşınma modu; aşınma, kimyasal film oluşumu, sürtünme ile ısı oluşumu, dinamik yüzey davranışları sonucu malzemenin yüzey özelliklerinin değişimi gibi nedenlerden dolayı değişim gösterebilmekte ve bir kaç aşınma modu aynı anda etkili olabilmektedir. Aşınma hacmi, aşınma yüzey durumu veya pürüzlülüğü ve aşınma partiküllerinin şekli bize aşınma modunu tanımlama açısından önemli ip uçları vermektedir [12].

Şekil 5.2' de verildiği gibi bir tribolojik sistemde aşınma hacmi durumunu gösteren üç farklı eğri bulunmaktadır. Tip I tüm aşınma periyodu esnasında sabit bir aşınma

oranının meydana geldiğini göstermektedir. Tip II de ise başlangıçta yüksek bir aşınma hızı görülürken daha sonra daha yavaş ve daha kararlı aşınma durumu mevcuttur. Bu tür bir aşınma davranışı daha çok metalik malzemelerde meydana gelmektedir. Tip III de ise başlangıçta daha yavaş hızlarda aşınma meydana gelirken belirli bir süre sonunda keskin bir geçişle yüksek oranda aşınma meydana gelmektedir. Bu tür bir davranış daha çok seramik esaslı malzemelerde görülmektedir [12].



Şekil 5.1 Temas halindeki yüzeylerde meydana gelen tribolojik prosesler [12].



Şekil 5.2 Bir tribolojik sistemdeki karakteristik aşınma hacmi kayma mesafesi eğrileri[12].

Yukarıda ifade edildiği gibi temas halindeki yüzeylerde meydana gelen tribolojik prosesin tamamını anlamak oldukça zordur. Çünkü sistem sürtünme, aşınma ve farklı

düzeylerdeki ve tiplerdeki deformasyon mekanizmaları içermesinden dolayı oldukça karmaşık bir yapı arz etmektedir. Bu yapının biraz daha sadeleştirilerek anlaşılır hale gelebilmesi için Şekil 5.3' de gösterildiği gibi tribolojik değişimler dört ana başlık altında toplanmıştır. Bunlar; makro düzeydeki etkiler, mikro düzeydeki mekaniksel etkiler, kimyasal etkiler ve malzeme transferidir. Son yıllardaki bilimsel araştırmalar sonucunda nano-fiziksel etkilerde bu gruba dahil edilmiştir [12,107,108,110].

5.2.1. Makromekaniksel Sürtünme ve Aşınma Mekanizmaları

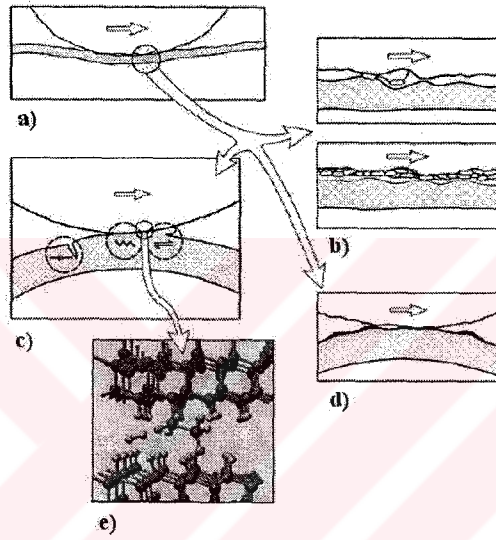
Makromekaniksel tribolojik mekanizmalar, sürtünme ve aşınma olayları ile tanımlanmakta ve tüm temas alanı gerilme ve şekil değişimleri tarafından etkilenmektedir. Bu mekanizmalar toplam elastik ve plastik deformasyonlar sonucu aşınma partiküllerinin oluşumu ile tanımlanmaktadır. İki yüzey arasındaki tribolojik temaslarda yüzeylerden biri veya her ikisi de kaplanmış olabilir, bu yüzeyler arasındaki tribolojik temas davranışı dört ana parametre tarafından kontrol edilmekte ve aynı zamanda belirleyici rol oynamaktadır [12,107,108,110]. Bu parametreler;

- i- kaplama ile altlık arasındaki sertlik ilişkisi
- ii- kaplama kalınlığı
- iii- yüzey pürüzlülüğü
- iv- aşınma esnasında oluşan, aşınma ürünlerinin boyutu ve sertliğidir. Aşınma ürünleri dış kaynaklar tarafından oluşturulabildiği gibi yüzeylerin aşınması sonucu ortaya çıkabilir.

Bu dört parametre arasındaki ilişki, özel tribolojik temas mekanizmaları tarafından karakterize edilen çok sayıda farklı temas şartlarının oluşumuna yol açmaktadır. Şekil 5.4' de bu dört parametre arasındaki ilişki şematik olarak verilmektedir. Bu temas mekanizmalarına uygun aşınma mekanizmalarıda kaplama/altlık malzeme sisteminin yumuşak veya sert oluşuna göre açıklamak mümkün olmaktadır.

İlk olarak altlık malzemesine göre daha az sert olan kaplama göz önüne alınırsa, kaplama kalınlığı, sürtünmenin çizme bileşenini etkileyecektir. Eğer kaplama yeterince ince ise kaplama üzerinde çizmenin etkisi oldukça düşüktür. Bu nedenle sürtünme, temas alanı ve kaplamanın kayma mukavemeti tarafından belirlenmekte ve daha çok altlık malzemesinin deformasyonları ile ilgili olmaktadır. Kaplanmış yüzeyde aşınmanın etkisi plastik deformasyon sonucu oluşan oyuklar yoluyla kendini

göstermektedir. Fakat kaplama yeterince ince ise adhesif ve yorulmalı aşınmada olduğu gibi kaplamanın kompaklaşmasına da neden olabilmektedir. Erdemir ve arkadaşları tarafından sert, seramik bilya ile yapılan bir çalışmada, yumuşak kaplamalarda kayma gerilmesinin azalmasının etkisi incelenmiş ve bunun sonucu olarak da sürtünme katsayısının oldukça düştüğü ve aynı zamanda hem kaplamada hem de karşı malzemede aşınma miktarının oldukça azaldığı rapor edilmektedir [12, 105]. Yine bunlara ilave olarak altlık malzemesine göre daha yumuşak olan kaplamalar yüzey altı çatlak oluşumuna neden olan yüzey çekme gerilmelerinin azalmasına da neden olmaktadır [12].

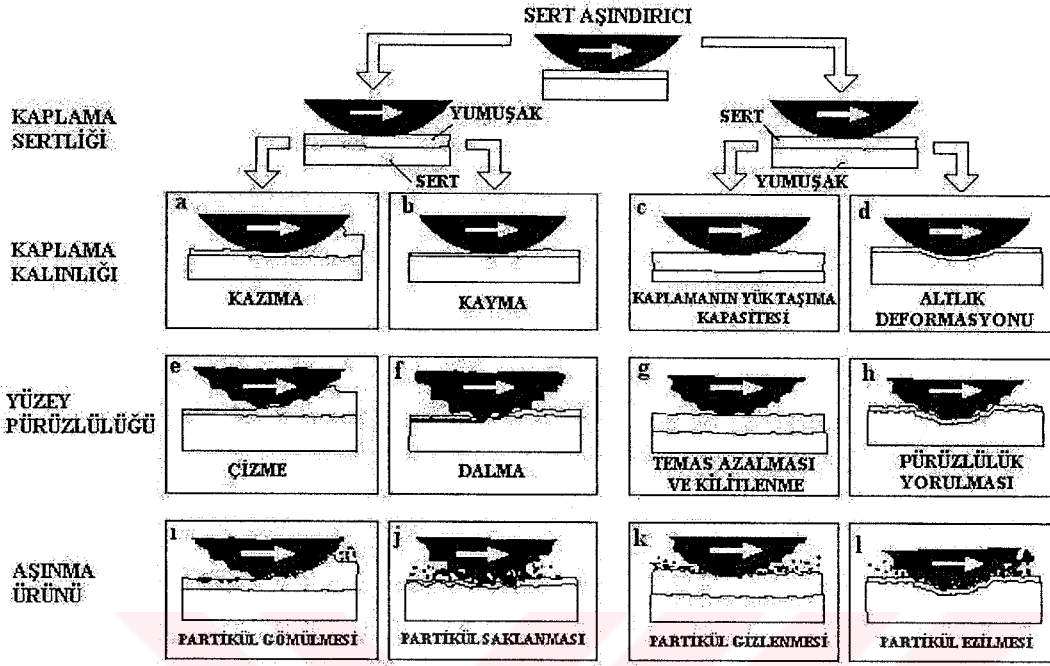


Şekil 5.3 Tribolojik temas mekanizmaları: (a) makromekaniksel, (b) malzeme transferi, (c) mikromekaniksel, (d) tribokimyasal, (e) nano-fiziksel [12].

Genellikle yumuşak kaplamalarda, kaplama kalınlığı arttıkça sürtünme katsayısı artmaktadır. Bunun nedeni olarak kaplamadaki elastik ve plastik deformasyonlar sonucu arayüzeyde temas alanı artmakta ve buda kaymaların oluşmasına neden olmaktadır. Çok kalın yumuşak kaplamalarda ise aynen kütleli malzemelerde olduğu gibi çizme mekanizması etkin olmakta ve buda kayma oluşumu ve mikro-kesme işlemi ile tanımlanmaktadır [12].

Sert kaplamalar ise tribolojik uygulamalar açısından daha yaygın ve popüler olan kaplamalardır. Bu kaplamalarda aşınma direnci yüksek ve sürtünmede oldukça düşük seviyelerdedir. Kaplamaların bu derece iyi aşınma direnci göstermelerinin bir sebebi oldukça yüksek sertliklere sahip olmalarıdır. Aynı zamanda altlık malzemesinin sertliği de yüksek olursa, bu durum temas alanının azalmasına neden olacak ve bu da sürtünme ve kaymayı azaltacaktır. Sert kaplamalar hem sürtünmeyi hem de aşınmayı

azaltmasına rağmen temas yüzeyinde oluşturacağı yüksek kayma mukavemetleri kayma esnasında sürtünme katsayısının yükselmesine neden olacaktır.



Şekil 5.4 Farklı mekanizmalar için makromekaniksel temas şartları [12].

Eğer altlık malzemesi kaplamaya göre oldukça yumuşak ise, kayma esnasında batma şeklinde deformasyon meydana gelmekte bu da sürtünmeyi oldukça artırmaktadır. Aynı zamanda kaplama ve altlık malzemesi arasında oluşabilecek esnemeler, kaplamadaki gerilme miktarını artırmakta bu da kaplamada çatlak oluşumuna veya kaplamanın kırılması ile sonuçlanmaktadır.

Tribolojik sistemde kaplama/altlık arayüzeyinde oluşan gerilmeler de aşınma performansı açısından önemli bir etkiye sahiptir. Arayüzeyde oluşan gerilmelere karşı koyacak güç arayüzey yapışma bağ mukavemetidir. Kayma veya tekrarlı yüklemeler yapışma bağ mukavemetini aşacak düzeyde olursa kaplamanın pul pul kalkmasına neden olacaktır.

Kaplama ve altlık malzeme sertliği, kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü ve aşınma ürünlerinin, makromekaniksel sürtünme ve aşınma mekanizmaları etkisi yukarıda anlatıldığı üzere bunlara ilaveten temas halinde oluşan gerilme ve şekil değişimi dağılımları, aşınma partikülü oluşumu esnasındaki plastik ve elastik deformasyonlar makromekaniksel temas mekanizmalarında etkili olmaktadır [12]. Bu etkenlere bağlı olarak uygun aşınma mekanizmaları da Şekil 5.5’ de verilmiştir.

5.2.2. Mikromekaniksel tribolojik Mekanizmalar

Mikro seviyede gözlemlenen sürtünme ve aşınma olaylarının orijini, mikro seviyede meydana gelen mekanizmalardan kaynaklanmaktadır. Mikromekaniksel tribolojik mekanizmalar, yüzey çıkıntılarında, çatlak oluşumunda ve ilerlemesinde, malzemenin serbest kalması esnasında ve partikül oluşumunda etkili olan gerilme ve şekil değişimleri ile tanımlanmaktadır [12].

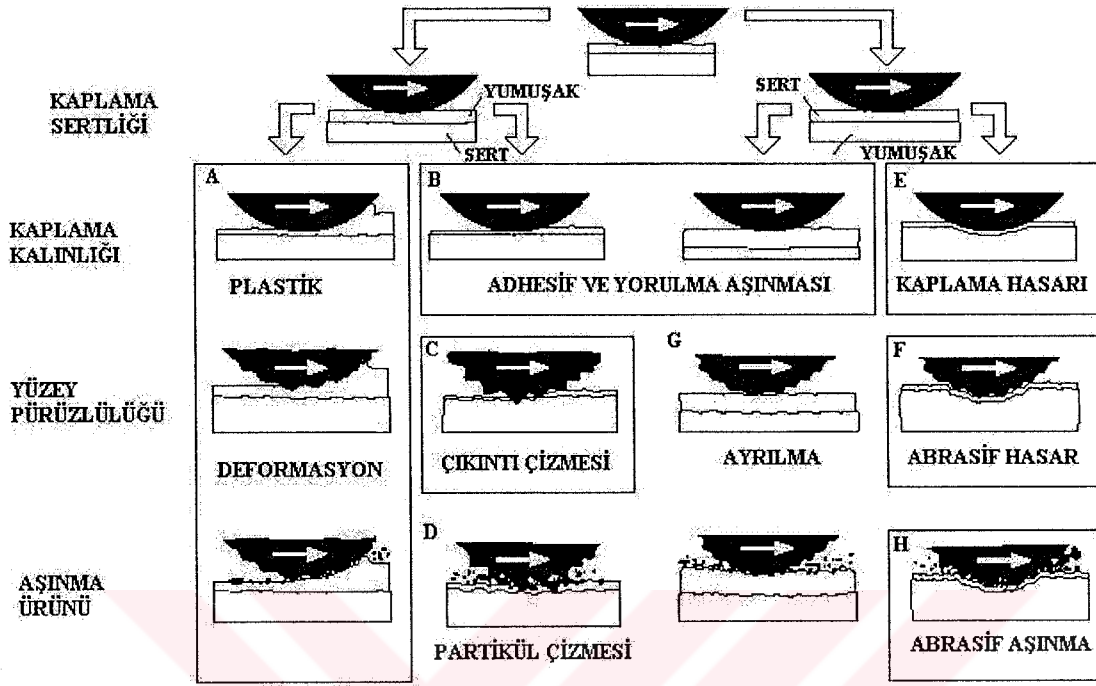
Mühendislik uygulamalarda meydana gelen temas durumları 1 µm veya daha düşük değerler olan nanometre düzeylerine kadar inmektedir. Mikro mekaniksel aşınma olaylarında, aşınma izinin, aşınma partikülü oluşumunda ve malzemenin serbest kalmasına kadar geçen süreçte çatlak oluşumu ve çatlak ilerlemesi için temel mekanizmalar kayma ve kırılma.

5.2.3. Kaplanmış Yüzeylerin Tribokimyasal Mekanizmaları

Kayma esnasında yüzeyler arasındaki temas bölgelerinde ve periyodik veya tekrarlı temas durumlarında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar yüzeyin en dış tabakasının kompozisyonunu ve mekanik özelliklerini değiştirmektedir. Bu yüzey özelliklerinin değişimi aynı zamanda hem sürtünmeyi hem de aşınmayı önemli oranlarda kayma, çatlama ve yüzeyin kazınması gibi etkenlerden dolayı etkilemektedir. Ara yüzeyde oluşan kimyasal reaksiyonlar bölgesel olarak yüksek basınçtan ve ani sıcaklık yükselmelerinden oldukça etkilenmektedir. Çok düşük sürtünme katsayısı elde edilen kaplamalarda örneğin elmas benzeri kaplamalarda sürtünme katsayısı 0.05 olarak verilmektedir. Bu durum sert kaplama yüzeyinde yağlayıcı mikro film oluşumları ile veya sadece yüzey çıkıntıları üzerinde oluşan yağlayıcı etkiye sahip mikro filmlerin oluşumu ile açıklanmaktadır [12].

Yukarıdaki örnekte anlaşıldığı gibi aşınma esnasında meydana gelen mikro düzeydeki temasta sert altlık üzerinde yumuşak kaplama daha etkili olmaktadır. Burada sert kaplama, sert altlık olarak rol oynamakta ve bu sert kaplama yüzeyinde oluşan film de kaplama görevini üstlenmektedir. Diğer yandan sert kaplamanın altındaki altlık malzemesinin de mümkün olduğu kadar sert olması, deformasyon yolu ile sert kaplamanın kırılmasını önleme, yük taşıma kapasitesini artırma ve gerçek temas alanını azaltması açısından çok büyük avantajlar sağlamaktadır. Bunun yanı sıra son derece iyi hazırlanmış yüzeylerde çıkıntılar arası kilitleme ve

çıkıntıların yüzeylerinde bıraktıkları izler göz önüne alınmazsa düşük sürtünme katsayıları elde etme açısından çok önemli bir etkiye sahiptir.



Şekil 5.5 Farklı makromekaniksel şartlar için kaplamada oluşacak aşınma ve hasar türleri [12].

Tribolojik temaslarda gözlenmiş olan tribokimyasal mekanizmalar kimyasal etkilerin önemli olduğu başlıca iki yüzey olayına ayrılabilir;

- i- kaplama üzerinde mikro film oluşumu
- ii- kaplama yüzeyinin oksidasyonu

bu tür tribokimyasal etkiler, tüm tribolojik sistemin davranışını etkileyebilmektedir.

5.2.4. Malzeme Transfer Mekanizmaları

Aşınma esnasında oluşan malzeme transfer mekanizmasına verilebilecek en iyi örnek polimer-çelik çiftidir. Aşınma esnasında polimer yüzeyinden kopan parçalar yapışma yolu ile çelik yüzeyine sıvanmakta ve belirli bir süre sonra bu sıvanma işlemi daha da genişleyerek aşınma olayı polimere karşı çelik değil polimere karşı ince polimer olmaktadır. Bu da çok düşük sürtünme katsayılarının elde edilmesine neden olmaktadır. Benzer transfer mekanizmaları çelik altlık üzerine kaplanan Politetrafloretillen (PTFE)-çelik çiftlerinde de görülmüştür. Aşınma işleminde oluşan aşınma ürünü PTFE çelik yüzeyine transfer olmaktadır [12,105].

Çelik ve TiN, CrN ve (Ti,Al)N gibi sert kaplamaların bir birleri ile temas durumlarında bu tür transfer mekanizmaları gerçekleşmektedir. Sert kaplama yüzey çıkıntılarının kazıma etkisi sonucu, kayan malzeme parçaları ilk önce kaldırılır ve daha sonra tercihli olarak karşı malzeme ile ilk teması kuran kaplama yüzeyindeki en yüksek çıkıntılara tutunurlar. Tekrarlı kayma işleminin gerçekleşmesi ile kopan parça sayısındaki artışla birlikte bunlar birleşerek kaplama yüzeyinde süreksiz tabakalar oluşturmaktadır. Belirli bir kayma işleminden sonra, kaplama yüzeyindeki bu tabakalar deformasyona uğrayarak yüzeyin düzgün bir hal almasını sağlamaktadır. Bu durum tribolojik sistemin davranışını etkilemektedir. Literatürde bu tür malzeme transfer mekanizmaları çok farklı seramik-çelik çiftleri için gözlenmiş ve rapor edilmiştir [12].

Temas şartlarına bağlı olarak, bu malzeme transfer olayları her iki malzemede de gerçekleşebilmektedir. Aşınma durumunda kopan parçalar her iki yüzeyde yapışabilir, oluşan bu transfer tabakaları plastik defromasyona ve deformasyon sertleşmesine uğrayabilmekte ve daha sonra tamamen uzaklaştırılabildiği gibi parçalanabilmekte veya oksidasyona uğrayabilmektedir. Ayrıca bu transfer tabakaları yüzeyde ince film oluşumuna neden olabilmektedir [12].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemiyle ZrN kaplamalara değişik oranlarda Hf elementi ilavesi ile yeni bir kaplama olarak üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların karakterizasyonu yapılmış, aşınma ve termal oksidasyon davranışları incelenmiştir.

6.1. DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler

6.1.1. Altlık Malzemesi

Altlık malzemesi olarak AISI D2 soğuk iş takım çeliği kullanılmış olup [111-98], kaplama işlemi öncesinde su verme ve temperleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu amaçla ostenitleme sıcaklığı olan 1030 °C' ye 400 °C, 650 °C ve 850 °C lerde ön ısıtma yapılarak ısıtılan numuneler, bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra önce 500 °C' ye kadar tuz banyosunda ve daha sonra oda sıcaklığına kadar da havada soğutulmuşlardır. Su verilen numunelere iki aşamalı temperleme işlemi uygulanmıştır. Birinci temperleme işlemi 525 °C' de 2 saat, ikinci temperleme işlemi ise 535 °C' de 1 saat tutularak gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sonrası altlık malzemesinin sertliği 59±1 HRC dir.

6.2. Kaplama prosesi

AISI D2 kalite soğuk iş takım çeliği üzerine ticari olarak uygulanan ZrN ve farklı oranlarda Hf elementi içeren yeni (Zr, Hf)N kaplamalar manyetik odaklamalı Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (Ark-FBB) yöntemi ile üretilmiştir. Değişik oranlarda Hf içeren (maksimum %21) (Zr, Hf)N kaplamalardaki Hf miktarlarının ayarlanabilmesi için, kaplama işlemi sırasında katot sayılarında değişik kombinasyonlara gidilmiştir. ZrN kaplamaların üretiminde iki Zr katot, (Zr,Hf)N kaplamaların üretiminde Zr katotlara ilave olarak Zr+%21Hf alaşımlı katot kullanılmıştır. Kaplama işlemleri sonrasında kaplamalardaki ağırlıkça yüzde Hf miktarları Enerji yayılım spektrometreli (EDS) taramalı elektron mikroskobu (Jeol 5410 model) kullanılarak belirlenmiştir. Ark-FBB kaplama proses parametreleri, kullanılan katot sayıları,

kaplama bileşimine bağlı olarak Tablo 6.1’ de verilmiştir. Kaplama işlemi sırasında bias voltajı, N₂ basıncı, ark akımı gibi parametreler sabit tutulmuş ve tüm kaplama işlemlerinde her bir katot üzerinden 65 A akım geçirilerek buharlaştırılma yapılmıştır.

Tablo 6.1 (Zr, Hf)N kaplamaların üretiminde kullanılan Ark-FBB proses parametreleri.

Kaplama Bileşimi	Katot sayısı		Bias Voltajı (V)	N ₂ basıncı (Torr)	Kaplama Sıcaklığı (°C)		Kaplama süresi (sn)
	Zr	Zr+%21Hf			Başlangıç	Bitiş	
ZrN	2		-200	2.5x10 ⁻³	243	302	1800
(Zr, 7% Hf)N	2	1	-200	2.5x10 ⁻³	268	325	1200
(Zr, 12% Hf)N	1	1	-200	2.5x10 ⁻³	265	312	1800
(Zr, 21% Hf)N		1	-200	2.5x10 ⁻³	305	331	3600

6.3. Termal Oksidasyon Deneyleri

Kaplamaların oksidasyon davranışlarını incelemek için kaplamalar 400 °C’ de toplam 12 saat tutulmuştur. Oksidasyon deneyleri Nabertherm laboratuvar tipi fırında 400 °C’ da 2 saat aralıklarla toplam 12 saat sürelerde gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon işlem sıcaklığı altlık malzemesi olarak kullanılan AISI D2 soğuk iş takım çeliğinin sertliğinde herhangi bir değişime yol açmayacak sıcaklık olarak belirlenmiş ve altlık malzemesi bu sıcaklıkta toplam 15 saat bekletilmesine rağmen yapılan sertlik ölçümleri sonucunda dikkate değer bir azalma görülmemiştir. Her 2 saatlik oksidasyon süresinde numunelerin ağırlık kazançları 0.1 mg hassasiyetli ölçüm yapabilme yeteneğine sahip elektronik terazide tartılarak belirlenmiştir.

6.4. Kaplamaların Karakterizasyonu

Kaplamaların içerdikleri fazların ve kristal yapılarının belirlenmesi için X-ışınları difraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Kaplamaların büyüme morfolojileri taramalı elektron mikroskopu yardımı ile belirlenmiştir. Kaplamaların karakterizasyonu; kalınlık ölçümü (top-krater, calotest), yüzey pürüzlülüğü ölçümü, yapışma deneyleri (çizik ve Rokwell C), sertlik ölçümleri, mikroyapı analizleri ve kalıntı gerilme ölçümleri ile yapılmıştır. Ayrıca kaplamaların tribolojik performansı karşılıklı kazımalı aşınma ve kazımalı aşınma deneyleri ile belirlenmiştir.

6.4.1. Kaplamalarda Pürüzlülük ve Kalınlık Ölçümleri

Yüzey pürüzlülüğü ($R_a =$) 0.1 μm olarak ölçülen altlık malzemesinin (AISI D2) Ark-FBB yöntemi ile kaplanmasından sonra, üretilen kaplamaların yüzey pürüzlülükleri belirlemek amacı ile Mahr Perthen Perthometer S8P optik uçlu (Focodyn) yüzey profilometresi kullanılmıştır.

Kaplamaların kalınlıkları ise; 20 mm çapında çelik bilya ve 1 μm ' lik aşındırıcı kullanılarak Calotest kalınlık ölçüm cihazında ölçülmüştür.

6.4.2. Kaplamalarda Sertlik Ölçümleri

Ark FBB yöntemi ile üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların sertlikleri 0.4-1000 mN aralığında minimum 0.2 mN luk adımlarla yük uygulayabilen ve 2 nm derinlik ölçüm hassasiyetindeki bilgisayar kontrollü Fischer HP 100 ultra-mikrosertlik cihazında gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların yüke bağımlı ve yükten bağımsız sertliklerinin belirlenmesi için 10 mN, 15 mN, 25 mN, 50 mN, 75 mN ve 100 mN olarak belirlenen altı farklı indentasyon yükü seçilmiştir. Sertlik ölçümleri esnasında indentasyon yükü 1 saniye aralıklı 60 adımda uygulanmış ve maksimum indentasyon yüküne ulaşıldıktan sonra yük aynı süre ve adımlarla boşaltılmıştır. Her bir kaplama için en az 10 başarılı ölçüm yapılarak bu ölçümlerin ortalamaları alınmıştır.

6.4.3. Yapışma Testleri

Kaplamaların altlık malzemesine yapışma özelliğinin incelenmesi amacıyla, üretilen kaplamalara standart Rockwell C ve çizik testleri uygulanmıştır.

6.4.3.1. Rockwell C Testi

İncelenene kaplamalara 150 kg' lık normal yük kullanılarak standart Rockwell C sertlik izi testi uygulanmıştır. Rockwell C iz bölgesinde yapılan optik mikroskop incelemeleri sonucunda iz etrafında oluşan çatlaklar, bu çatlakların miktarları ve büyüklükleri ve aynı zamanda kaplamanın altlık malzemesinden ayrılıp ayrılmadığı incelenmiş ve Bölüm 4.3' de detaylı olarak anlatılan standart çatlak paterneleri ile kaplamaların altlık malzemesine yapışmalarının kabul edilebilir düzeylerde olup olmadığı karşılaştırılmalı olarak belirlenmiştir.

6.4.3.2. Çizik Testi

Kaplamaların altlık malzemesine yapışma özelliğinin incelenmesi amacıyla ayrıca çizik testi uygulanmıştır. Bu test, çizici uç olarak standart Rockwell C elmas uçun kullanıldığı çizik test cihazında (IPA Scratch Tester) yapılmıştır. Çizik testleri esnasında, her bir kaplama numunesine 10 mm/dk çizme hızı ve 100 N/dk yükleme hızı kullanılmıştır. Çizici uç üzerine yerleştirilmiş algılayıcılar yardımı ile çizik testi esnasında oluşan akustik emisyon sinyalleri ve sürtünme kuvveti bir bilgisayar yardımıyla kaydedilmiştir. Bu tez çalışmasında çizik testleri sonucu elde edilen çizik izleri optik mikroskop yardımıyla incelenmiş, akustik emisyon sinyalleri ve sürtünme kuvvetindeki ani değişimler dikkate alınarak üretilen her bir kaplama için kritik yükler (Lc) belirlenmiştir. Kritik yüklerin belirlenmesinin yanı sıra çizik izleri optik mikroskop altında incelenerek çatlak paternlerinin türü belirlenmiştir.

6.4.4. Kaplamaların Mikroyapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Kaplamalarda oluşan fazları ve kristal yapılarını belirlemek için X-ışınları difraksiyonu-ince film tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte 3° sabit geliş açısında 10 kV/10 mA (voltaj/akım) değerlerinde Cu-K α ışınması kullanılarak üretilen kaplamaların X-ışınları paternleri elde edilmiştir. Üretilen kaplamalar için elde edilen X-ışınları paternleri JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleri ile karşılaştırılarak kaplamada oluşan fazlar ve kristal yapıları tayin edilmiştir.

Üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların büyüme morfolojilerini belirlemek için kaplamalardan hazırlanan çekme numuneleri RK 400 model Dartek servohidrolik deney cihazında koparılmış ve kaplamaların kırık yüzeyleri Jeol JSM 6335F taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

6.4.5. Kaplamalarda Oluşan Kalıntı Gerilmelerin Belirlenmesi

Ark-FBB yöntemiyle üretilen ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalarda termal ve büyüme gerilmelerinden kaynaklanan kalıntı gerilmelerinin belirlenmesinde Bölüm 6' da detaylı olarak anlatılan geleneksel X-ışınları difraksiyonu (Rocking), ince film X-ışınları difraksiyon yöntemi ve Suresh ve Giannakopoulos tarafından ileri sürülen indentasyon tekniği kullanılmıştır.

6.5. Aşınma Deneyleri

Kaplamaların sürtünme ve aşınma davranışlarına etkisini incelemek ve karşılaştırmak için ASTM G133 standartına göre dizayn edilmiş karşılıklı kazımalı aşınma (Reciprocating wear) ve Plint&Partners TE70 kazımalı aşınma (Fretting wear) cihazları kullanılarak, plaka üzerinde top (ball on plate) düzeneğinde yapılmıştır.

Karşılıklı kazımalı aşınma deneyleri, normal atmosferik şartlarda (20 ± 1 °C, 50 ± 5 % Bağıl Nem) numune üzerinde 0.02 m/sn kayma hızına ve 12.5 mm kayma mesafesine sahip 10 mm çapında ve yüzey pürüzlülükleri sırası ile 0.2 µm ve 0.1 µm olan Al₂O₃ ve çelik (AISI 52100-55 HRC) topların 1.5 N normal yük altında, toplam kayma mesafesi 37.5 m, deney süresi ise 25 dakika olacak şekilde sürtünmesi ile gerçekleştirilmiştir.

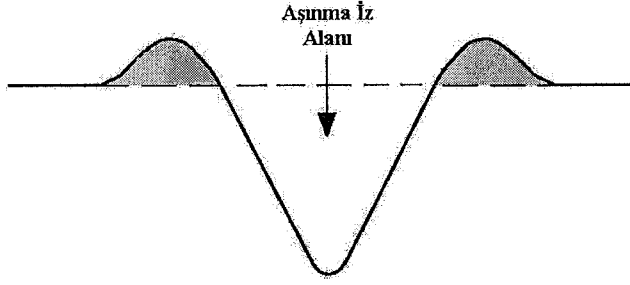
Kazımalı aşınma deneyleri, 1.5 N, 3 N ve 4.5 N normal yükler altında, frekans 10 Hz ve yer değiştirme mesafesi 0.1 mm olacak şekilde normal atmosferik şartlarda (20 ± 1 °C, 50 ± 5 % BN) 10 mm çapında ve yüzey pürüzlülükleri sırası ile 0.2 µm ve 0.1 µm olan Al₂O₃ ve çelik (AISI 52100-55 HRC) topların, toplam kayma mesafesi 2.4 m ve deney süresi 20 dakika olacak şekilde sürtünmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Aşınma deneyleri esnasında sürtünme katsayı ve kayma mesafesi arasındaki değişim bir bilgisayar yardımı ile sürekli olarak kaydedilmiştir. Her bir aşınma deneyinden sonra kaplamalardaki ve karşı malzeme olarak kullanılan toplardaki aşınmalar incelenmiştir.

Aşınma deneylerinden sonra kaplamalarda ve karşı malzeme olarak kullanılan toplardaki aşınma iz alanları hesaplanmıştır. Karşılıklı kazımalı aşınma deneylerinde kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izleri, Perthen S8P model bir yüzey profilometresi kullanılarak belirlenmiş ve Şekil 6.1' de şematik olarak gösterildiği gibi belirlenen profillerden kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma iz alanları hesaplanmıştır. Kazımalı aşınma deneylerinde ise kaplamalarda oluşan aşınma izleri optik mikroskop yardımı ile belirlenmiştir. Aşınma izleri dairesel olduğundan aşınma yönünde ve aşınmaya dik yöndeki çaplar ölçülmüş ve alansal aşınma kayıp hesaplamalarında bu değerlerin ortalaması kullanılmıştır. Aynı zamanda karşı malzeme olarak kullanılan toplarda da aşınma meydana geldiğinden, toplardaki

aşınma izleride optik mikroskop yardımı ile belirlenerek bu optik mikroskop görüntülerinden toplarda meydana gelen aşınma iz alanları hesaplanmıştır.

Hem karşılıklı kazımalı hem de kazımalı aşınma deneylerinden sonra kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izleri EDS üniteli Jeol JSM 6335F model, Jeol 5410 model ve Philips XL30 SFEG model taramalı elektron mikroskopları kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 6.1 Aşınma izinin iki boyutlu şematik görünümü.

7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

7.1. Hafniyumun Etkisi

7.1.1. Kaplama Kalınlıkları ve Yüzey Pürüzlülükleri

Üretilen (Zr, Hf)N kaplamalarda gerçekleştirilen kalınlık ölçümleri ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri sonucunda elde edilen kaplama kalınlıkları ve Ra yüzey pürüzlülük değerleri Tablo 7.1’ de verilmiştir. Tablo 7.1’ den görüleceği gibi ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça kaplamaların kalınlık ve Ra yüzey pürüzlülüklerinde her hangi bir değişim olmamaktadır. Ayrıca Tablo 6.1’ de verilen kaplamaların üretim proses parametreleri incelendiğinde. FBB proses parametrelerinden bazılarının (Bias voltajı, N₂ basıncı gibi) bazılarının ve ark akımının sabit tutulması, aynı zamanda kaplama sıcaklık ve sürelerinin bir birine çok yakın olması nedeniyle üretilen kaplamaların kalınlıklarında ve yüzey pürüzlülüklerinde dikkate değer bir değişim olmadığı düşünülmektedir.

Tablo 7.1 Üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların kalınlıkları ve Ra yüzey pürüzlülük değerleri.

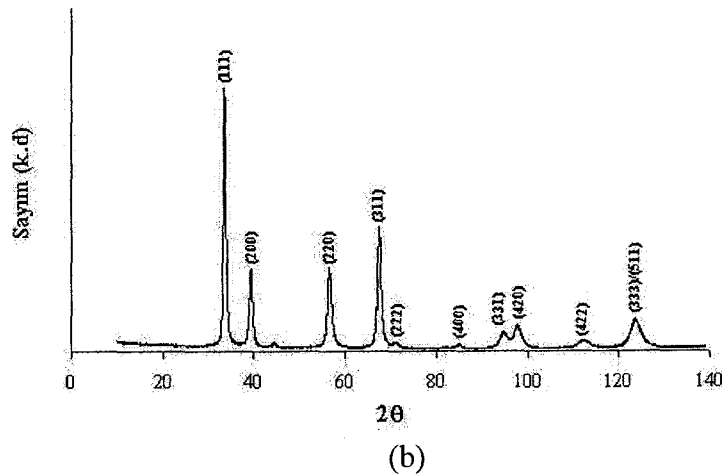
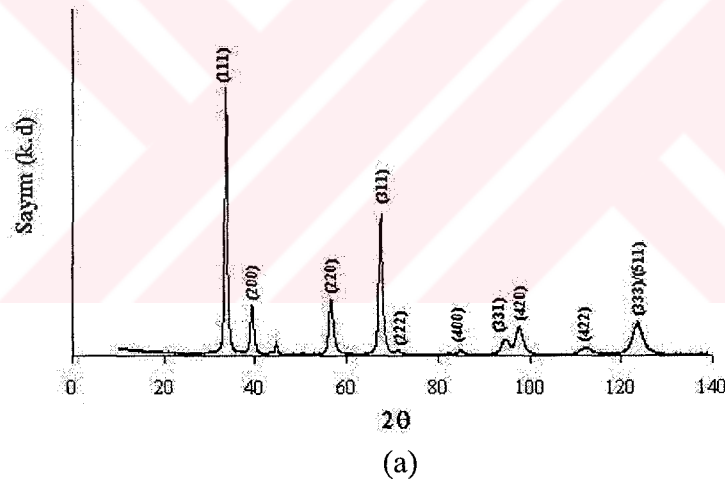
Kaplama	Kalınlık (μm)	Yüzey pürüzlülüğü (Ra, μm)
ZrN	2±0.01	0.2±0.02
(Zr, %7 Hf)N	2±0.01	0.2±0.03
(Zr, %12 Hf)N	2±0.01	0.2±0.01
(Zr, %21 Hf)N	2±0.01	0.2±0.03

7.1.2. Kaplamaların Mikroyapısal Özellikleri

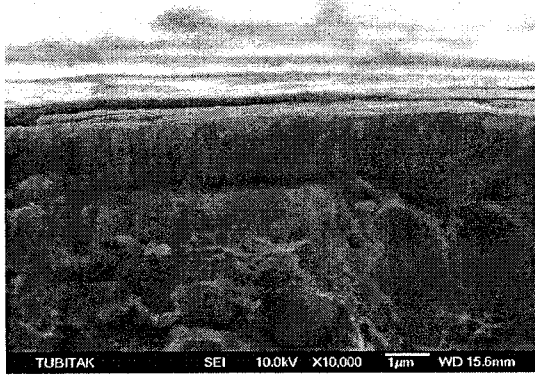
ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların X-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 7.1’ de verilmiştir. %7 ve %12 Hf içeren ZrN kaplamaların X-ışınları difraksiyon paternleri EK B’ de verilmektedir. Elde edilen difraksiyon paternlerindeki piklerin çözülmesi sonucunda incelenen tüm (Zr, Hf)N kaplama kompozisyonları için X-ışınları difraksiyon piklerinin yalnızca ZrN’ e ait olduğu belirlenmiştir. X-ışınları difraksiyon analizlerinden anlaşılabileceği üzere ve Bölüm 2.4.1’ de belirtildiği gibi geçiş elementlerinin oluşturduğu karbür ve nitürler birbirleri içerisinde tamamen çözünürlüğe sahip olduklarından dolayı incelenen kaplama bileşimlerinde (max. %21

Hf) ZrN ve HfN ikili sistemleri (Zr, Hf)N sisteminde birbiri içerisinde tamamen çözünmekte ve tek fazlı bir yapı oluşturmaktadır. X-ışınları difraksiyonu ile elde edilen difraksiyon piklerinin analizi ile bu piklerin hangi düzlemlere ait oldukları belirlenmiştir. (Zr, Hf)N kaplamaların literatürde verildiği üzere ZrN kaplama gibi NaCl tip kübik yapıda oldukları belirlenmiştir [112-121]. (Zr, Hf)N kaplamaların X-ışınları paternleri incelendiğinde kaplamaların oluşumunda Zr atomu ile Hf atomu yer değiştirdiğinden dolayı 2θ difraksiyon açılarında difraksiyon piklerinde hafif kaymalar gözlemlenmiştir.

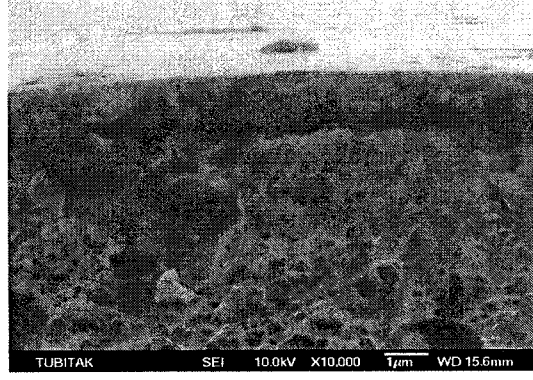
Çekme deneyi ile kopartılan numunelerin kırık yüzeylerinin taramalı elektron mikroskopunda incelenmesi sonucunda, incelenen tüm kaplamalarda kolonsal bir büyüme morfolojisi görülmüştür. Şekil 7.2' den de görüleceği gibi ZrN kaplamada görülen kolonsal yapı (Zr, Hf)N kaplamalara göre daha kaba ve belirgindir. ZrN kaplamalara değişik oranlarda Hf elementi ilavesi üretilen kaplamalarda Hf elementi miktarına bağlı olarak daha düzgün ve ince kolonsal bir morfoloji oluşmaktadır.



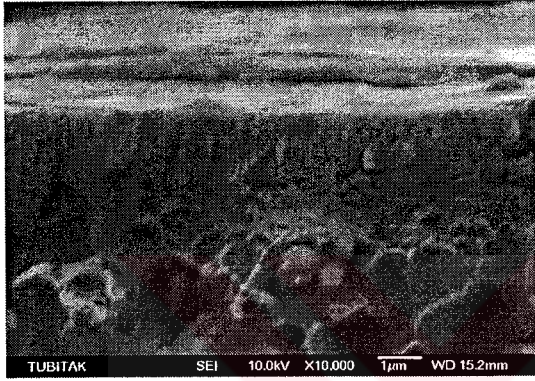
Şekil 7.1 ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların X-ışınları difraksiyon paternleri.



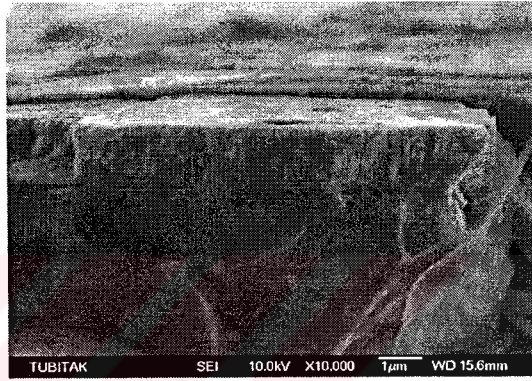
(b)



(b)



(c)



(d)

Şekil 7.2 (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %21 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların kesit mikroyapı resimleri.

7.1.3. Kaplamalarda Oluşan Kalıntı Gerilmeler

ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmeler X-ışınları difraksiyon yöntemi ve indentasyon tekniği kullanılarak hesaplanmıştır.

7.1.3.1. Kaplamalarda Oluşan Kalıntı Gerilmelerin Klasik X-ışınları Difraksiyon Yöntemiyle Belirlenmesi

Geleneksel X-ışınları difraksiyon tekniği (Rocking) ile kaplamalarda kalıntı gerilme belirlenmesinde θ - 2θ yöntemi ve simetri geometrisi (Bragg-Brentano geometry) kullanılmıştır. Bölüm 4.2' de anlatıldığı gibi bu yöntemle gönderilen X ışınları daha derinlere nüfuz ettiğinden hem altlık malzemesinden, hem de kaplamadan difraksiyon pikleri elde edilmektedir. Bu nedenle elde edilen ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların X-ışınları paterninde altlık malzemesinin pikleri ile çakışmayan ve $2\theta'$ sı 100° den daha büyük olan (422) düzleminin difraksiyon piki kullanılmıştır. (422)

düzlemine ait pikin $2\theta'$ sı X-ışınları difraksiyon paterninden tam olarak belirlendikten sonra negatif ψ (psi) eğme açılarında 0° den başlayarak ve beşer derece artırarak 50° dereceye kadar numune eğilerek daha önceden belirlenen (422) düzlemine ait pikin 2θ değerinde tarama yapılmıştır. Her bir negatif ψ açısı için (422) düzlemine ait yeni 2θ değerleri elde edilmiştir. Bu işlemin kademelerinin aynısı pozitif ψ açılarında da yapılması gerekirken X-ışınları difraksiyon cihazındaki teknolojik sınırlamalardan dolayı numunelere pozitif ψ açılarında eğme işlemi yapılamamıştır. (422) düzlemi için her bir negatif ψ eğme durumunda elde edilen $2\theta'$ lara Brag kanunun ($\lambda = 2d\sin\theta$) uygulanması ile düzlemler arası mesafesi belirlenmiştir.

Kaplamadaki kalıntı gerilmenin büyüklüğü ve işareti belirlenen bu $d_{(422)}$ değerlerine karşılık gelen ψ açılarının kullanılması ile oluşturulan $\sin^2\psi$ değerlerinin çiziminden elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Kaplamaların kalıntı gerilme hesaplarında kullanılan Elastisite modülleri (E^m) kaplamalara 25 mN normal indentasyon yükünde yapılan sertlik ölçümleri sonucunda belirlenmiştir ve Poission oranı (ν) değeri 0.18 [81] kabul edilmiştir. Kaplamalarda kalıntı gerilme hesaplamalarında kullanılan Poission oranının hesaplamalara etkisi ihmal edilebilecek düzeydedir. Bu yöntemle ZrN kaplamada kalıntı gerilme hesapları yapabilmek için gerekli dataların hesaplanmasına ait bir örnek Tablo 7.2' de verilmiştir. Değişik oranlarda Hf elementi içeren (Zr, Hf)N kaplamalara ait datalar EK C' de Tablo C.1a, b ve c' de verilmiştir.

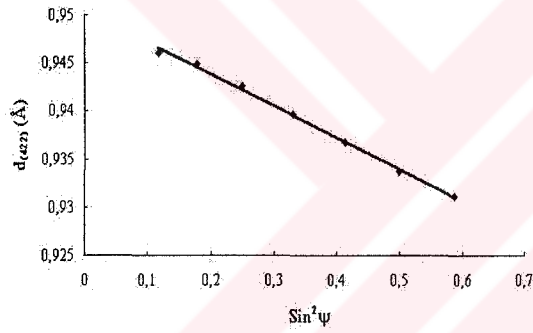
Tablo 7.2' den de görüleceği gibi incelenen kaplamalarda kalıntı gerilme hesabını gerçekleştirmek için elde edilen bu dataların kullanılması ile oluşturulan $d\text{-}\sin^2\psi$ eğrileri Şekil 7.3' de verilmiştir. Şekil 7.3' de verilen $d_{(422)}\text{-}\sin^2\psi$ grafiklerinde elde edilen doğruların eğiminin hesaplanmasından sonra Bölüm 4.3.2.1' de verilen Denklem 4.35 kullanılarak kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmeler hesaplanmıştır.

Tablo 7.3' de üretilen kaplamalar için klasik X-ışınları difraksiyon yöntemi ile hesaplanmış kalıntı gerilmeler verilmiştir. Tablo 7.3' den de görüleceği gibi üretilen kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmeler basma kalıntı gerilmesi şeklinde olup, ZrN kaplama için -9 GPa ve (Zr, %21 Hf)N kaplama için -8 GPa olarak hesaplanmıştır. ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı kaplamalarda oluşan kalıntı gerilme düzeylerini sistematik bir şekilde çok büyük oranlarda etkilememektedir.

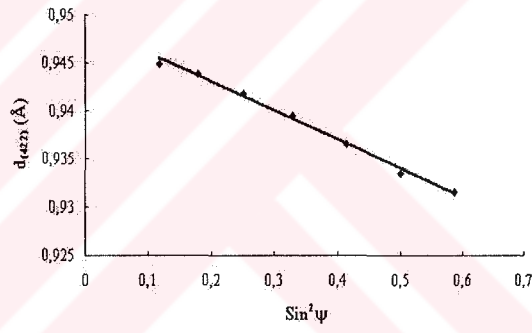
Üretilen tüm kaplamalar göz önüne alınırsa kaplamalarda oluşan basma şeklindeki kalıntı gerilme düzeyleri aynı olmaktadır.

Tablo 7.2 Klasik X-ışınları tekniği (Rocking) ile ZrN kaplamada kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu.

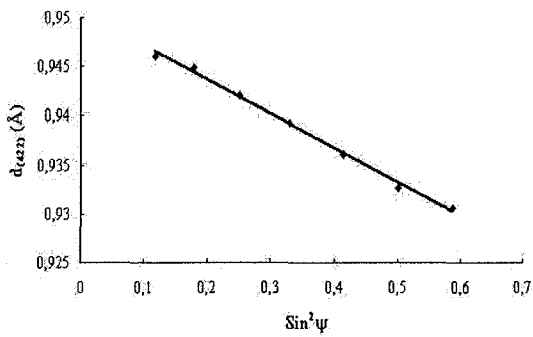
$-\psi$	2θ	$\sin\theta$	$\sin^2\psi$	$D_{(422)}(\text{\AA})$
0	109.114	0.8146	0	0.9462
5	109.137	0.8148	0.0075	0.9461
10	109.202	0.8151	0.0301	0.9457
15	109.102	0.8146	0.0669	0.9463
20	109.153	0.8148	0.1169	0.9460
25	109.344	0.8158	0.1786	0.9448
30	109.745	0.8178	0.2499	0.9425
35	110.240	0.8203	0.3289	0.9397
40	110.772	0.8229	0.4131	0.9366
45	111.302	0.8256	0.4999	0.9337
50	111.782	0.8279	0.5868	0.9310



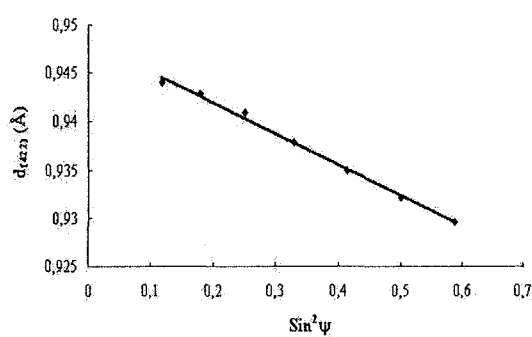
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 7.3 Klasik XRD yöntemiyle (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların $d_{(422)}$ - $\sin^2\psi$ grafikleri.

Tablo 7.3 ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalarda klasik ve ince film XRD yöntemi ile belirlenmiş kalıntı gerilme değerleri.

Kalıntı gerilme (σ_ϕ , GPa)			
X-ışınları yöntemi			
Kaplama	Klasik (Rocking)	İnce film	
		İsotropik	Anisotropik(Krönel)
ZrN	-9±1	-5.9±1.3	-6.2±1.3
(Zr, %7 Hf)N	-8.8±1	-5.5±1.0	-5.6±0.9
(Zr, %12 Hf)N	-9±1	-6.0±1.2	-6.1±1.1
(Zr, %21 Hf)N	-8±1	-5.7±1.1	-6.0±1.0

7.1.3.2. Kaplamalarda Oluşan Kalıntı Gerilmelerin İnce Film X-ışınları Difraksiyon Yöntemiyle Belirlenmesi

İnce film X-ışınları tekniği ile kaplamalarda kalıntı gerilme işleminde sabit ve düşük açılı ($\alpha = 3^\circ$) Cu- K_α ışınması ve asimetrik (Seemann-Bohlin Focusing geometry) geometri kullanılmıştır. Klasik X-ışınları difraksiyon yönteminde (Rocking) kaplamalara ait pikler, altlık malzemesinden gelen difraksiyon pikleri ile çakıştığından bu sorunun giderilmesi için düşük açılı X-ışını ince film ataçmanı kullanılmıştır. Bu yöntemde X-ışınları yüzeye düşük açılarla geldiğinden altlık malzemesinden difraksiyon alınmasının önüne geçilmiştir. Üretilen ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların X-ışınları difraksiyon paternleri elde edildikten sonra kaplamalar için elde edilen paternlerin çözümlemesi ile difraksiyon piklerine ait düzlemler belirlenmiştir. Bu düzlemlere ait difraksiyon piklerinin açılarının (2θ) belirlenmesi ile Bragg kanunu kullanılarak düzlemler arası mesafeleri belirlenmiş ve daha sonra kübik yapılu malzemeler için geçerli olan $a_{(hkl)} = d_{(hkl)}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ ilişkisi kullanılarak kafes sabitleri belirlenmiştir. Bu hesaplamalardan sonra kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmelerin değerlendirilmesinde kaplamaların isotropik ve anisotropik davranış gösterdiği kabul edilerek bu koşullara göre kaplamalarda oluşan kalıntı gerilme hesapları yapılmıştır. Bu hesaplamalarda ψ açısı, $\psi = \theta - \alpha$ ilişkisi kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 4.12).

Kaplamaların isotropik davranış gösterdiği koşul için kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmeler, belirlenen her bir (hkl) düzlemi için hesaplanan $a_{(hkl)}$ ile $\sin^2\psi$ arasında çizilen grafiğin eğiminden hesaplanmıştır. Bu yaklaşımdan yola çıkılarak kaplamalar için yapılan kalıntı gerilme hesaplamalarına ait bir örnek ZrN kaplama için Tablo 7.4' de verilmiştir.

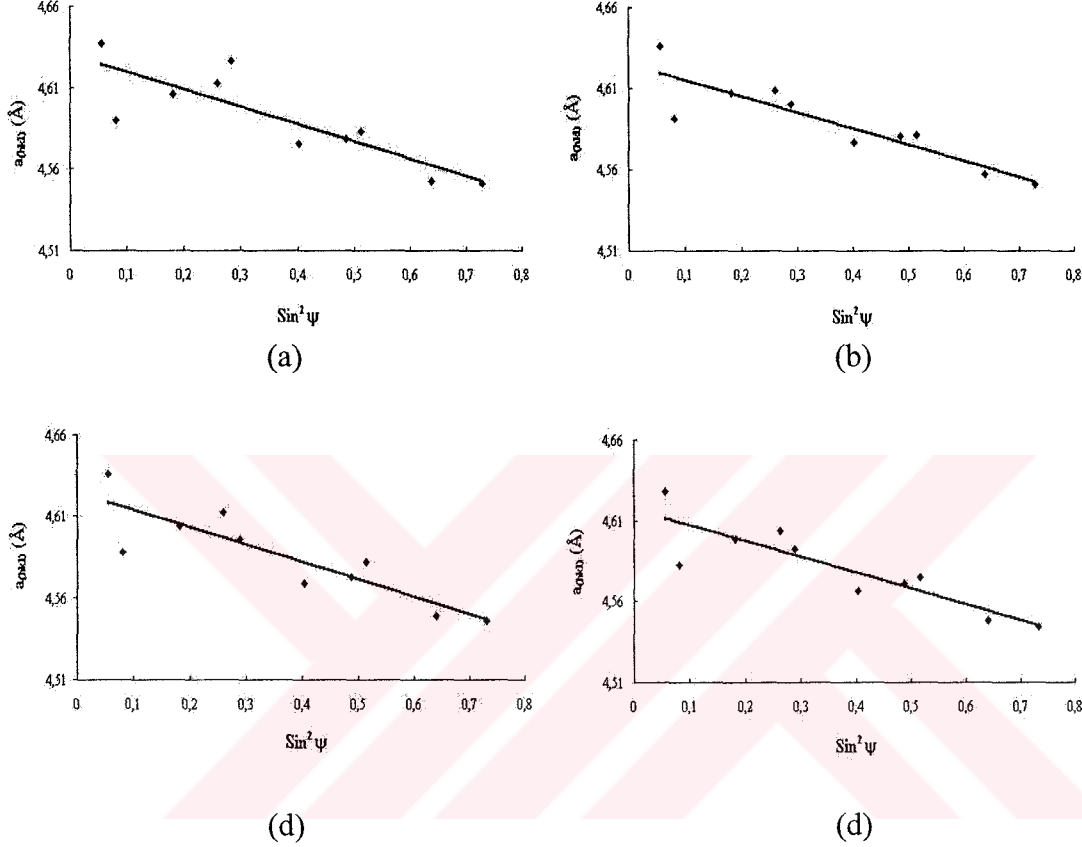
Tablo 7.4 İnce film X-ışınları tekniği kullanılarak ZrN kaplamanın isotropik davranış gösterdiği durumda kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu.

(hkl)	2θ	ψ	Sinθ	Sin ² ψ	d _(hkl)	a _(hkl) (Å)
111	33.467	13.7335	0.2879	0.05636	2.6774	4.6375
200	39.255	16.6275	0.3359	0.0818	2.2950	4.5900
220	56.515	25.2575	0.4734	0.1820	1.6283	4.6055
311	67.326	30.6630	0.5543	0.2600	1.3907	4.6125
222	70.503	32.2515	0.5771	0.2847	1.3356	4.6268
400	84.742	39.3710	0.6739	0.4023	1.1438	4.5755
331	94.425	44.2125	0.7338	0.4862	1.0504	4.5787
420	97.559	45.7795	0.7521	0.5136	1.0248	4.5834
422	112.111	53.0555	0.8295	0.6387	0.9292	4.5524
333	123.310	58.6550	0.8801	0.7294	0.8759	4.5514

Tablo 7.4' de ZrN kaplama için verilen datalar değişik oranlarda Hf elementi içeren (Zr, Hf)N kaplamalarda isotropik davranış göstermesi durumu için kalıntı gerilme hesaplamalarında kullanılan dataları içeren tablolar EK C' de Tablo C.2a, b ve c' de verilmiştir. Bu tablolar kullanılarak oluşturulmuş $a_{(hkl)} - \sin^2\psi$ grafikleri Şekil 7.4' de verilmiştir. Bu grafiklerde görülen doğruların eğimleri belirlenerek, kaplamaların isotropik davranış göstermesi durumunda kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmelerin hesaplanmasında Bölüm 4.3.2.1' de verilen Denklem 4.35 kullanılmıştır. Tablo 7.3' de kaplamaların isotropik davranış göstermeleri durumunda hesaplanan basma şeklindeki kalıntı gerilme değerleri verilmiştir. Tablo 7.3' den de görüleceği gibi ZrN kaplama için kalıntı gerilme -5.9 GPa olarak hesaplanırken (Zr, %21 Hf)N kaplama için bu değer -5.7 GPa olarak hesaplanmıştır. Kaplamaların isotropik davranış göstermesi koşulu göz önüne alındığında, klasik X-ışınları difraksiyon tekniğinde olduğu gibi ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının kaplamalarda oluşan kalıntı gerilme düzeyleri üzerine önemli bir etkisi olmamakta ve yaklaşık aynı kalmaktadır. Fakat üretilen kaplamaların isotropik davranış gösterdiği koşul için ince film X-ışınları difraksiyon yönteminin kullanılması ile hesaplanan kalıntı gerilmelerin değerleri, klasik X-ışınları difraksiyon yöntemine göre belirlenen kalıntı gerilme değerlerinden daha az bulunmuştur.

Kaplamaların anisotropik davranış gösterdiği koşul için kaplamalardaki kalıntı gerilmelerin belirlenmesinde kullanılan ve Denklem 4.40' da verilen $f(\psi)$ fonksiyonunun hesaplanması gerekmektedir. Bu fonksiyon 4.3.2.1' de anlatıldığı gibi X-ışınları elastik sabitlerine bağlı bir fonksiyondur (Denklem 4.41). Bu nedenle X-ışınları difraksiyon paternlerine ait her bir düzlem için kaplamaların X-ışınları elastik

sabitleri belirlenmiştir. X-ışınları elastik sabitlerinin belirlenmesinde, ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmelerin hesaplanması için, kristalografik faktör (Γ^m) 0.2 ve anisotropik faktör (A_{xc}) 0.913 [79] olarak literatürden alınmıştır. Ayrıca her bir düzlemin kristalografik faktörü (Γ^{hkl}) hesaplanmıştır.



Şekil 7.4 İnce film XRD yöntemiyle (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların $a_{(hkl)}$ - $\sin^2\psi$ grafikleri.

Kaplamaların anisotropik davranış gösterdiği koşul için kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmelerin hesaplanmasında kullanılacak dataları içeren bir örnek ZrN kaplama için Tablo 7.5' de verilmiştir. Ek C' de Tablo C.3a,b ve c' de verildiği gibi değişik oranlarda Hf içeren (Zr, Hf)N kaplamalar içinde bu tablolar ayrıca oluşturulmuştur.

Şekil 7.5' den de görüleceği gibi üretilen kaplamalar için, yukarıda anlatılan hesaplama yöntemlerine benzer şekilde $a_{(hkl)} - f(\psi)$ grafikler çizilmiştir. Çizilen bu grafiklerdeki doğruların eğimleri belirlenerek üretilen kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmeler Denklem 4.40 kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 7.5 İnce film X-ışınları tekniği kullanılarak ZrN kaplamanın anisotropik davranış gösterdiği durumda kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu.

(hkl)	$\Gamma^{(hkl)}$	$1/2S_2 \times 10^{-6} \text{ (MPa}^{-1}\text{)}$	$S_1 \times 10^{-7} \text{ (MPa}^{-1}\text{)}$	$f(\psi) \text{ (MPa}^{-1}\text{)}$	$a(hkl) \text{ (Å)}$
(111)	0.3333	3.94282	-6.41167	-1.0600	4.6831
(200)	0	3.61951	-5.36697	-0.7770	4.5906
(220)	0.25	3.86199	-6.14440	-0.5260	4.6061
(311)	0.1570	3.77179	-5.84319	-0.1876	4.6132
(222)	0.3333	3.94279	-6.41168	-0.1596	4.6275
(400)	0	3.61951	-5.33408	0.3896	4.5761
(331)	0.2742	3.88547	-6.22059	0.6452	4.5794
(420)	0.16	3.77470	-5.85137	0.7684	4.5840
(422)	0.25	3.86199	-6.14235	1.2383	4.5531
(333)	0.3333	3.94279	-6.41167	1.5935	4.5520

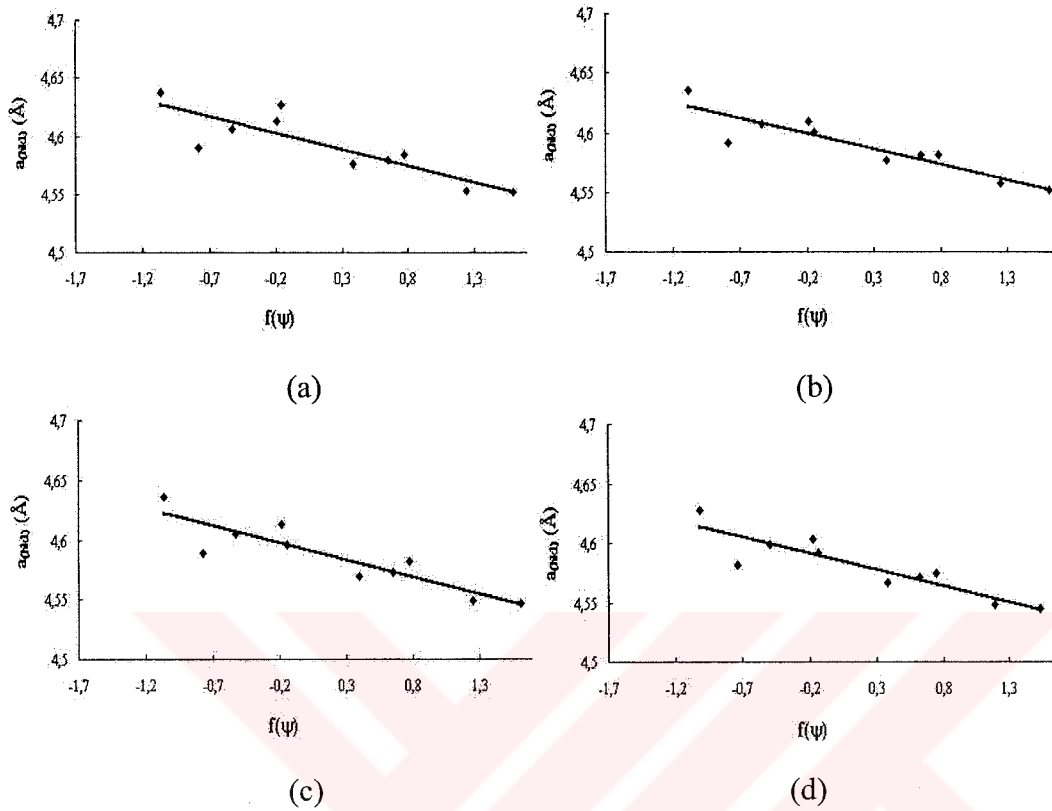
ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalarda ince film XRD yöntemi ile anisotropik modele (Krönel) göre hesaplanmış kalıntı gerilme değerleri Tablo 7.3' de verilmiştir. Tablo 7.3' de görüleceği gibi ZrN kaplama için kalıntı gerilme değeri -6.2 GPa olarak hesaplanırken, (Zr, %21 Hf)N kaplama için bu değer -6 GPa olarak hesaplanmıştır.

Anisotropik modele (Krönel) göre hesaplanmış kalıntı gerilme değerlerinden de (Tablo 7.3) anlaşılabileceği gibi ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı (Zr, Hf)N kaplamalarda oluşan kalıntı gerilme düzeyini etkilememektedir. Aynı zamanda üretilen kaplamalarda anisotropik modele göre hesaplanan kalıntı gerilme değerleri (Tablo 7.3), isotropik modele göre hesaplanan kalıntı gerilme değerlerinden (Tablo 7.3) çok büyük farklılıklar göstermemektedir.

Tablo 7.6' da verildiği üzere $a_{(hkl)} - \sin^2\psi$ (Şekil 7.4) ve $a_{(hkl)} - f(\psi)$ (Şekil 7.5) arasında oluşturulan grafiklerden de görüleceği gibi anisotropik modele (Krönel) göre hesaplanan kalıntı gerilme datalarından geçen doğrultman fonksiyonunun, isotropik modele göre bu datalara en uygun fonksiyonu verdiği ve buna bağlı olarak da doğrulama katsayısının (R^2) arttığı belirlenmiştir.

Anisotropik modele göre hesaplanan kalıntı gerilme değerlerinin isotropik modele göre hesaplanan değerlere çok yakın çıkmasının nedeni olarak anisotropik modele göre yapılan hesaplamalarda kullanılan Anisotropik faktörden (A_{xc}) kaynaklandığı düşünülmektedir. Anisotropik modele göre yapılan hesaplamalarda ZrN ve (Zr, Hf) N kaplamalar için A_{xc} 0.913 olarak alınmış ve bu değer isotropik malzemeler için kullanılan 1' değerine çok yakın bir değerdir. Bu durumda üretilen kaplamalar

isotropik malzeme gibi davranış göstermekte ve isotropik yaklaşımın üretilen kaplamalar için uygun bir yaklaşım olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 7.5 İnce film XRD yöntemiyle belirlenmiş (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların $a_{(hkl)}$ - $f(\psi)$ grafikleri.

Tablo 7.6 ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalarda kalıntı gerilme hesaplamaları için uygulanan isotropik ve anisotropik modellerine göre belirlenen doğrulama katsayılarının (R^2) karşılaştırılması.

Kaplama	Formül	R^2
<u>Isotropik Model</u>		
ZrN	$a_{(hkl)} = -0.1060 \sin^2 \psi + 4.6299$	0.6953
(Zr, 7% Hf)N	$a_{(hkl)} = -0.0986 \sin^2 \psi + 4.6247$	0.7919
(Zr, 12% Hf)N	$a_{(hkl)} = -0.1067 \sin^2 \psi + 4.6244$	0.7642
(Zr, 21% Hf)N	$a_{(hkl)} = -0.0977 \sin^2 \psi + 4.6166$	0.7664
<u>Anisotropik Model</u>		
ZrN	$a_{(hkl)} = -0.0285 f(\psi) + 4.5975$	0.7366
(Zr, 7% Hf)N	$a_{(hkl)} = -0.0259 f(\psi) + 4.5945$	0.8309
(Zr, 12% Hf)N	$a_{(hkl)} = -0.0284 f(\psi) + 4.5917$	0.8003
(Zr, 21% Hf)N	$a_{(hkl)} = -0.0274 f(\psi) + 4.5861$	0.8056

Kaplamalarda oluşan fazların belirlenmesinden sonra üretilen her bir kaplama için kalıntı gerilmelerden arındırılmış latis parametreleri belirlenmiştir. Kaplamaların latis parametrelerini belirlemek için X-ışınları difraksiyon yöntemi ile kalıntı gerilme

belirlemede kullanılan datalar ve Vegard kanunu kullanılmıştır. X-ışınları difraksiyon yöntemi ile kalıntı gerilmelerden arındırılmış latis parametrelerinin belirlenmesinde 4.3.2.1’ de verilen 4.35 numaralı denklem kullanılmıştır. Bu hesaplamada kaplamalarda kalıntı gerilme bulunmaması durumunda $a_{\psi}=a_0$ ($d_{\psi}=d_0$) olacağından 4.35 nolu denklem yeniden düzenlenirse Denklem 7.1 elde edilir.

$$\sin^2\psi = \frac{2\nu}{(1+\nu)} \quad (7.1)$$

Burada ν Poission oranıdır ve 0.18 olarak alınmıştır. Denklem 7.1’ den hesaplanan değerler, kalıntı gerilme hesaplamalarında kullanılan $a\text{-}\sin^2\psi$ eğrilerinin de yerine konulması ile latis parametreleri belirlenmiştir. Vegard kanunu ise bir biri içerisinde çözünürlüğe sahip sistemlerin latis parametrelerini belirlemede kullanılmaktadır [77]. İncelenen kaplamaların latis parametrelerinin Vegard kanunu ile belirlenmesinde ağırlıkça yüzde yerine atomik yüzdelere kullanılmıştır. Her iki yöntemle göre ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların latis parametreleri atomik yüzde olarak Tablo 7.7’ de verilmiştir.

Tablo 7.7 X-ışınları difraksiyon yöntemi ve Vegard kanununa göre hesaplanmış ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların kalıntı gerilmeden arındırılmış latis parametreleri.

Kaplama	Kalıntı gerilmesiz latis parametresi (Å)	
	XRD yöntemi	Vegard kanunu
ZrN	4.5966	4.5780
(Zr, 3.7 at.% Hf)N	4.5947	4.5757
(Zr, 6.5 at.% Hf)N	4.5909	4.5740
(Zr, 11.9 at.% Hf)N	4.5860	4.5707

Tablo 7.7’ den de görüleceği gibi ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların latis parametreleri, ilave edilen Hf elementinin atomik yarıçapının (1.442 Å), Zr elementinin atomik yarıçapından (1.616 Å) daha küçük olması nedeni ile doğrusal olarak azalmaktadır. Vegard kanununa göre de ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça (max. at.% 11.9 Hf) üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların latis parametreleri X-ışınları difraksiyon yöntemiyle hesaplanan değerlere benzer şekilde Tablo 7.7’ de verildiği gibi doğrusal olarak azalmaktadır.

7.1.3.3. Kaplamalarda Oluşan Kalıntı Gerilmelerin Derinlik Hassasiyetli İndentasyon Yöntemiyle Belirlenmesi

İndentasyon tekniğiyle kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmelerin hesaplanmasında özellikleri Bölüm 4.3.2.2' de anlatılan derinlik ve yük hassasiyetli Fischer HP 100 ultra-mikrosertlik cihazı ve Suresh ve Giannakopoulos tarafından önerilen prosedür kullanılmıştır [83]. İndentasyon işlemlerinde batıcı ucun, batma derinliğinin kaplama kalınlığının % 10' unu aşmamasına dikkat edilerek kaplamaların sertliklerinin belirlenmesinde kullanılan indentasyon normal yükü (25 mN) kullanılmıştır. Bu indentasyon deneyleri sonucunda elde edilen P-h eğrileri analiz edilerek, Suresh ve Giannakopoulos tarafından önerilen ve Ek A' da verilen prosedürün çözümlenmesinde kullanılacak datalar elde edilmiştir. Aynı zamanda önerilen prosedürün çözümlenmesinde Ek D' de verildiği üzere Borlan C⁺⁺ bilgisayar yazılımı altında çalışan bir program yapılmıştır. Doğrusal olmayan denklemlerin çözümü için yazılan bu program kullanılarak kalıntı gerilme hesaplamaları yapabilmek için gerekli olan $\sigma_{y,r}$, σ_y ve σ_u değerleri, kaplamalarda gerçekleştirilen her bir indentasyon ölçümü için hesaplanmıştır. Bu dataların kullanılması ile Bölüm 4.3.2.2' de belirtilen Denklem 4.47 kullanılarak, A/A₀ oranları belirlenmiştir. Tablo 7.8' den görüleceği gibi Suresh ve Giannakopoulos tarafından önerilen ve basma şeklinde oluşan kalıntı gerilmelerin hesaplanmasında kullanılan Denklem 4.46' nın kullanılması ile kaplamalarda kalıntı gerilme hesaplamaları yapılmıştır.

Tablo 7.8 Kaplamalarda derinlik hassasiyetli Vickers indentasyon yöntemi ile Suresh ve Giannakopoulos tarafından önerilen Denklem 4.46 ve bu çalışma sonucunda Denklem 4.46' nın düzeltilmesi ile elde edilen Denklem 7.2 kullanılarak hesaplanan basma tipindeki kalıntı gerilme değerleri.

Kaplama	σ_r , GPa (Denklem 4.46)	σ_r , GPa (Denklem 7.2)
ZrN	-27±1	-9.5±1
(Zr, %7 Hf)N	-27±1	-9.3±1
(Zr, %12 Hf)N	-27±1	-9.5±1
(Zr, %21 Hf)N	-27±0.5	-9.3±1

Tablo 7.8' den de görüleceği gibi Suresh ve Giannakopoulos tarafından önerilen derinlik hassasiyetli indentasyon yöntemi ile belirlenen kalıntı gerilme değerleri çok iyi bilinen ve yıllardır kullanılan klasik X-ışınları difraksiyon yöntemine göre belirlenen değerlerden oldukça yüksek çıkmakta ve her bir kaplama için bu oran yaklaşık üç katı olmaktadır. İncelenen kaplamalarda indentasyon yöntemi ile

belirlenen kalıntı gerilme değerlerinin bu denli yüksek çıkmasının Denklem 4.46' da kullanılan geometrik faktör (f) fonksiyonundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Denklem 4.46' da kullanılan bu fonksiyon Suresh ve Giannakopoulos tarafından 0.375 olarak alınmaktadır [83]. Bu tez çalışmasında deneysel olarak gerçekleştirilen klasik X-ışınları difraksiyon yönteminin kullanılması ile elde edilen kalıntı gerilme değerlerinin (Tablo 7.3) Denklem 4.46' da yerine konularak geometrik faktör (f) fonksiyonu Tablo 7.9' da verildiği üzere deneysel olarak hesaplanmıştır.

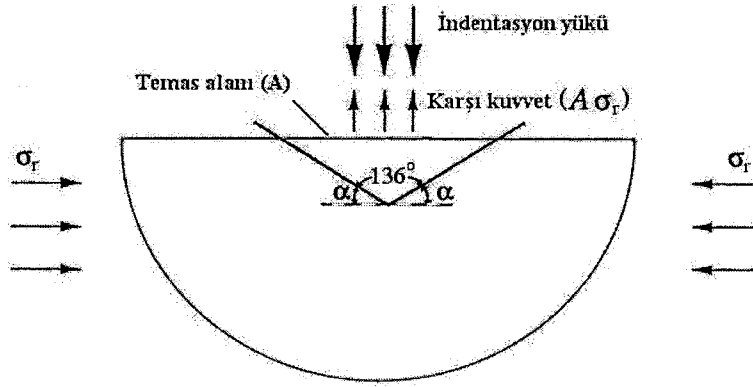
Tablo 7.9 Denklem 6.17'de kullanılan ve deneysel olarak hesaplanan geometrik faktör değerleri.

Kaplama	Geometrik faktör (f)
ZrN	1.1
(Zr, %7 Hf)N	1.1
(Zr, %12 Hf)N	1.1
(Zr, %21 Hf)N	1.2

Suresh ve Giannakopoulos tarafından önerilen kalıntı gerilme hesaplama yöntemine göre basma şeklindeki kalıntı gerilme içeren bir sistemde, batıcı ucun yanal yüzeylerine dik olarak gelen kuvvetin büyüklüğü $\sigma_r f A$ olarak (Şekil 4.15) verilmektedir. Vickers batıcı ucu için indentasyon açısı (α) 22° olduğundan geometrik fonksiyon teorik olarak 0.375 hesaplanmaktadır. Tablo 7.9' dan da görüleceği gibi geometrik faktör bu tez çalışmasında deneysel olarak yaklaşık 1 hesaplanmıştır. Deneysel olarak hesaplanan bu değer de Vickers indentasyon işlemi için indentasyon açısının (α) 90° olduğunu göstermektedir. Şekil 7.6' de verildiği üzere, deneysel olarak elde edilen bu sonuçlar göstermiştir ki değeri $\sigma_r A$ olarak ifade edilen karşı kuvvet, batıcı ucun yanal yüzeylerine dik olarak hareket eden kalıntı gerilmenin bir bileşeni olmaktan ziyade indentasyon doğrultusunda (indentasyon temas alanına dik yönde) indentasyon yüküne karşı hareket etmektedir [122]. Bu durumda;

Net indentasyon yükü = Uygulanan indentasyon yükü - karşı kuvvet

olarak elde edilmektedir (Şekil 7.6). Bu nedenle Suresh ve Giannakopoulos tarafından önerilen Vickers indentasyonu ile basma şeklinde kalıntı gerilmelerin hesaplanmasında kullanılan Denklem 4.46, Atar ve arkadaşları tarafından Denklem 7.2' de verildiği şekilde değiştirilmiştir [122].



Şekil 7.6 Vickers batıcı ucu kullanılarak gerçekleştirilen indentasyonu işleminde, malzemede oluşan basma tipindeki kalıntı gerilmenin rolü [122].

Denklem 7.2 kullanılarak yeniden yapılan kalıntı gerilme hesapları Tablo 7.8’ de verilmiştir. Tablo 7.8’ den de görüleceği gibi ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalar için hesaplanan basma tipindeki kalıntı gerilme değerleri yaklaşık olarak aynı değerlerde bulunmuştur.

$$\frac{A}{A_0} = \{1 + (\sigma_r / P_{ort.})\}^{-1} \quad (7.2)$$

ZrN kaplamalara değişik oranlarda Hf elementi ilave edilerek üretilen (Zr, Hf)N kaplamalarda oluşan kalıntı gerilme düzeyleri yukarıda anlatıldığı üzere uygulanan her bir yöntemle göre yaklaşık olarak aynı bulunmuştur. Ancak kalıntı gerilme belirleme yöntemlerine göre hesaplanan kalıntı gerilme değerlerinde farklılıklar görülmüştür. Klasik X-ışınları yöntemine göre hesaplanan kalıntı gerilme değerleri, indentasyon metoduna göre hesaplananlarla büyük bir uyumluluk göstermesine rağmen ince film X-ışınları yöntemine göre hesaplanan kalıntı gerilme değerleri, klasik X-ışınları yöntemine göre belirlenenlerden daha düşük değerlerde bulunmuştur.

İncelenen kaplamalarda hesaplanan kalıntı gerilme düzeylerinin yaklaşık olarak aynı çıkması Tablo 6.1’ den de görüleceği gibi kaplama üretim proses parametrelerinin hemen hemen aynı olması ve ayrıca ZrN kaplamanın termal genleşme katsayısı ($7.24 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) ile HfN kaplamanın genleşme katsayılarının ($6.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) bir birine çok yakın olmasından dolayı, kaplamaların üretimi esnasında oluşan termal ve büyüme gerilmelerinin aynı olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı kaplamalarda oluşan kalıntı gerilme düzeylerini etkilememektedir.

Bu tez çalışmasında incelenen ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalar için farklı yöntemlere göre belirlenen kalıntı gerilme değerleri, literatürde verilen kalıntı gerilme değerleri (-6 ile -8 GPa) ile uyumluluk göstermektedir. Klasik X-ışınları yöntemi kullanılarak hesaplanan kalıntı gerilme değerleri ince film X-ışınları difraksiyon yöntemi kullanılarak hesaplanan kalıntı gerilme değerlerinden daha yüksek çıkmaktadır. Literatürde bazı araştırmacılar tarafından ifade edildiği gibi, klasik X-ışınları yönteminde X-ışınları göreceli olarak ince film X-ışınları yöntemine göre daha derinlere nüfuz etmektedir (kaplama /altlık malzemesi ara yüzeyine yakın bölgelere kadar). Kaplama kalınlığı boyunca kaplamada oluşan gerilme farklılığı, farklı gerilme değerlerinin hesaplanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle klasik X-ışınları yönteminde (Rocking) daha yüksek kalıntı gerilme değerleri hesaplanmaktadır [72,79,81,123]. Bunlara ilave olarak Fillet ve arkadaşları klasik X-ışınları yöntemi kullanarak ZrN kaplamalarda yaptıkları çalışmalarda kayma gerilmelerinin olduğunu belirlemişlerdir [79]. Klasik X-ışınları yönteminde, daha yüksek kalıntı gerilme değerlerinin hesaplanmasında yapıda mevcut olan kayma gerilmelerinin de katkısının olduğunu belirtmişlerdir. Klasik X-ışınları difraksiyon yönteminde (Rocking) kaplamalarda oluşan kayma gerilmeleri incelenen numunenin $+\psi$ ve $-\psi$ açılarında eğilmesi sonucu Şekil 4.11’ de gösterildiği gibi tek bir doğru elde edilememekte ve bu doğrunun ikiye ayrılması sonucu belirlenebilmektedir. Bu çalışmada ise kullanılan X-ışınları cihazındaki teknolojik sınırlamalardan dolayı $+\psi$ yapılamamış ve kayma gerilmelerini belirleme imkanı olamamıştır. Ayrıca ince film X-ışınları difraksiyon tekniğinde kayma gerilmelerinin katkısı, Denklem 4.35’ den de görüleceği gibi $\phi=0$ olduğundan elimine edilmektedir.

7.1.4. Kaplamalarda Sertlik Deneyleri

Üretilen kaplamaların sertliklerini karakterize etmek için 10 mN ile 100 mN arasında değişen altı farklı yük ve üç farklı sertlik belirleme yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler, derinlik hassasiyetli ultramikrosertlik cihazında gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçüm cihazı bilgisayar kontrollü olup, sertlik ölçümleri esnasında indentasyon yük (P) ve indentasyon batma derinliği (h) grafikleri elde edilebildiği gibi aynı zamanda sertlik ölçümleri esnasında elastik (W_e) ve plastik (W_p) deformasyonlar için harcanan enerjileri de bir program yardımı ile hesaplanarak verebilmektedir. Aynı zamanda sertlikleri ölçülen kaplamaların elastisite modülleri de cihazın verdiği $E/(1-\nu^2)$

değerlerinden hesaplanarak elde edilmiştir. Hesaplamalarda Poisson oranı (ν) olarak 0.18 alınmıştır [81].

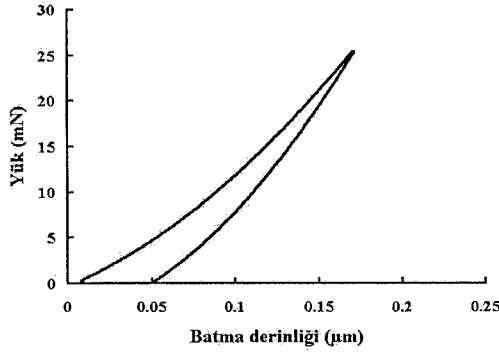
Kaplamaların sertliklerini belirlemek için yapılan ön çalışmalar sonucunda indentasyon normal yükü 25 mN olarak belirlenmiştir. Bu yükün seçilmesinde temel kriter, batıcı ucun batma derinliğinin üretilen kaplamaların kalınlıklarının %10' unu aşmamasıdır. Üretilen kaplamalara, 25 mN normal indentasyon yükü ile yapılan derinlik hassasiyetli sertlik ölçümleri sonucunda elde edilen P-h eğrileri Şekil 7.7' de verilmiştir. Bu ölçümlerden yola çıkılarak kaplamalar için elde edilen sertlik değerleri ve bu kaplamalara ait elastisite modülleri Tablo 7.10' da toplu olarak verilmiştir.

Tablo 7.10' dan görüleceği gibi ZrN kaplamalara ilave edilen Hf miktarı artıkça üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların sertliklerinde önemli bir artış meydana gelmemektedir. Yalnızca (Zr, %21 Hf)N kaplamanın sertliğinde az bir artış görülmektedir. Aynı şekilde üretilen kaplamaların Elastisite modüllerinde de düzenli ve belirgin bir artış görülmemiştir. Bölüm 2.4' de anlatıldığı üzere literatürde genel olarak aynı koşullar altında üretilen çok bileşenli kaplamaların, iki bileşenli kaplamalara göre sertliklerinde katı eriyik sertleşme etkisinden dolayı bir artış meydana gelmektedir. Bu çalışmada üretilen (Zr, Hf)N kaplamalar Şekil 7.1' den de görüleceği gibi tamamen bir biri içerisinde çözünmektedir. Aynı zamanda Zr ve Hf elementlerinin atomik yarı çapları arasındaki fark çok küçük olduğundan, yani Zr ve Hf elementlerinin atomik çaplarının bir birlerine çok yakın olmasından dolayı maksimum %21 Hf elementi ilavesi yapılmış (Zr, Hf)N kaplamalarda katı eriyik sertleşme mekanizması çok önemli bir sertlik artışına neden olmamaktadır.

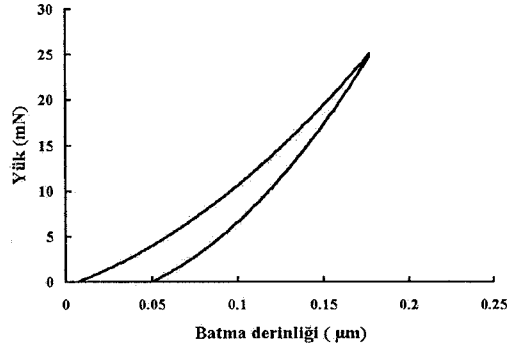
Kaplamaların sertliklerinin 25 mN indentasyon yükü kullanılarak belirlenmesinden sonra üretilen kaplamaların sertliklerinin farklı yükler ve farklı sertlik belirleme yöntemleri kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla kaplamalara 10, 15, 25, 50, 75 ve 100 mN' luk indentasyon normal yükleri kullanarak, kaplamaların yük, Oliver-Pharr [37, 38] ve enerji [57] metoduna göre sertliklerinin karakterizasyonu yapılmış ve bu yöntemlerle elde edilen sertlik değerleri bir birleriyle karşılaştırılmıştır.

Kaplamaların yukarıda verilen her bir yük ile indentasyon işlemi sırasında Şekil 7.7' de gösterilen P-h eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerin işlenmesi ile uygulanacak

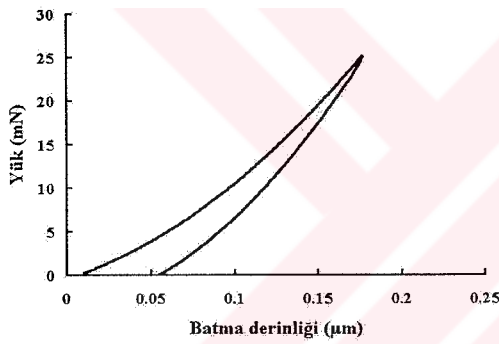
sertlik hesaplama yöntemlerinde kullanılacak datalar belirlenmiştir. İlk olarak tüm kaplamalar için indentasyon P-h eğrilerinden her bir yük için h_p değerleri belirlenmiş ve yük metoduna göre sertliklerin belirlenmesi için Bölüm 4.2’ de ifade edilen Denklem 4.25 kullanılmıştır.



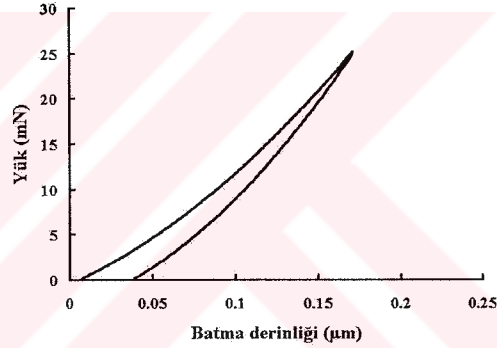
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 7.7 (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların Ultramikrosertlik ölçümleri sonucunda elde edilen P-h eğrileri.

Tüm kaplama kompozisyonları için ölçülen ve yük metoduna göre sertliklerin belirlenmesinde kullanılan h_p değerleri EK E’ de Tablo E.1’ de verilmiştir. Yük metoduna göre hesaplanan sertlik değerlerinin uygulanan her bir indentasyon normal yüküne karşılık gelen plastik batma derinliklerine (h_p) göre çizilen grafikler Şekil 7.8’ de verilmiştir. Şekil 7.8’ den de görüleceği gibi yük metodunda sertlik ölçümlerinde uygulanan yükler, her bir kaplama için 0.1-0.5 μm arasında değişen h_p değerlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu plastik batma derinlikleri, üretilen kaplama kalınlıklarının yaklaşık 2 μm olduğu dikkate alınır, 10 mN yük uygulandığında kaplama kalınlığının %5’ ine, 100 mN’ luk yük uygulanması

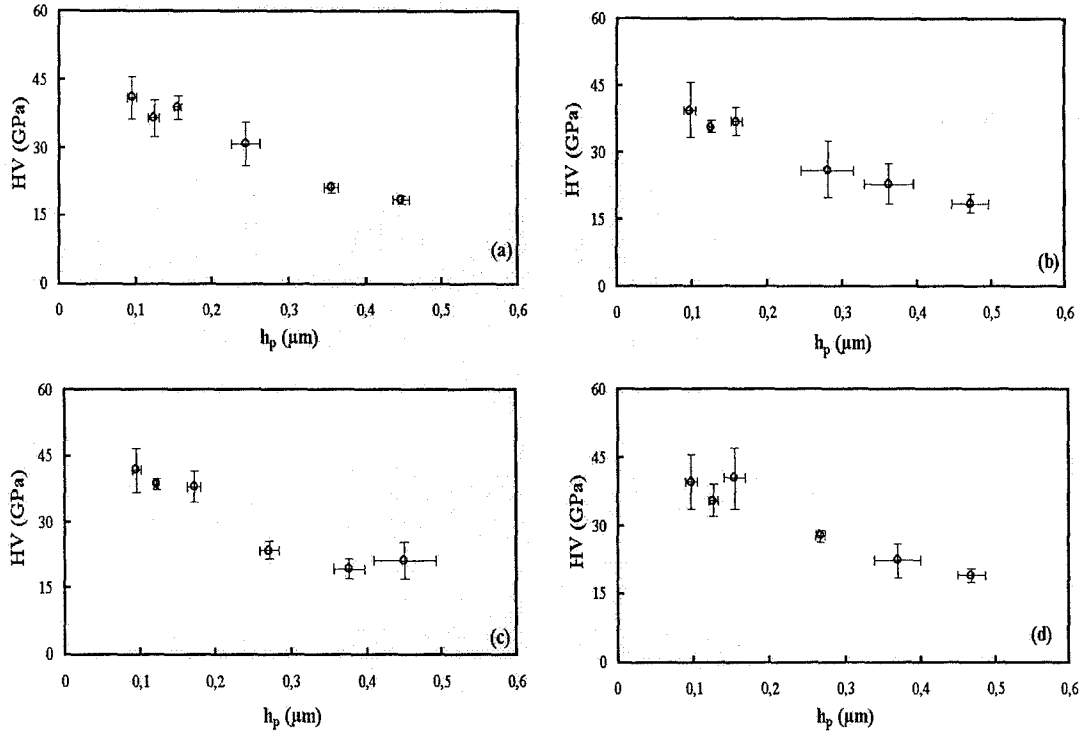
durumunda ise kaplama kalınlığının %25' ine tekabül etmektedir. Yük metoduna göre yapılan sertlik ölçümleri sonucunda artan indentasyon yükü veya indentasyon derinliği ile kaplamaların sertliği de düşmektedir.

Tablo 7.10 ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların sertlik ve elastisite modül değerleri (25 mN deney yükünde).

Kaplama	Elastisite Modülü (GPa)	Sertlik (GPa)
ZrN	311±8	38±2
(Zr, %7 Hf)N	305±10	37±2
(Zr, %12 Hf)N	310±6	38±3
(Zr, %21 Hf)N	324±8	40±3

Oliver-Pharr metodunda temel yaklaşım olarak, seramik esaslı malzemelerin indentasyonu esnasında batıcı uç çevresinde çökme meydana gelmektedir. Bu durumda ise verilen indentasyon yükleri için kaplamaların sertliklerinin belirlenmesinde kullanılan h_p değerlerinin yerine, Bölüm 4.2' de detaylı olarak anlatılan gerçek temas alanının belirlenmesi için indentasyon P-h eğrileri kullanılarak gerçek temas derinliği olarak ifade edilen h_c (düzeltilmiş h_p) batma derinliklerinin hesaplanması gerekmektedir. Bu amaçla Bölüm 4.2' de verilen 4.15 denklemi kullanılmıştır. Denklem 4.15' in kullanılması ile hesaplanan h_c değerleri ve bu hesaplamaları gerçekleştirebilmek için denklemde kullanılması gerekli diğer datalar Ek E' de Tablo E.2' de verilmiştir.

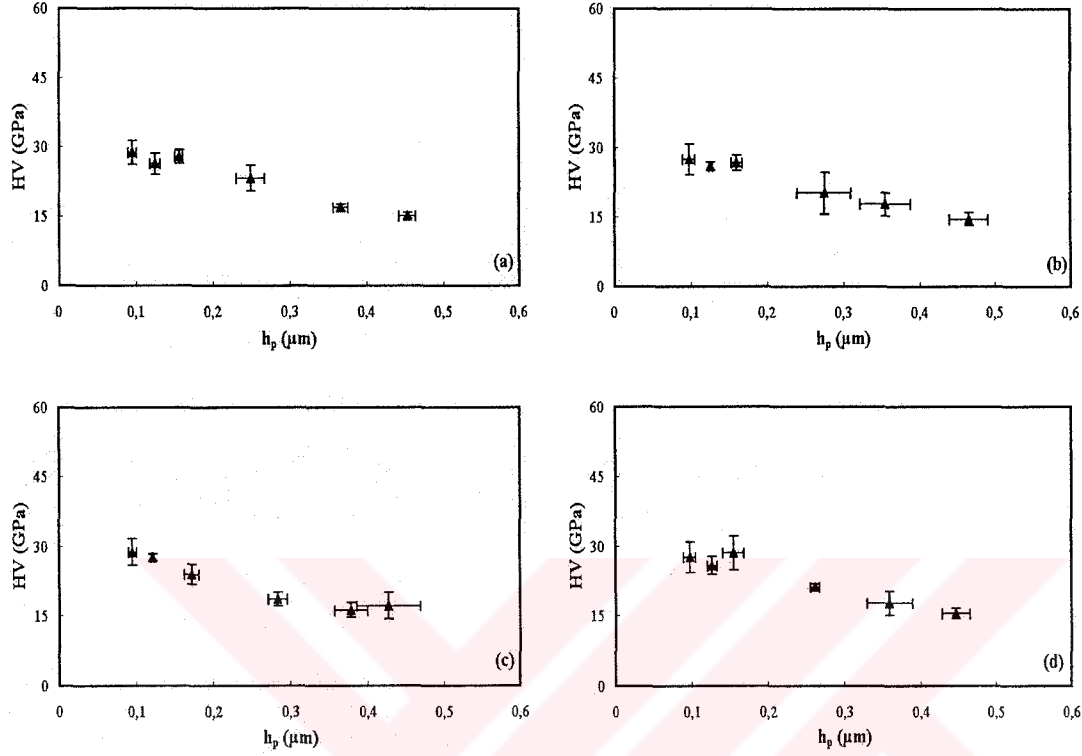
Oliver –Pharr metodu kullanılarak yukarıda verilen indentasyon normal yükleri için hesaplanan Vickers sertlik değerleri Bölüm 4.2' de ifade edilen Denklem 4.25 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklemde h_p yerine h_c (düzeltilmiş h_p) kullanılmıştır. Üretilen kaplamalar için Oliver-Pharr yöntemine göre hesaplanan Vickers sertlik değerleri Şekil 7.9' da toplu olarak verilmiştir. Şekil 7.9' dan da görüleceği gibi indentasyon normal yükü veya batma derinliği arttıkça kaplamaların sertlikleri azalmaktadır. Bu yöntemde de yüksek indentasyon yüklerinde elde edilen batma derinlikleri kaplama kalınlıklarının %10' nunu aşmaktadır. Şekil 7.9' dan da görüleceği gibi Oliver-Pharr yöntemine göre hesaplanan Vickers sertlik değerleri genel eğilim olarak yük metodun göre hesaplanan Vickers sertlik değerleri ile benzerlik göstermesine rağmen her bir normal indentasyon yükü için elde edilen Vickers sertlik değerleri daha düşüktür.



Şekil 7.8 (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yük metoduna göre hesaplanana Vickers sertlik değerleri.

Enerji metodu ile kaplamaların Vickers sertliklerinin belirlenmesinde Bölüm 4.2' de ifade edilen Denklem 4.29 kullanılmıştır. Enerji yöntemi kullanılarak sertliklerin hesaplanmasında, verilen indentasyon normal yükleri için elde edilen P-h eğrilerinin plastik deformasyon için harcanan enerjiyi (W_p) veren kısmı kullanılmıştır. İndentasyon esnasında malzemeyi deforme etmek için harcanan elastik ve plastik enerjiler derinlik hassasiyetli ultramikrosertlik cihazlarında kullanılan bir bilgisayar yazılımı aracılığı ile hesaplanmıştır. Her bir indentasyon yükü ve işlemi için elde edilen W_p değerleri ve P-h eğrilerinden elde edilen h_p değerleri Ek E' de Tablo E.3' de verilmiştir. Bu değerlerin Denklem 4.29' da yerine konulması ile enerji yöntemine göre kaplamaların verilen indentasyon normal yükleri için Vicker sertlik değerleri hesaplanmıştır. Enerji yöntemine göre hesaplanan Vicker sertlik değerleri Şekil 7.10' da gösterilmektedir. Şekil 7.10' dan da görüleceği gibi verilen her bir indentasyon yükü için sertlik hesaplamalarında kullanılan batma derinlikleri artmasına rağmen maksimum indentasyon yükünde (100 mN), h_p değeri 0.5 μm olarak belirlenmiş olup, bu değerde kaplama kalınlıklarının % 25' ine karşılık gelmektedir. Tüm indentasyon normal yükleri göz önünde tutulursa kaplamaların sertliğinde önemli bir artma veya azalma görülmemiş ve kaplamaların Vickers sertliği enerji metoduna

göre neredeyse sabit kalmaktadır. Ayrıca Şekil 7.10' dan görüleceği gibi enerji metoduna göre hesaplanan Vickers sertlik değerleri diğer iki metoda göre hesaplanan sertlik değerlerinden oldukça düşüktür.

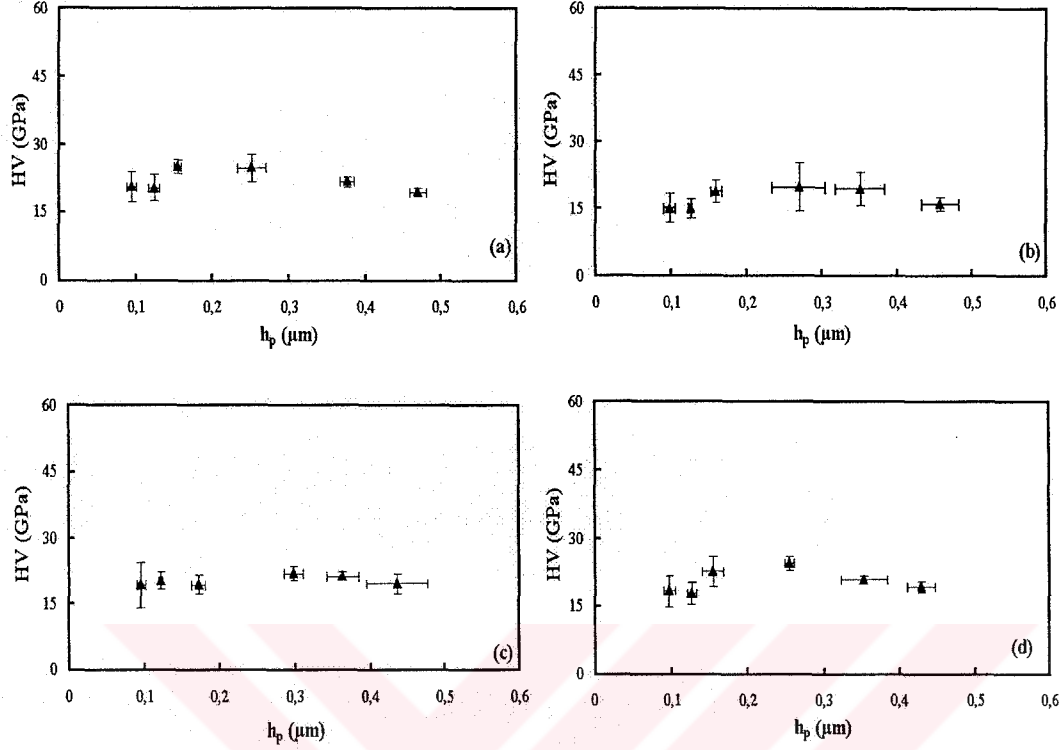


Şekil 7.9 (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların Oliver-Pharr metoduna göre hesaplanana Vickers sertlik değerleri.

Şekil 7.8 ve Şekil 7.9' da verildiği gibi, Yük ve Oliver-Pharr metodlarına göre hesaplanmış Vicker sertlik değerlerinden de görüleceği gibi, kaplama kalınlığının %10' unun aşılması durumunda ölçülen sertliklerde artan batma derinliğine bağlı olarak sertlik değerleri de düşmektedir. Bu durum uygulanan yükler ve elde edilen h_p değerleri için enerji metodu ile hesaplanan Vickers sertlik değerlerini etkilememektedir. Bu sonuç enerji metodunun diğer metotlara göre, daha yüksek batma derinliklerinde daha iyi çalıştığını göstermektedir.

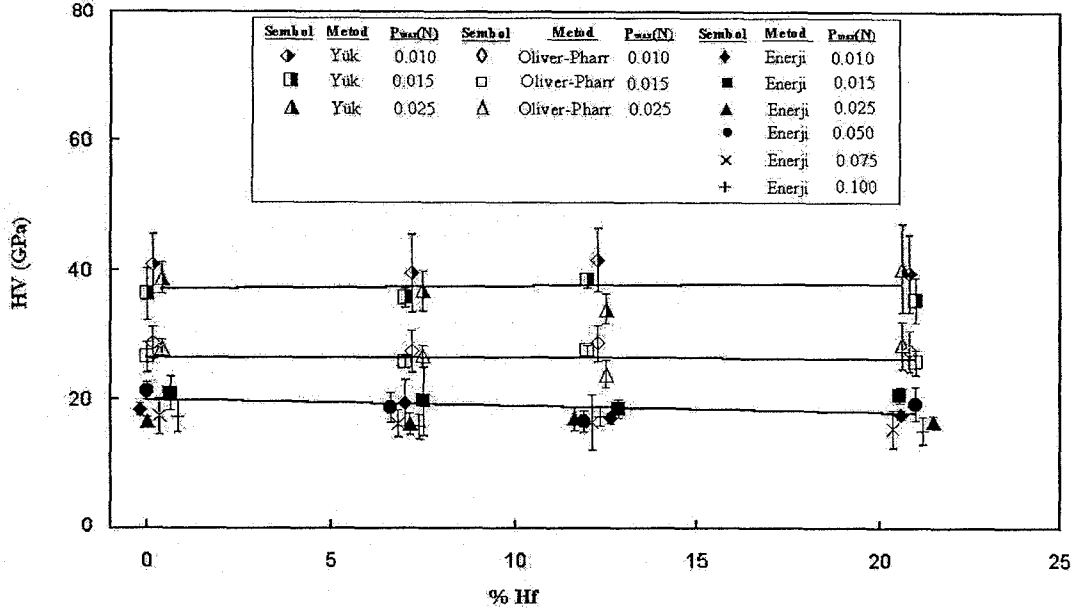
ZrN kaplamalara ilave edilen Hf (mak. %21) elementinin (Zr, Hf)N kaplamalarının Vickers sertliği üzerine etkisi, Yük ve Oliver-Pharr yöntemine göre, üretilen kaplama kalınlıklarının %10' u içerisinde kalan batma derinlikleri (0.2 μm) veya yükler (10, 15 ve 25 mN) dikkate alınarak ve 10 mN ile 100 mN arasında değişen indentasyon normal yükleri için enerji metoduna göre hesaplanan Vickers sertlik değerlerine göre Şekil 7.11' de verilmiştir. Şekil 7.11' den de görüleceği gibi kaplamalar için

kullanılan farklı sertlik belirleme yöntemlerine göre ZrN kaplamalara ilave edilen Hf miktarı, (Zr, Hf)N kaplamaların sertliklerinde önemli bir artışa neden olmamaktadır.



Şekil 7.10 (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların enerji metoduna göre hesaplanana Vickers sertlik değerleri.

Yük ve Oliver-Pharr metoduna göre yapılan sertlik hesaplamalarında (Şekil 7.8 ve Şekil 7.9) çok düşük indentasyon normal yüklerinde yapılan sertlik ölçümleri sonucunda kaplamaların sertliği yüksek çıkmaktadır. Bilindiği üzere sertlik bir malzeme özelliği olarak, indentasyon yükü ve boyutundan bağımsız kabul edilmektedir. Bu durum genellikle indentasyon batma derinliğinin (h_p) 10 μm ' nin üzerinde olan büyük yüklerin kullanıldığı kütleli malzemelerde sertlik ölçümlerinde doğru olmakla birlikte, h_p değeri 10 μm ' den daha az olan indentasyon deneylerinde sertlik ölçümleri indentasyon boyutuna bağımlı hale gelmektedir. Diğer bir deyişle indentasyon derinliği azaldıkça sertlik artmaktadır. Bu duruma literatürde indentasyon boyut etkisi (Indentation size effect) denilmektedir. Literatürde indentasyon boyut etkisi fiziksel anlamda tam olarak açıklanamamakla birlikte malzemenin mikroyapısı, homojen olmayan şekil değişimi, homojen olmayan dislokasyon yoğunluğu, malzeme yüzey etkileri (pürüzlülük, oksit filmi, kirlilik) ve kullanılan batıcı ucun ideal geometride olmaması (tip blunting) gibi bir çok etmenden kaynaklandığı belirtilmiştir.



Şekil 7.11 ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının, üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların indentasyon batma derinliğinden bağımsız Vickers sertlikleri üzerine etkisi.

Kaplamalarda yapılan sertlik ölçümlerinde, uygulanana indentasyon yüküne bağlı olarak kaplama kalınlığının %10'nunun ($0.2 \mu\text{m}$) aşıldığı batma derinliklerinde ise Şekil 7.8 ve Şekil 7.9' dan da görüleceği gibi sertlik de önemli düşüşler görülmüştür. Literatürde ince kaplamalar için yapılan sertlik ölçümlerinde, indentasyon esnasında kaplama kalınlığının %10'unun aşılması durumunda ölçülen sertliklere altlık malzemesinin de katıda bulunduğu belirtilmiştir. Bölüm 4.2 ve Şekil 4.2' de verildiği üzere indentasyon esnasında batıcı uç çevresinde oluşan plastik ve elastik zonlardan dolayı, ince kaplamalarda sertlik ölçümleri esnasında kaplama kalınlığının %10'nunun aşılması durumunda bu zonlar daha da genişleyerek, kaplamaya göre daha yumuşak olan altlık malzemesinin plastik olarak deformasyona uğraması sonucu kaplama yüzeyinde oluşan sertlik izinin boyutlarını etkileyerek, ölçülen sertlik değerlerinin daha düşük çıkmasına neden olmaktadır.

Şekil 7.10' dan da görüleceği gibi, enerji metoduna göre hesaplanan sertlik değerleri, kaplamalara uygulanan tüm indentasyon yüklerinde yaklaşık olarak sabit kalmakta ve yük metoduna göre hesaplanmış sertlik değerlerindeki standart sapmalara kıyasla bu yöntemde daha düşük seviyelerde oluşmaktadır. Yukarıda anlatıldığı üzere düşük yüklerde veya çok küçük batma derinliklerinde yük metoduna göre yapılan sertlik ölçümlerinde, sertlik üzerine çok önemli etkileri olan batıcı uç geometrisindeki hata, indentasyon boyut etkisi gibi etmenler, herhangi bir düzeltmeye gerek kalmaksızın enerji yönteminde minimuma indirgenmekte veya tamamen etkisi ortadan

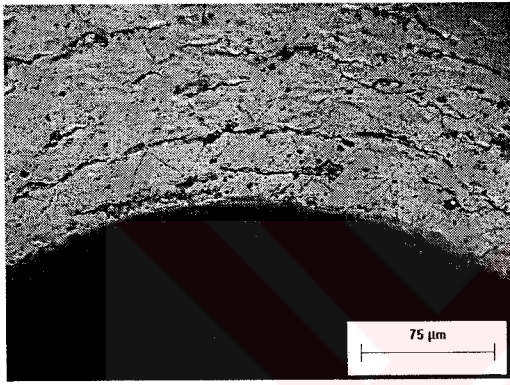
kalkmaktadır. Doerner ve Nix [51] tarafından yük metoduna göre Si <111> üzerinde yapılan benzer bir çalışmada indentasyon boyut etkisinden ve uç geometrisindeki hatadan kaynaklan sertlik artışını, uç geometrisinde gerekli düzeltmeleri yaparak gidermiş ve belirli bir batma derinliği için sabit sertlik değerleri elde etmişlerdir. Aynı çalışma Berriche [57] tarafından hem yük metoduna göre hem de enerji metoduna göre gerçekleştirmiş ve benzer bir eğilim bulunmuştur. Berriche tarafından rapor edilene göre enerji yöntemine göre hesaplanan sertlik değerleri, Dorner ve Nix tarafından batıcı uç geometrisinde yapılan düzeltme işlemleri sonucu elde edilen sertlik değerleriyle aynıdır. Yine yük metodunda düşük yüklerde özellikle boşaltma eğrisinin sonunda meydana gelen elastik deformasyonlarda yapılan hatalı düzeltmelerin veya yüzey düzensizlikleri gibi etkilerin enerji yöntemi ile sertlik hesaplamalarında etkisi olmamaktadır. Çünkü enerji yöntemine göre sertlik hesaplamalarında indentasyon esnasında elastik olarak harcanan enerji sıfır olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca Tuck ve arkadaşlarının[55, 65] belirttiklerine göre, yük metoduna göre yapılan sertlik hesaplamalarında önemli bir etkiye sahip olan, indentasyon esnasında batıcı uç çevresinde oluşan kabarma ve çökme etkileri vede ayrıca batıcı uç altında oluşan çatlakların etkisi enerji yönteminde ihmal edilebilecek düzeydedir.

7.1.5. Kaplamalarda Yapışma Deneyleri

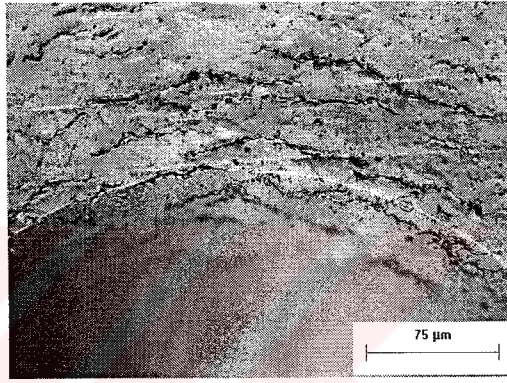
7.1.5.1. Rockwell C Yapışma Deneyleri

Kaplamalara uygulanan standart Rockwell C yapışma deneyleri sonucunda elde edilen optik görüntüler Şekil 7.12' de verilmiştir. Şekil 7.12' de verilen Rockwell C yapışma test optik görüntülerinin Bölüm 4.3' de verilen Şekil 4.16 standart Rockwell C indentasyon yapışma testi patern görüntüleri ile karşılaştırıldığında ZrN kaplama daha çok HF4 ve HF5 tipi bir yapışma karakteri göstermiştir. Rokwell C izi kenarında çok yoğun bir çatlak ağı ve aynı zamanda Rockwell C iz kenarlarında ise kaplamanın yanal olarak ince tabakalar şeklinde kalktığı görülmüştür. ZrN kaplamalara artan miktarlarda Hf elementi ilavesi ile üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların yüzeylerinde oluşturulan Rockwell C izleri incelendiğinde, Hf miktarı arttıkça Rockwell C iz bölgesinde oluşan hasarların büyük oranlarda azaldığı görülmüştür (Şekil 7.12). Maksimum oranda Hf elementi içeren (Zr, %21 Hf)N kaplamada ise Rockwell C izinde sadece plastik deformasyon meydana gelmiş ve iz çevresinde çok

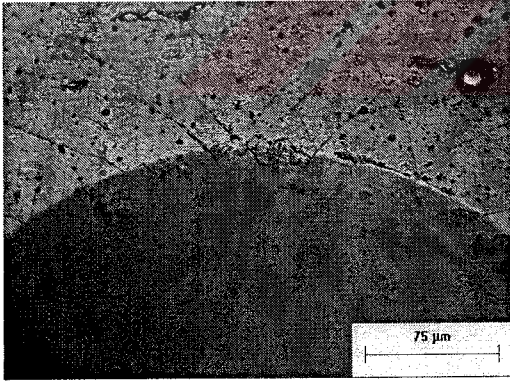
seyrek ve ince yanal radyal çatlaklar oluştuğu görülmüştür (Şekil 7.12d). Bu durum, Standart Rockwell C paterninde HF1 tipinde bir yapışma karakterine sahip olduğunu göstermiştir. Bölüm 4.3’ de ifade edildiği üzere Rockwell C yapışma deneyi sonucunda oluşan iz paternleri HF1’ den HF6’ ya doğru yapışmanın kötüleştiğini yani yapışmanın yetersiz olduğunu göstermektedir. Bu durumda ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların yapışma özelliği HF5’ den HF1’ e doğru değişmiştir. Diğer bir deyişle ZrN kaplamalara Hf ilavesi kaplamaların yapışmasını olumlu yönde etkilemiş ve önemli derecede iyileşmesine neden olmuştur.



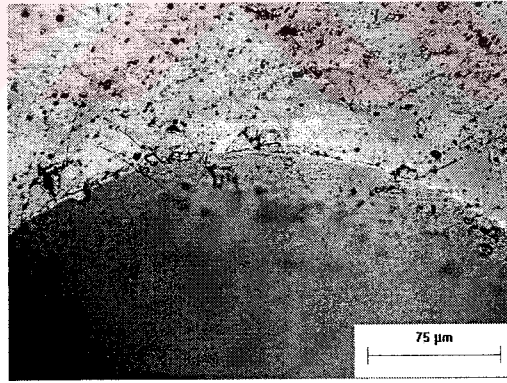
(a)



(b)



(c)



(d)

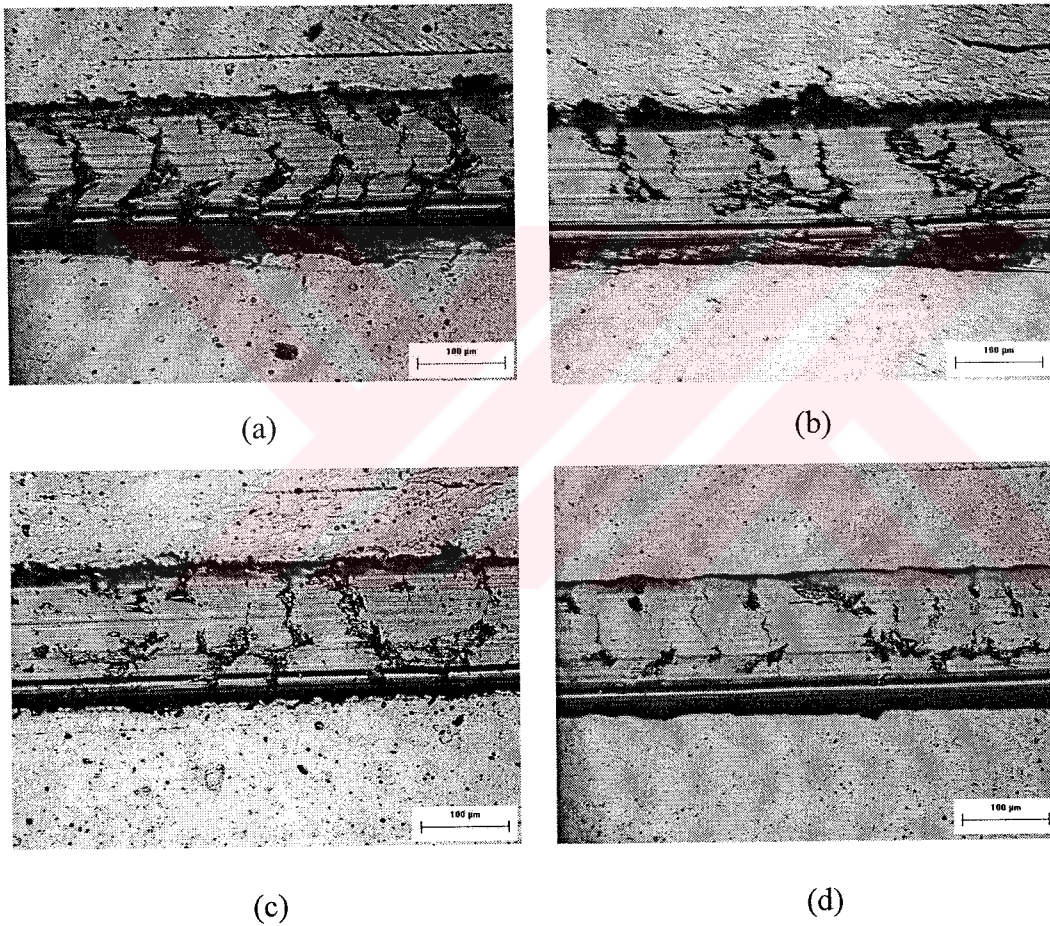
Şekil 7.12 Rockwell C indentasyon yapışma testi sonucunda oluşan izlerin optik mikroskop görüntüleri (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamalar.

7.1.5.2. Çizik Yapışma Deneyleri

Kaplamalara uygulanan çizik deneyleri sonuçlarının değerlendirilmesinde, çizik deneyleri esnasında bir bilgisayar yardımıyla elde edilen akustik emisyon davranışları, sürtünme kuvvetindeki değişimler ve deney sonrası gerçekleştirilen optik mikroskop incelemeleri birlikte değerlendirilmiştir. ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların çizik testi sonucunda elde edilen akustik emisyon davranışları, sürtünme kuvvetindeki değişim ve çizik izinin optik mikroskop görüntüleri Ek F' de verilmiştir. Kaplamaların çizik deneyleri sonucunda ZrN kaplamaların akustik emisyon davranışının, Hf elementi ilavesi yapılmış ZrN kaplamalardan biraz farklı oldukları belirlenmiştir. Hf elementi ilavesi yapılarak üretilen kaplamaların akustik emisyon davranışları hemen hemen benzer bir karakteristik sergilemektedir. Çizik testlerinde elde edilen sürtünme katsayıları ZrN kaplamaya göre (Zr, Hf)N kaplamalarda biraz daha düşük bulunmuştur. ZrN kaplamalarda sürtünme katsayısı 0.9-1 arasında değişirken iken Hf elementi ilavesi yapılmış (Zr, Hf)N kaplamalarda 0.8 civarında bir değere ulaşmaktadır.

Çizik deneyleri sonucunda elde edilen çizik izi çatlak paternleri Şekil 7.13' de verilmektedir. Şekil 7.13' den de görüleceği gibi üretilen kaplamalarda elde edilen çizik izi çatlak paternleri benzer olmakla beraber ZrN kaplamada oluşan çatlaklar biraz farklılık göstermektedir. İncelenen kaplamalarda oluşan çizik izi çatlak paternleri, Bölüm 4.3' de verilen Şekil 4.17' de gösterilen standart çizik çatlak paternleri ile karşılaştırılırsa basma yönünde oluşan çatlak moduna sahip oldukları görülmüştür. Çizik deneyinin başlangıcında yaklaşık olarak 10 N civarında düşük normal çizme yüklerinde üretilen kaplamalardaki çizik izinin içerisinde çok ince ve sık radyal çatlaklar görülürken daha büyük yüklerde (40 ile 60 N arasında) incelenen kaplamalardaki çizik izi içerisinde ki çatlak morfolojileri değişmektedir. Şekil 7.13a' da verildiği gibi ZrN kaplamada, Hf ilavesi ile üretilen (Zr, Hf)N kaplamalara göre (Şekil 7.13b,c ve d) daha belirgin yani daha büyük radyal çatlaklar oluşmaktadır. Aynı zamanda ZrN kaplamada çizik izinin her iki kenarında kaplamanın küçük parçalar şeklinde koptuğu (chipping) belirlenmiştir (Şekil 7.13a). Çizik testlerine tabi tutulan tüm kaplamalar için çizme yükünün 60 N üstünde olduğu yüklerde (mak. 100 N' a kadar) kaplamalarda oluşan çizik çatlak paterninde dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir. Çizik deneyine tabi tutulan tüm kaplamalar belirli oranlarda çatlamaya maruz kalmasına rağmen hiçbir kaplama yüzeyden tamamen

kalkmamıştır. Kaplamalarda yapılan çizik deneyleri sonrasında elde edilen akustik emisyon ve sürtünme katsayısı verileri ile birlikte çizik deneyleri sonucunda oluşan çatlak paternlerinin optik mikroskop ile incelenmesi sonucunda kaplamalar için belirlenen kritik çatlak yük (L_c) değerleri Tablo 7.11’ de verilmiştir. Tablo 7.11’ den de görüleceği gibi yapılan çizik testleri sonucunda ZrN kaplama için kritik yük 44.5 N olarak belirlenirken (Zr, %21 Hf)N kaplama için 60 N olarak belirlenmiştir. Bu da Hf elementi ilavesi ile üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların yapışma özelliklerinin, ZrN kaplamalara göre daha çok geliştiğini ve ZrN kaplamaların yapışma özelliğini daha iyileştirdiğini göstermektedir.



Şekil 7.13 (a) ZrN, (b) (Zr, %7 Hf)N, (c) (Zr, %12 Hf)N ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamalara ait çizik izlerinde oluşan çatlak paternlerine ait optik mikroskop görüntüleri (Çizme yükü ≥ 70 N).

Rockwell C ve çizik yapışma test sonuçları dikkate alındığında ZrN kaplamalara ilave edilen Hf miktarı arttıkça kaplamaların yapışma özellikleri de artmaktadır. Bu çalışmadan elde edilen bulgulara benzer sonuçlar literatürde de belirtilmektedir [5,8, 9,11-15]. İkili sistemlere metalik veya metalik olmayan element ilavesi ile üretilen

çok bileşenli (üçlü ve dördlü) kaplamalarda, ara yüzeyde süreksiz bir fazın oluşmaması, daha yoğun bir yapıya sahip olması veya daha düşük düzeylerde kalıntı gerilme içermelerinden dolayı, ikili sistemlerine göre daha iyi yapışma özelliği gösterdikleri belirtilmiştir. Bu çalışmada da ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı artıkça oluşan (Zr, Hf)N kaplamaların latis parametrelerinde belirgin bir azalma görülmekte (Tablo 7.7) ve bunun da göreceli olarak (Zr, Hf)N kaplamaların, ZrN kaplamaya göre daha yoğun bir yapıya sahip olduğu düşünülmekte, bu da (Zr, Hf)N kaplamaların yapışma özelliğini arttırmaktadır.

Tablo 7.11 Çizik testi sonucunda ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalar için hesaplanan kritik yük değerleri.

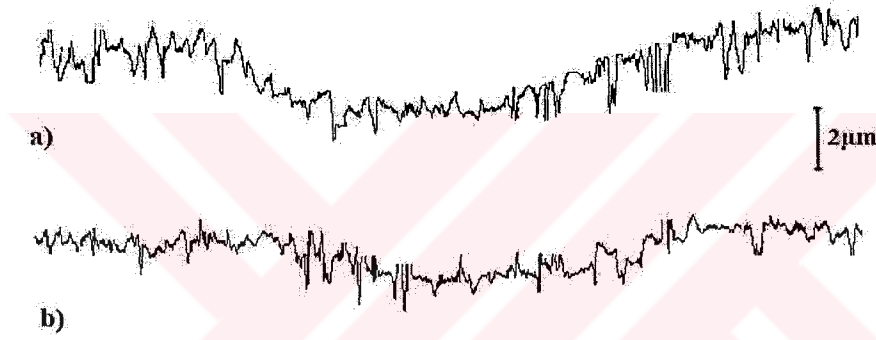
Kaplama	Kritik çatlak yükü (Lc) (N)
ZrN	44.5
(Zr, %7 Hf)N	50.1
(Zr, %12 Hf)N	54.4
(Zr, %21 Hf)N	60

7.1.6. Aşınma Deneyleri

7.1.6.1. İleri Geri Aşınma Deneyleri

Normal atmosferik koşullarda (20 ± 1 °C, 50 ± 5 % BN) numune üzerinde 0.02 m/sn kayma hızına ve 12.5 mm kayma mesafesine sahip 10 mm çapında ve yüzey pürüzlülükleri sırası ile 0.2 μ m ve 0.1 μ m olan Al₂O₃ ve çelik (AISI 52100-55 HRC) topların 1.5 N normal yük altında, toplam kayma mesafesi 37.5 m, deney süresi ise 25 dakika olacak şekilde Al₂O₃ ve çelik topların sürtünmesi ile gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneyleri esnasında ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalar için kaydedilen sürtünme katsayıları Ek G' de Şekil G' de verilmiştir. İleri geri aşınma deneyinin başlangıcında elde edilen sürtünme katsayıları 0.3 ile 0.4 arasında değişirken artan aşınma süresine bağlı olarak sürtünme katsayısı artmış ve belli bir süre sonunda sürtünme katsayısı kararlı hale gelerek sabitlenmiştir. İleri geri aşınma deneyleri sonucunda karşı malzeme olarak kullanılan Al₂O₃ ve çelik topların kaplamalara sürtünmesi sonucunda, ZrN kaplama için kararlı sürtünme katsayısı 1.5 olarak bulunurken (Zr, %21 Hf)N kaplama için bu değer 0.8 olarak belirlenmiştir (Şekil G). Ayrıca ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça ileri geri aşınma deneyleri esnasında elde edilen sürtünme katsayıları düşmektedir (Şekil G b ve d).

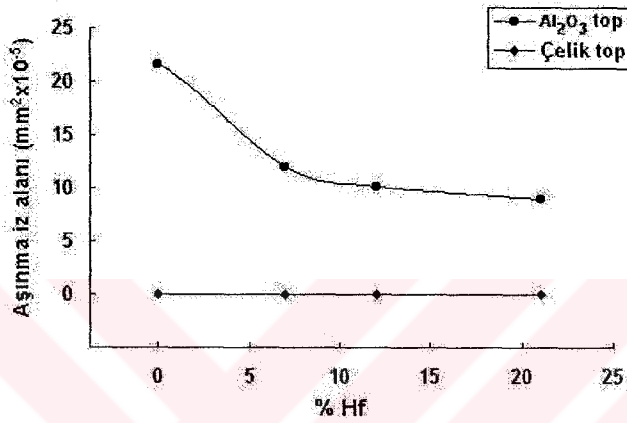
Gerçekleştirilen tüm ileri geri aşınma deneyleri sonucunda kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izleri, optik yüzey profilometresi kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 7.14' den de görüleceği gibi Al_2O_3 topraklar ile yapılan aşınma deneyleri sonucunda kaplamaların yüzeylerinde belirgin aşınma izi oluşmaktadır. Çelik topraklarla yapılan aşınma deneyleri sonucunda sürtünme bölgesinde kaplama yüzeyinde her hangi bir aşınma derinliği ölçülememiş ve sadece yüzey pürüzlülüğünde bir düzelme görülmüştür. Al_2O_3 topraklar ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucunda optik yüzey profilometresi ile ZrN kaplamada 1.5 μm aşınma iz derinliği ölçülürken (Zr, %21 Hf)N kaplamada bu derinlik 0.9 μm olarak ölçülmüştür. Aşınma deneyleri sonrasında elde edilen aşınma iz derinlikleri kaplama kalınlıklarından daha düşük değerlerdir.



Şekil 7.14 (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeylerinde Al_2O_3 toprak tarafından oluşturulan aşınma izlerinin yüzey profilometresi kullanılarak elde edilmiş iki boyutlu görüntüsü.

İleri geri aşınma deneyleri sonucunda elde edilen 2 boyutlu aşınma iz ölçümlerinden (Şekil 7.14) hesaplanan aşınma alanları, ZrN kaplamalara ilave edilen Hf miktarına göre Şekil 7.15' de verilmiştir. Şekil 7.15' den de görüleceği gibi Al_2O_3 toprak ile yapılan aşınma deneyleri sonucunda ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça (Zr, Hf)N kaplamalarda daha küçük aşınma alanları oluşmaktadır. Diğer bir ifade ile ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların aşınma hızları düşmekte ve aşınmaya karşı dirençleri artmaktadır. Al_2O_3 topraklar ile gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneyleri sonucunda ZrN kaplamada oluşan aşınma alanı $21.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^2$ hesaplanırken, (Zr, %21 Hf)N kaplamada $9 \times 10^{-5} \text{ mm}^2$ hesaplanmıştır (Şekil 7.15). Aynı zamanda Al_2O_3 toprak sürtünmesi ile (Zr, %21 Hf)N kaplamada oluşan alan, ZrN kaplamada oluşan alandan %55 daha küçüktür. (Zr, Hf)N kaplamaların aşınma dirençlerindeki artış, genel

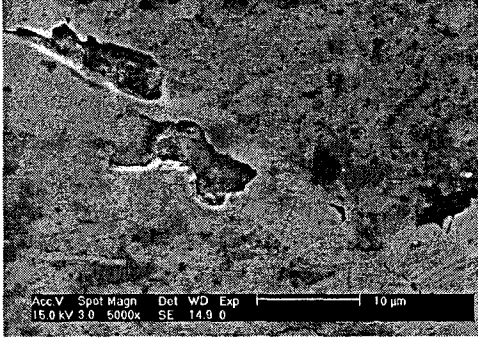
olarak kaplamaların aşınma özellikleri üzerinde olumlu yönde belirleyici rol oynayan ve Bölüm 7.5’ de verilen deneysel çalışma sonuçlarına göre ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı artıkça kaplamaların yapışma özelliklerindeki önemli oranlardaki iyileşmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çelik toplar ile yapılan ileri geri aşınma deneyleri sonucunda ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların yüzeylerinde ölçülebilir bir aşınma izi oluşmadığından (Şekil 7.15) dolayı çelik top ile yapılan aşınma deneylerinde kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının aşınma üzerine etkisi belirlenememiştir.



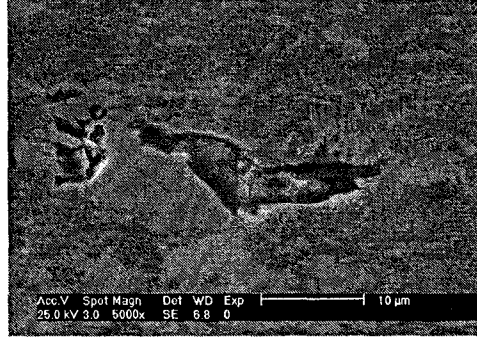
Şekil 7.15 ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının üretilen kaplamalarda oluşan aşınma alanları üzerine etkisi.

Hem Al₂O₃ hem de çelik toplar ile yapılan ileri geri aşınma deneyleri sonucunda kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeylerinde Al₂O₃ toplar sürtünmesi ile oluşan aşınma izi taramalı elektron mikroskop görüntüleri Şekil 7.16 ve Şekil 7.17’ de verilmiştir. Yapılan taramalı elektron mikroskop çalışmaları sonucunda aşınma deneyleri esnasında kaplamaların tabaka tabaka kalkarak aşındığı belirlenmiştir. Şekil 7.16’ dan da görüleceği gibi hem ZrN hem de (Zr, %21 Hf)N kaplama yüzeyinde oluşan aşınma izinin içerisinde düzensiz olarak dağılmış mikro çatlaklar ve mikro kırıklar belirlenmiştir. İz içlerinde gerçekleştirilen EDS çalışmaları sonucunda aşınma esnasında bu çatlakların oluşumuna neden olabilecek ve Al₂O₃ toplardan koptuğu düşünülen üçüncü bir eleman belirlenmemiştir. Yine aynı aşınma izlerin kenar bölgelerinde yapılan taramalı elektron mikroskobu incelemelerinde (Şekil 7.17), ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalarda oluşan aşınma ürünlerinin farklı mekanizmalarla oluştukları belirlenmiştir. Şekil 7.17a’ dan da görüleceği gibi ZrN kaplama yüzeyinde oluşan aşınma izinin kenarlarında oluşan

aşınma ürünleri daha ağır bir deformasyon sonucu oluşmaktadır. Deformasyona uğrayan bu kısımlar aşınma izi kenarından kaplamanın yüzeyine doğru gerilerek çekilmekte ve kaplama yüzeyine yayılmaktadır. (Zr, %21 Hf)N kaplamada ise oluşan aşınma ürünü (Şekil 7.17b) aşınma izi kenarlarına yığılmış durumdadır.

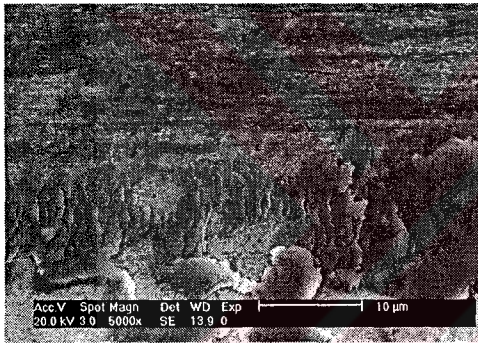


(a)

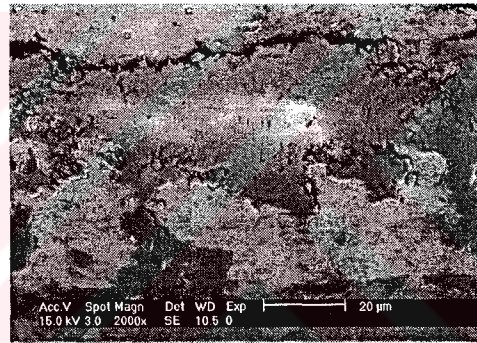


(b)

Şekil 7.16 ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamada Al_2O_3 top tarafından oluşturulan aşınma izinin iç kısmının taramalı elektron mikroskop görüntüleri



(a)

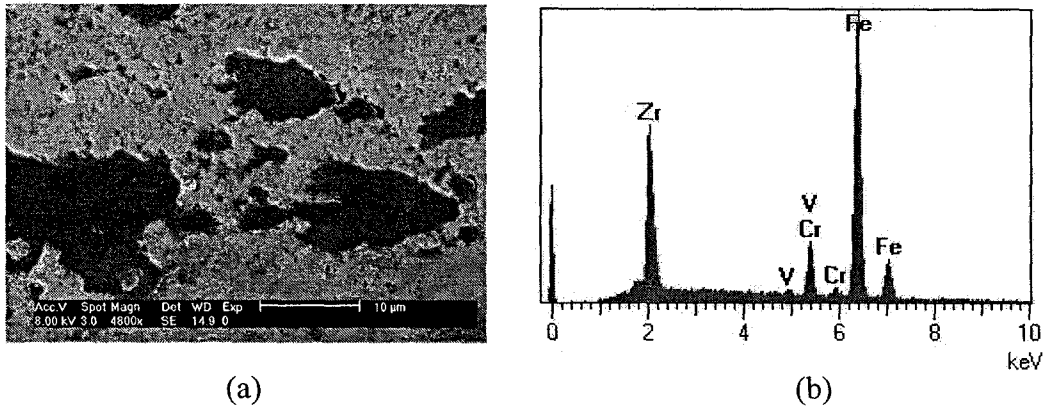


(b)

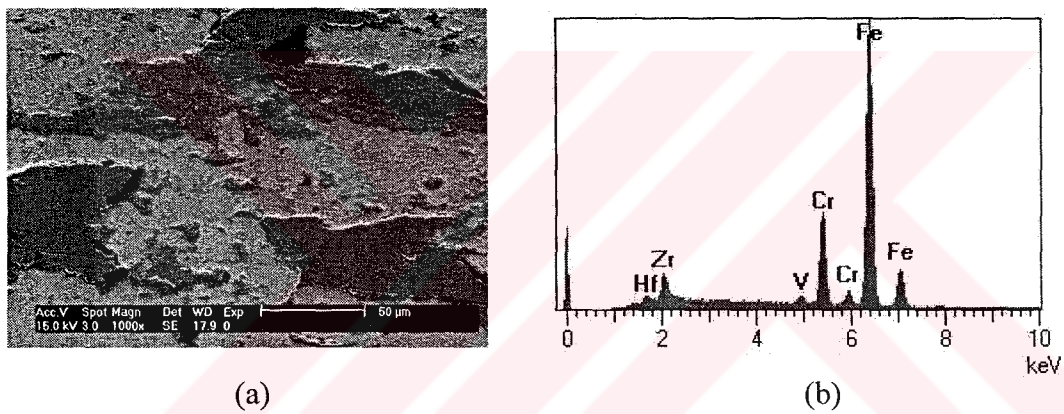
Şekil 7.17 ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamada Al_2O_3 top tarafından oluşturulan aşınma izinin kenar kısmının taramalı elektron mikroskop görüntüleri.

Çelik toplar ile gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneyleri sonucunda ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri 7.18’ de verilmiştir. Daha önce bahsedildiği gibi oluşan aşınma izlerinden yüzey profilometresi ile ölçülebilir bir derinlik elde edilememesine rağmen Şekil 7.18 ve Şekil 7.19’ dan da görüleceği gibi çelik toplarla yapılan aşınma deneylerinde hem ZrN hem de (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeyine malzeme transferi olmaktadır. Şekil 7.18 ve Şekil 7.19’ da görülen ve siyah adacıklar şeklinde oluşan yapılarda gerçekleştirilen EDS analizleri sonucunda bu adacıkların Fe, Cr ve O zengin (örnek olarak demir oksit verilebilir) oldukları belirlenmiştir (Şekil 7.18b ve Şekil 7.19b). Taramalı elektron mikroskopu incelemelerinden de anlaşılacağı

üzere çelik toplarla gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneylerinde adhesif ve oksidatif bir aşınma meydana gelmektedir.



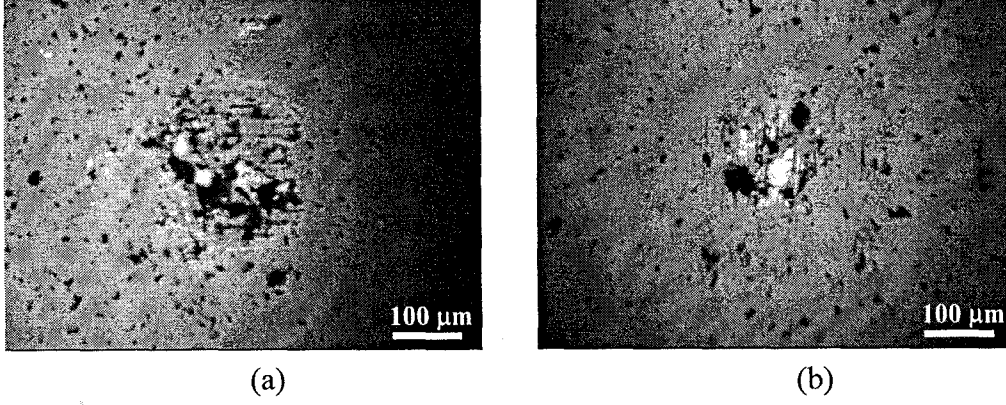
Şekil 7.18 İleri geri aşınma deneylerinde ZrN kaplama yüzeyine sürten çelik top tarafından oluşturulan (a) aşınma izi görüntüsü ve (b) iz içerisinde siyah adacıklardan alınmış taramalı elektron mikroskop EDS analiz sonucu.



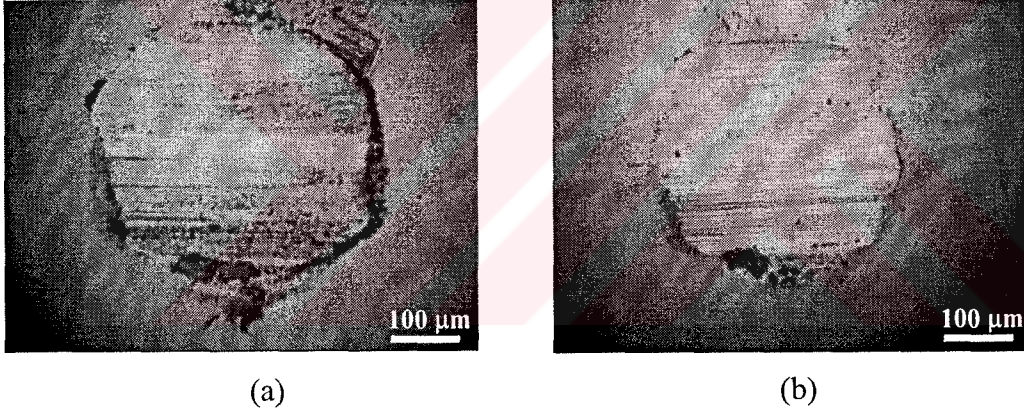
Şekil 7.19 İleri geri aşınma deneylerinde (Zr, %21 Hf)N kaplama yüzeyine sürten çelik top tarafından oluşturulan (a) aşınma izi görüntüsü ve (b) iz içerisinde siyah adacıklardan alınmış taramalı elektron mikroskop EDS analiz sonucu.

İleri geri aşınma deneyleri esnasında karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 ve çelik toplarda da aşınma meydana gelmektedir. Şekil 7.20 ve Şekil 7.21' de karşı malzemelerde meydana gelen aşınmaların optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Bu optik mikroskop görüntüleri (Şekil 7.20 ve Şekil 7.21) kullanılarak karşı malzemelerde ileri geri aşınma deneyleri sonrasında meydana gelen aşınma kayıpları kaplamaların içerdiği Hf elementi miktarına göre Şekil 7.22' de verilmiştir. Şekil 7.22' den görüleceği gibi hem Al_2O_3 hem de çelik toplardaki aşınmalar ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça azalmaktadır. ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin derinliği ve genişliği azaldığından karşı malzeme olarak kullanılan toplardaki

aşınmalar da kaplamalarda meydana gelen aşınmalar ile orantılı olarak gerçekleşmektedir. Bu durum ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça aşınmalar esnasında kaplama ile karşı malzeme olarak kullanılan toprak arasındaki temas alanındaki azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.



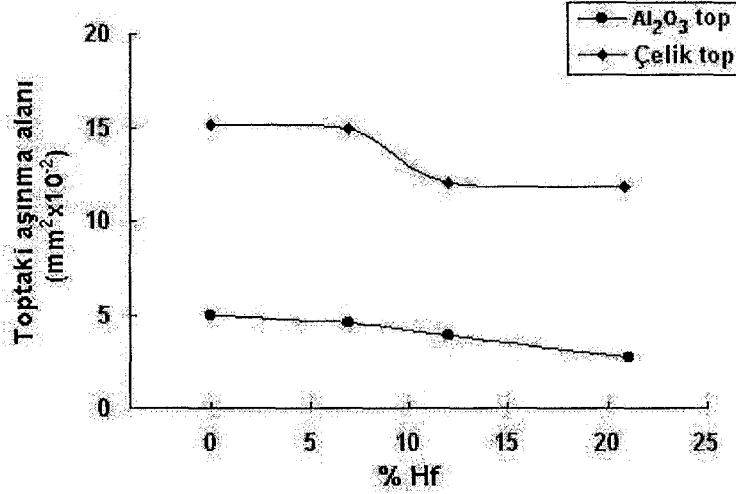
Şekil 7.20 (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların aşındırılmasında karşı malzeme olarak kullanılan Al₂O₃ toprakların optik mikroskop görüntüleri.



Şekil 7.21 (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların aşındırılmasında karşı malzeme olarak kullanılan çelik toprakların optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 7.22' den de görüleceği gibi ZrN kaplamaya sürten Al₂O₃ toptaki aşınma $5 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ olarak hesaplanırken, (Zr, %21 Hf)N kaplamaya sürten Al₂O₃ toptaki aşınma $2.7 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Yine ileri geri aşınma deneyi sonrasında ZrN kaplamaya sürten çelik toptaki aşınma $15 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ olarak hesaplanırken bu değer (Zr, %21 Hf)N kaplamaya sürten çelik top için $12 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda çelik topun sertliği Al₂O₃ topa göre daha düşük olduğundan Şekil 7.20 ve Şekil 7.21 de verilen optik mikroskop görüntülerinden de anlaşılacağı gibi çelik topraklar daha şiddetli bir aşınmaya maruz kalmaktadır. ZrN

kaplamalara sürten Al_2O_3 ve çelik toplar sırası ile %45 ve %20 oranlarında, (Zr, %21 Hf)N kaplamaya sürten Al_2O_3 ve çelik toplardan daha fazla aşınmaktadır.



Şekil 7.22 ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının karşı malzeme olarak kullanılan toplarda meydana gelen aşınma üzerine etkisi.

7.1.6.2. Kazımalı Aşınma Deneyleri

Kazımalı aşınma deneyleri, 1.5 N, 3 N ve 4.5 N normal yükler altında, frekans 10 Hz ve yer değiştirme mesafesi 0.1 mm olacak şekilde normal atmosferik şartlarda (20 ± 1 °C, 50 ± 5 % BN) 10 mm çapında ve yüzey pürüzlülükleri sırası ile 0.2 μm ve 0.1 μm olan Al_2O_3 ve çelik (AISI 52100) topların, toplam kayma mesafesi 2.4 m ve deney süresi 20 dakika olacak şekilde sürtünmesi ile gerçekleştirilmiştir.

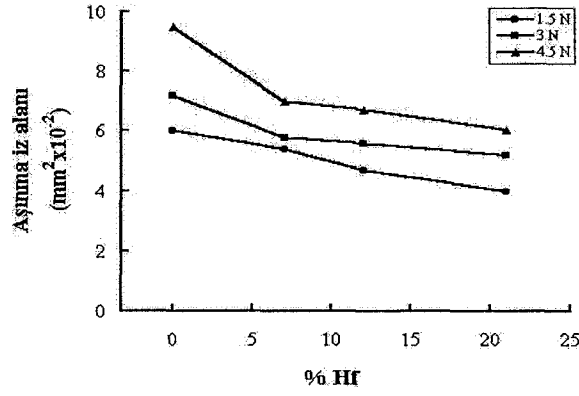
Al_2O_3 ve çelik toplarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri esnasında uygulanan 4.5 N aşınma yükünde ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalar için kaydedilen sürtünme katsayıları Ek H' da Şekil H' da verilmiştir. Kazımalı aşınma deneylerinin karşı malzeme olarak kullanılan hem Al_2O_3 hem de çelik topların kaplamalara sürtmesi durumunda aşınma deneyinin başlangıcında sürtünme katsayıları deney süresi ile doğrusal olarak artmakta ve belirli bir aşınma deney süresinden sonra sürtünme katsayıları sabit kalmaktadır. Şekil H' dan görüleceği gibi ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça kazımalı aşınma deneyleri esnasında elde edilen sürtünme katsayılarında belirgin bir değişim gözlenmemiş ve %21 Hf içeren ZrN kaplamanın sürtünme katsayısı yaklaşık olarak 0.8-0.9 olarak bulunmuştur.

Kazımalı aşınma deneyleri sonrasında, uygulanan kazımalı aşınma deney yüklerine bağlı olarak kaplama yüzeylerinde ve karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 ve çelik

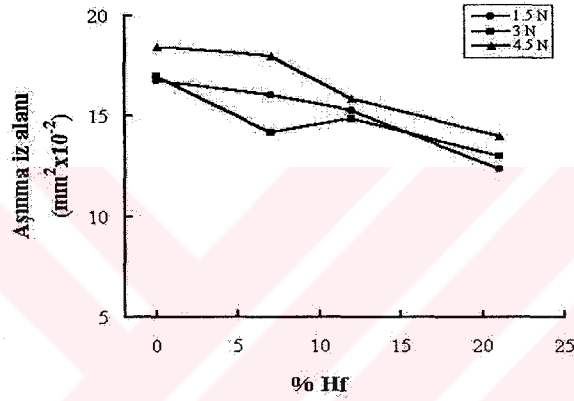
toplarda oluşan aşınma izleri optik mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Optik mikroskop incelemeleri esnasında elde edilen aşınma izlerinin optik görüntülerinden kazımalı aşınma deneyleri sonrasında malzeme çiftlerinin yüzeylerinde meydana gelen alansal aşınma kayıpları hesaplanmıştır. Kazımalı aşınma deneylerinde kullanılan 1.5 N ve 4.5 N aşınma yüklerinde hem Al_2O_3 topların hem de  elik topların ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalara sürtmesi sonucu kaplamaların yüzeylerinde oluşturdukları aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri Ek I' de şekil I.1 ve şekil I.2' de verilmiştir.

Al_2O_3 ve  elik toplar ile gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrasında kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma kayıpları şekil 7.23 ve şekil 7.24' de verilmiştir. şekil 7.23 ve şekil 7.24' den görüleceği gibi ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça, (Zr, Hf)N kaplamalarda aşınma kaybı azalmakta ve üretilen yeni kaplamaların aşınmaya karşı direnci artmaktadır. Al_2O_3 topların kullanıldığı kazımalı aşınma deneyleri esnasında uygulanan üç farklı yük göz önüne alındığında (şekil 7.23) (Zr, %21 Hf)N kaplama, ZrN kaplamaya göre yaklaşık olarak %35 oranında daha az aşınmaktadır.

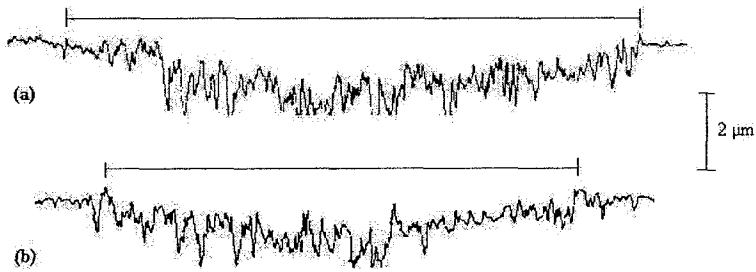
şekil 7.24' de verildiği üzere  elik toplarla yapılan kazımalı aşınma deneyleri sonucunda oluşan aşınma izlerinin genişliği Al_2O_3 top kullanılarak yapılan kazımalı aşınma deneylerinde oluşan iz genişliklerinden daha büyük olmaktadır (şekil 7.25 ve şekil 7.26). Optik mikroskop görüntüleri kullanılarak aşınma yönünde ve aşınma yönüne dik yöndeki iz genişlikleri belirlendikten sonra hesaplanan ortalama iz genişliği kullanılarak yapılan aşınma alan kaybı hesaplamaları sonucuna göre  elik toplarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneylerinde kaplamaların daha fazla aşındıkları görülmüştür. şekil 7.25 ve şekil 7.26' da kazımalı aşınma deneyinde kullanılan 4.5 N aşınma yükünde Al_2O_3 ve  elik topların ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalara sürtünmesi sonucunda kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin tam ortasından alınan iki boyutlu profil görüntüleri de optik mikroskop görüntüleri kullanılarak hesaplanan alansal kayıpları doğrulamaktadır.  elik topun sertliğinin, Al_2O_3 topa göre daha düşük olduğu için aşınma ilerledikçe temas alanının artmasından dolayı aşınma iz genişliğinin arttığı d ş n lmektedir.  elik topların kullanıldığı kazımalı aşınma deneyleri esnasında uygulanan üç farklı yük göz önüne alındığında (şekil 7.24) (Zr, %21 Hf)N kaplama, ZrN kaplamaya göre yaklaşık olarak % 25 oranında daha az aşınmaktadır.



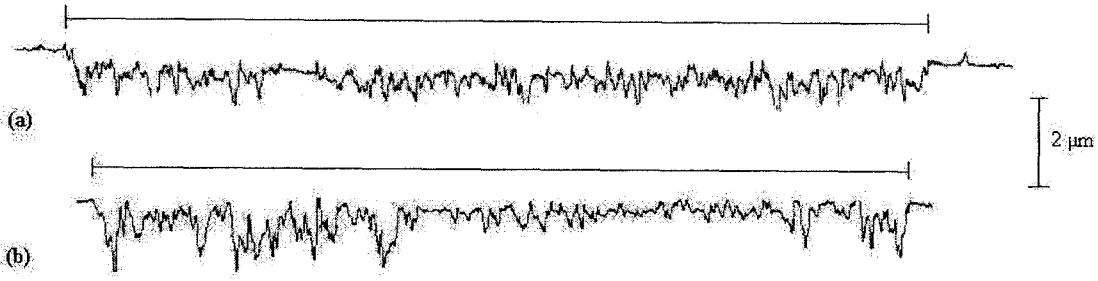
Şekil 7.23 Al_2O_3 top kullanılarak gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneylerinde ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının, (Zr, Hf)N kaplamaların aşınma davranışlarına etkisi.



Şekil 7.24 Çelik top kullanılarak gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneylerinde ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının, (Zr, Hf)N kaplamaların aşınma davranışlarına etkisi.

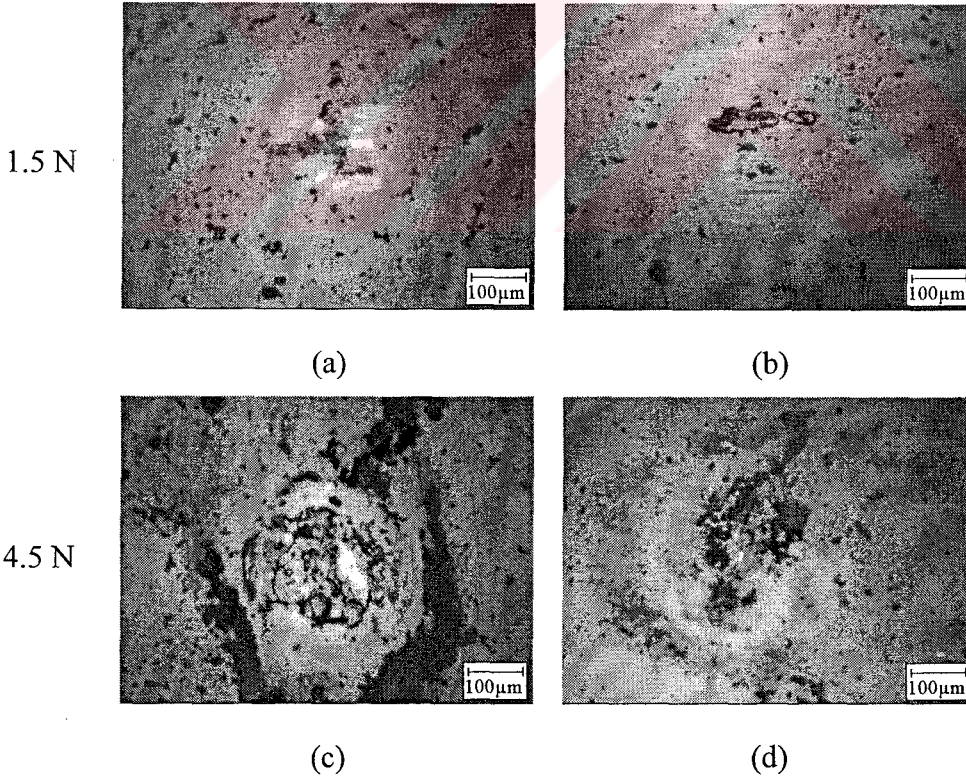


Şekil 7.25 Kazımalı aşınma deneyinde, 4.5 N aşınma yükünde Al_2O_3 topların (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeyinde oluşturdıkları aşınma izlerinin yüzey profilometresi ile belirlenmiş iki boyutlu görüntüsü.



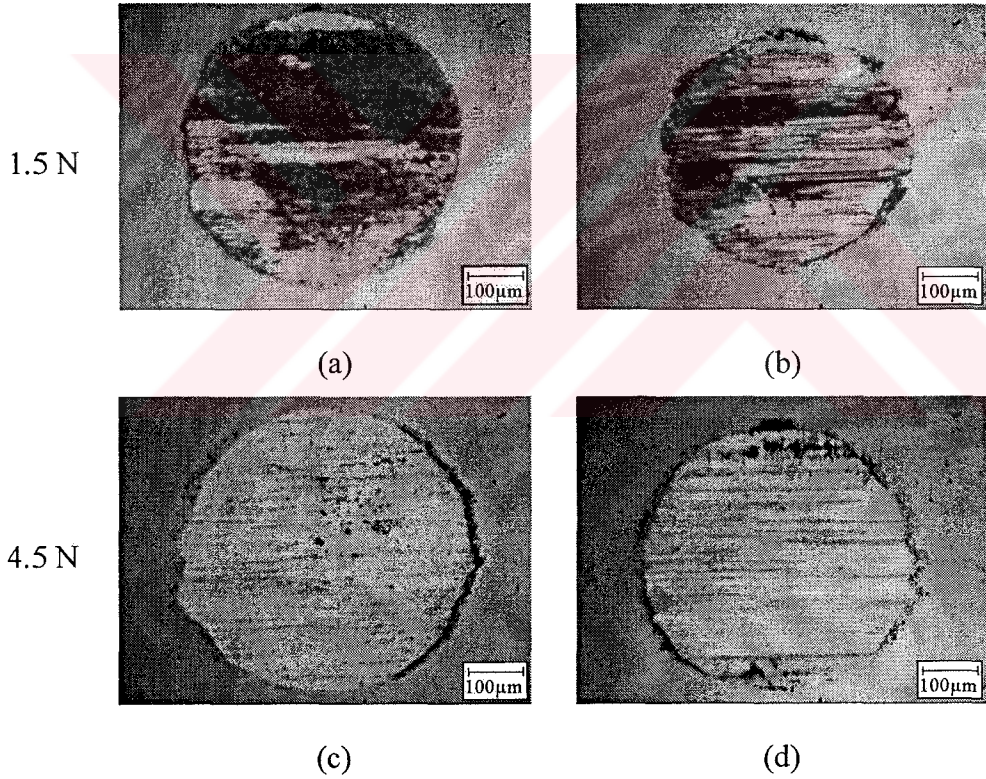
Şekil 7.26 Kazımalı aşınma deneyinde, 4.5 N aşınma yükünde çelik topların (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeylerinde oluşturdukları aşınma izlerinin yüzey profilometresi ile belirlenmiş iki boyutlu görüntüsü.

Kazımalı aşınma deneyleri esnasında karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 ve çelik toplarda da aşınma meydana gelmektedir. Şekil 7.27 ve Şekil 7.28’ de karşı malzemelerde meydana gelen aşınmaların optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Bu optik mikroskop görüntüleri (Şekil 7.27 ve Şekil 7.28) kullanılarak karşı malzemelerde kazımalı aşınma deneyleri sonrasında meydana gelen aşınma kayıpları kaplamaların içerdiği Hf elementi miktarına göre Şekil 7.29 ve Şekil 7.30’ da verilmiştir.



Şekil 7.27 Kazımalı aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 topların uygulanan aşınma yüküne bağlı olarak (a), (c) ZrN kaplamaya, (b), (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaya sürtünmesi ile Al_2O_3 toplarda meydana gelen aşınma izleri.

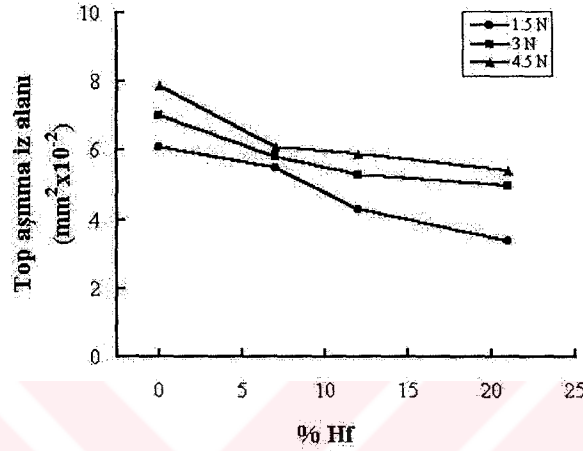
Şekil 7.27 ve Şekil 7.28’ den görüleceği gibi kazımalı aşınma deneylerinde kullanılan Al_2O_3 ve çelik toplarda artan aşınma normal yüküne bağlı olarak aşınmalarda artmaktadır. Yine aynı şekillerden görüleceği gibi kazımalı aşınma deneylerinde kullanılan çelik toplar, Al_2O_3 toplara göre daha fazla aşınmaktadır. Şekil 7.29 ve Şekil 7.30’ de verildiği üzere Al_2O_3 ve çelik toplardaki aşınmalar ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça azalmaktadır. ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin genişliği azaldığından karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 ve çelik toplardaki aşınmalarda kaplamalarda meydana gelen aşınmalar ile orantılı olarak gerçekleşmektedir. ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça aşınmalar esnasında kaplama ile karşı malzeme olarak kullanılan toplar arasındaki temas alanındaki azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.



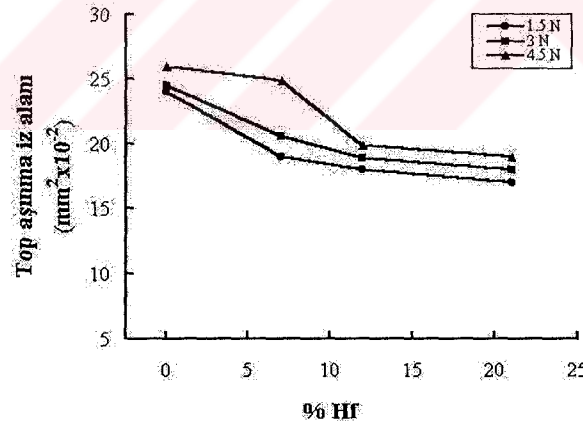
Şekil 7.28 Kazımalı aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan çelik topların uygulanan aşınma yüküne bağlı olarak (a), (c) ZrN kaplamaya, (b), (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaya sürtünmesi ile çelik toplarda meydana gelen aşınma izleri.

Kazımalı aşınma deneyleri sonrası uygulanan tüm yükler için Al_2O_3 ve çelik toplar tarafından ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların yüzeylerinde oluşturulan aşınma izleri taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Şekil 7.31’ de karşı malzeme olarak Al_2O_3 topun kullanıldığı ve aşınma yükü 1.5 N olan ZrN ve (Zr, %21 Hf)N

kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.31' dan görüleceği gibi kaplamalar kazımalı aşınma deneyinde 1.5 N yükte benzer morfolojiye sahip aşınma yüzeyi göstermektedir. ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalara Al_2O_3 topların sürtünmesi esnasında tabaka tabaka aşınırken oluşan aşınma ürünleri deformasyon sonucu kaplamanın aşınma yüzeyine sıvanarak adhezif aşınma davranışı göstermektedir.



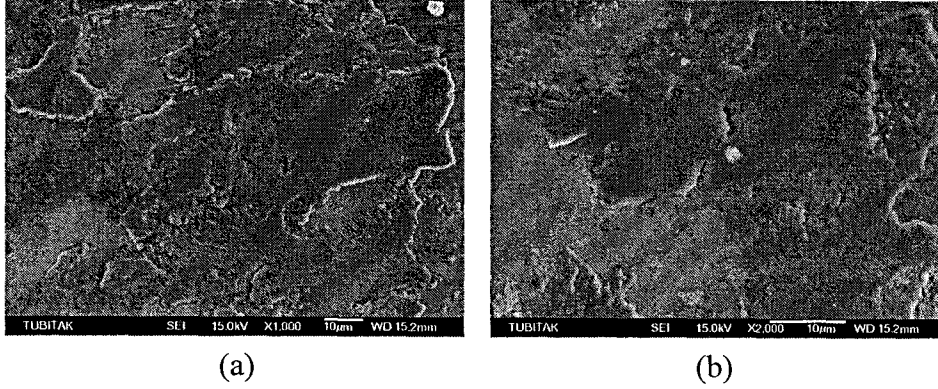
Şekil 7.29 ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 toplarda meydana gelen aşınma üzerine etkisi.



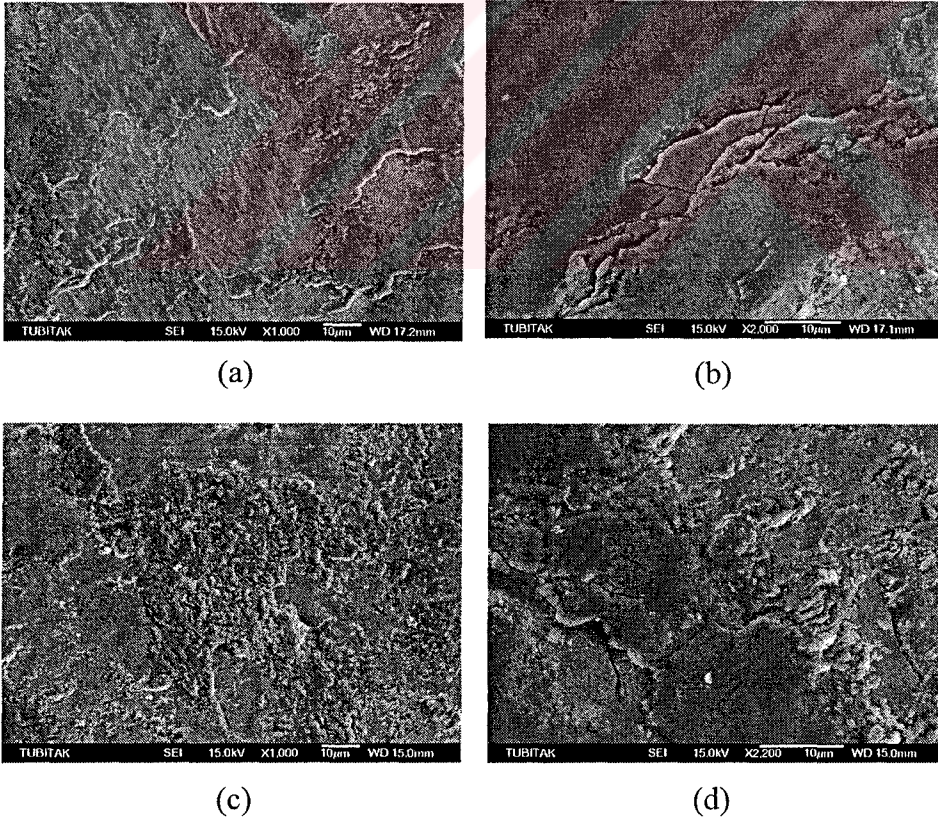
Şekil 7.30 ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının karşı malzeme olarak kullanılan çelik toplarda meydana gelen aşınma üzerine etkisi.

4.5 N normal yük ile gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrası oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri Şekil 7.32' de verilmiştir. Aşınma deney yükü arttıkça kaplama yüzeylerinde meydana gelen aşınmalar daha da şiddetlenmektedir. 1.5 N aşınma yükü uygulandığı durumda aşınma iz bölgesinin kenarlarında her hangi bir aşınma ürününe rastlanmazken 4.5N aşınma yükünde iz

kenarlarında aşınma ürünleri görülmüş ve aşınma izinin başlangıcında küçük çatlaklar belirlenmiştir. Şekil 7.32 a ve c' den görüleceği gibi kazımalı aşınma izinin kenar bölgelerinde plastik deformasyon meydana gelmekte ve aşınma esnasında malzeme çekilerek yüzeye yapışmaktadır. Aşınma izinin kenar bölgelerinde adhezif aşınma baskın olmakla birlikte abrazif aşınmada meydana gelmektedir.



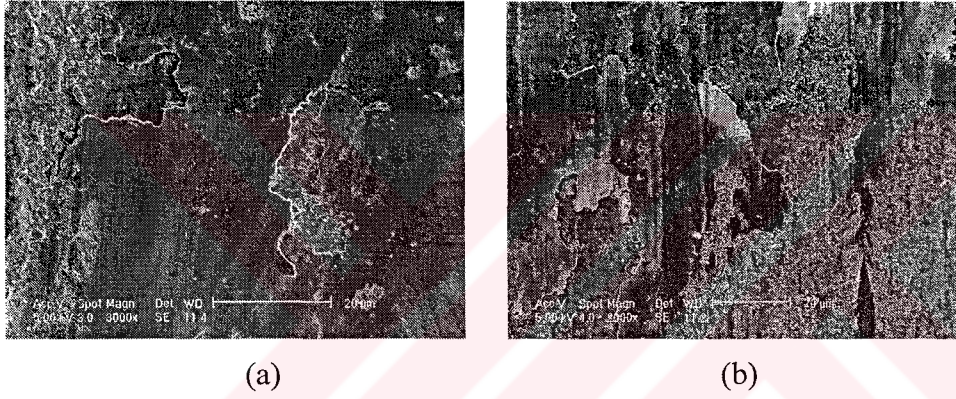
Şekil 7.31 1.5 N normal aşınma deney yükü ve Al_2O_3 toplarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrasında (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.



Şekil 7.32 4.5 N normal aşınma deney yükü ve Al_2O_3 toplarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrasında (a), (b) ZrN ve (c), (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.

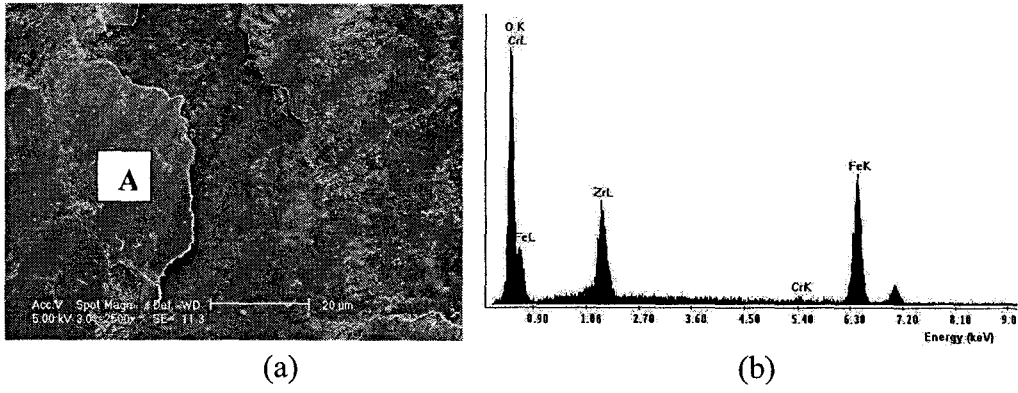
ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalarda oluşan kazımalı aşınma izlerinin merkezine doğru (Şekil 7.32 b ve d) çok daha şiddetli plastik deformasyon sonucu kaplamalar hasara uğramaktadır. Bilindiği üzere seramik kaplamaların plastik deformasyon davranışlarının çok sınırlı düzeylerde olmasından dolayı aşınma izinin merkezine yakın aşınma bölgelerde çok yoğun çatlaklar oluşmaktadır. Bu bölgelerde, temel aşınma mekanizması çatlak oluşumu olarak düşünülmektedir. Yapılan EDX analizlerinde aşınma izlerinde Al belirlenememiştir.

Şekil 7.33, Şekil 7.34 ve Şekil 7.35’ de aşınma yükü 1.5 N ve 4.5 N olan ve karşı malzeme olarak çelik topun kullanıldığı kazımalı aşınma deneyleri sonrasında ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri verilmiştir.

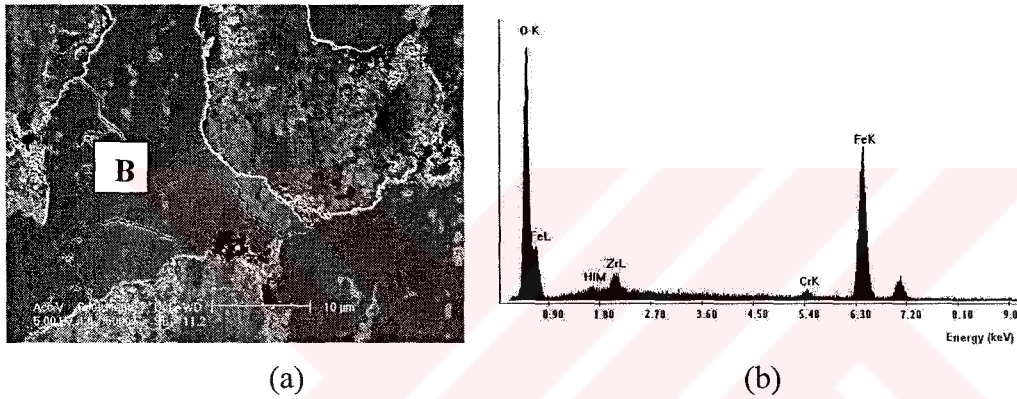


Şekil 7.33 1.5 N normal aşınma deney yükü ve çelik toplarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrasında (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.

Şekil 7.33, Şekil 7.34 ve Şekil 7.35’ de verilen taramalı elektron mikroskop incelemeleri sonuçlarına göre çelik toplar kullanılarak gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri esnasında karşı malzeme olarak kullanılan çelik toplardan kaplamaların aşınma yüzeylerine bölgesel olarak malzeme transferi olmakta ve aşınma ilerledikçe yüzeye transfer olan malzemenin deformasyonu ve oksidasyon işleminin gerçekleştiği düşünülmektedir. Aşınma yüzeylerinde oluşan bu oksit filmi (örneğin demir oksit) topun ileri geri hareketi esnasında kırılarak yüzeyden kalkmaktadır (Şekil 7.33 ve Şekil 7.34). Aşınma esnasında kaplama yüzeyinde oluşan oksit filminden tabaka şeklinde kırılarak ayrılan parçalar tribolojik sistemde üçüncü eleman olarak rol üstlendiği düşünülmektedir.



Şekil 7.34 4.5 N normal aşınma deney yükü ve çelik toplarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrasında (a) ZrN kaplamanın yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü ve (b) A bölgesinden alınmış EDX analiz sonucu.



Şekil 7.35 4.5 N normal aşınma deney yükü ve çelik toplarla gerçekleştirilen kazımalı aşınma deneyleri sonrasında (a) (Zr, %21 Hf)N kaplamanın yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü ve (b) B bölgesinden alınmış EDX analiz sonucu.

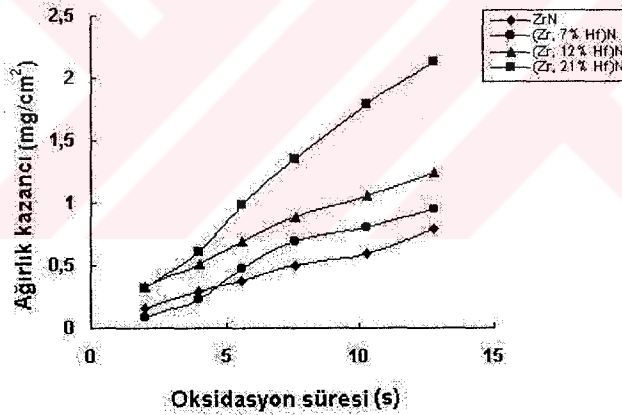
7.2. Termal Oksidasyonun Etkisi

7.2.1. Termal Oksidasyona Tabi Tutulmuş Kaplamaların Karakterizasyonu

400 °C' de toplam 12 saat oksidasyon işlemine tabi tutulan kaplamalar her iki saat te bir düzenli olarak fırından alınarak ağırlık değişimleri ± 0.1 mg hassasiyetinde ölçüm yapan elektronik terazide tartılmıştır. İncelenen kaplamalarda sabit sıcaklıkta ikişer saatlik zaman aralıklarında meydana gelen ağırlık değişimleri Şekil 7.36' de verilmiştir. Şekil 7.36' dan da görüleceği gibi incelenen tüm kaplamalar için oksidasyon süresi arttıkça ağırlık kazancıda değişik oranlarda artmaktadır. Yine Şekil 7.36' da verildiği üzere aynı oksidasyon süreleri için ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça kaplamanın ağırlık kazancı artmaktadır. 400 °C' de 12 saat yapılan oksidasyon işlemi sonucunda en fazla ağırlık kazancı (Zr, %21 Hf)N

kaplamada olurken en az ağırlık kazancı ZrN kaplamada olmuştur. Literatürde benzer bir çalışma Milosev ve arkadaşları tarafından üçlü (Ti, Zr)N kaplamalarda gerçekleştirilmiştir [124,125]. Oksidasyon işlemleri esnasında gerçekleştirilen ağırlık kazancı ölçümlerine dayanılarak yapılan bu çalışmada (Ti, Zr)N üçlü kaplamanın oksidasyon direncinin ikili TiN ve ZrN kaplamalardan daha kötü olduğunu ortaya koymuşlardır. Diğer bir ifade ile yapılan oksidasyon işlemi sonucunda (Ti, Zr)N kaplamada meydana gelen ağırlık kazancının hem TiN hem de ZrN kaplamada oluşan ağırlık kazancından daha fazla olduğunu ve bunun nedeni olarakta üçlü (Ti, Zr)N kaplamanın oksidasyon aktivasyon enerjisinin ikili bileşenlerinden çok daha düşük olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

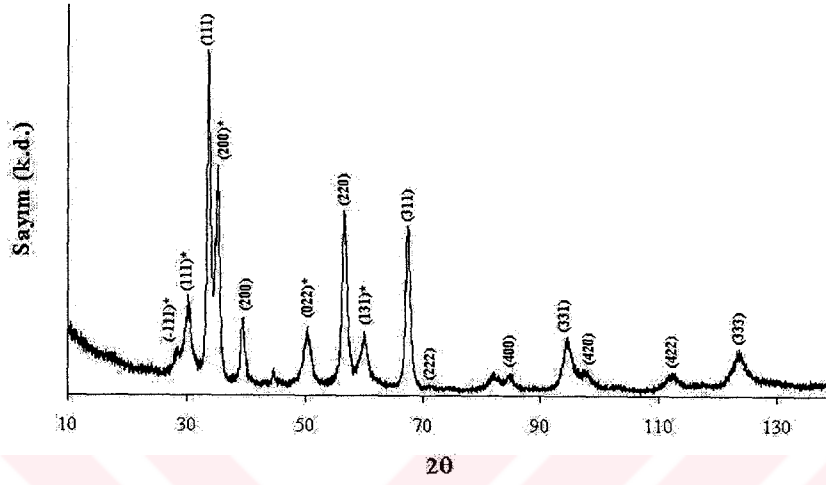
ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalarda Şekil 7.36' da verildiği gibi yapılan 400 °C' de ikişer saat aralıklarla toplam 12 saat yapılan oksidasyon işlemleri esnasında ağırlık kazancı meydana gelmesine rağmen bu aralıklarda gerçekleştirilen ölçümler sonucunda yüzey pürüzlülüğünde artma veya azalma yönünde dikkate değer bir değişim belirlenmemiştir.



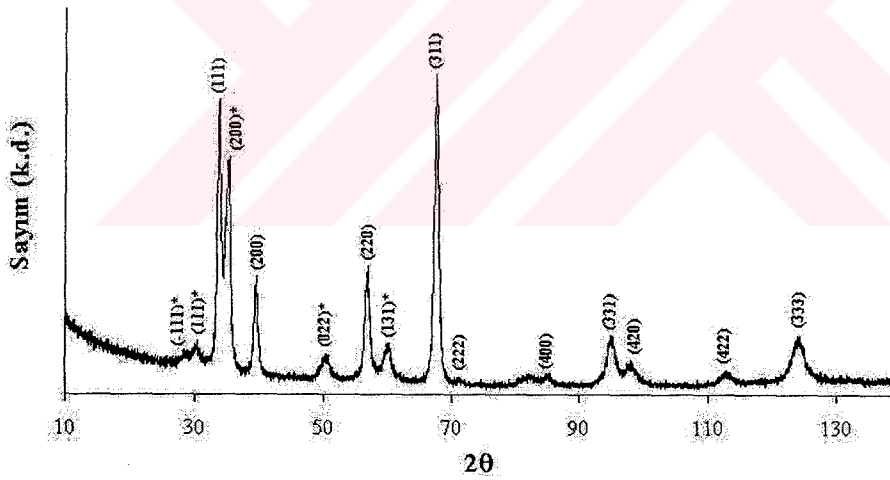
Şekil 7.36 400 °C' de termal oksidasyon süresine bağlı olarak ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamalarda meydana gelen ağırlık kazancı.

Şekil 7.37' den de görüleceği gibi 400 °C' de 12 saat süre oksidasyona tabi tutulan kaplamalarda yapılan küçük geliş açılı ($\alpha = 1^\circ$) X-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda incelenen kaplamalarda orjinal piklerin yanısıra ZrO_2 piklerinin de olduğu JCPDS paternleri ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. (Zr, %21 Hf)N kaplamanın X-ışınları difraksiyon paterni incelendiğinde ZrO_2 piklerinin yanısıra HfO_2 pikleri net olarak belirlenmemiştir. Literatürde ZrO_2 ile HfO_2 yapılarının benzer yapılar olduğu belirtildiğinden dolayı X-ışınları difraksiyon paternindeki piklerin bir birleri ile

çakıştığı düşünülmektedir. Ayrıca 400 °C’ de 12 saat süre sonunda oluşan ZrO_2 ’ nin kristal yapısında monoklinik olduğu belirlenmiştir. 400 °C’ de 12 saat süre oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeylerinde gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu EDS sonuçları Şekil 7.38 ve Şekil 7.39’ da verilmiştir.



(a)

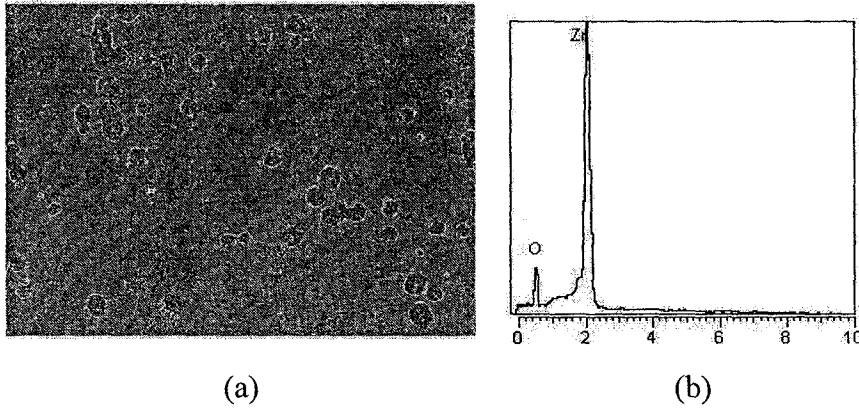


(b)

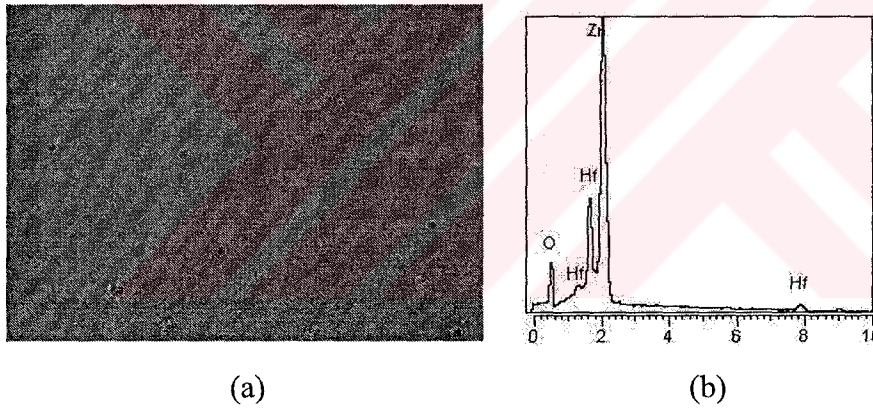
Şekil 7.37 400 °C’ de 12 saat termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuş (a) ZrN, (b) (Zr, %21Hf)N kaplamaların XRD paternleri (* işareti oksit piklerini belirtmektedir).

EDS analiz sonuçlarından da görüleceği gibi 400 °C’ de toplam 12 saat yapılan oksidasyon işlemi sonucunda kaplamanın yüzeyi tamamen oksidasyona uğramaktadır. Şekil 7.38’ de görüldüğü gibi oksit tabakası ZrO_2 tarafından oluşturulurken Şekil 7.39’ da ise oluşan oksit tabakası ZrO_2 ve HfO_2 karışımından meydana gelmektedir. Literatürde bazı araştırmacılar ZrN kaplamaların oksidasyon

mekanizmasını oksijen atomlarının kaplama yüzeyinden içeriye doğru difüzyonu sonucu azot atomlarının yerini alarak Zr ile yüzeyde oksit tabakası oluşturacak şekilde bağlanması ile açıklamaktadırlar[126-128]. Bu çalışmada da (Zr, Hf)N kaplamaların benzer bir yolla oksidasyona uğradığı düşünülmektedir.



Şekil 7.38 400 °C’ de 12 saat termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuş (a) ZrN kaplamanın yüzey görüntüsü, (b) yüzey kompozisyonlarını belirlemek için yapılan EDS analiz sonucu.

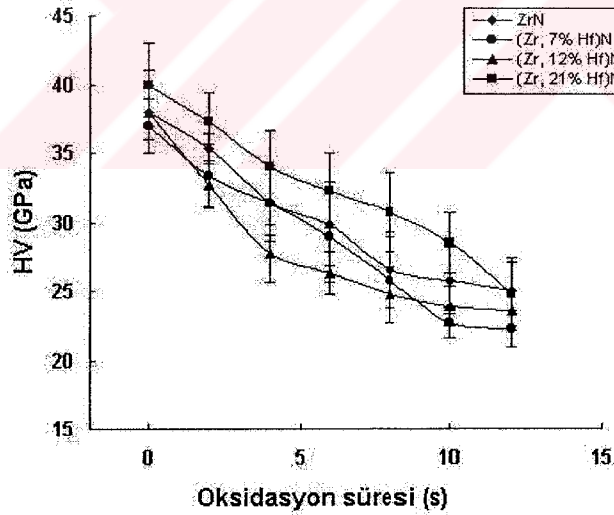


Şekil 7.39 400 °C’ de 12 saat termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuş (a) (Zr, %21 Hf)N kaplamanın yüzey görüntüsü, (b) kaplamanın yüzey kompozisyonlarını belirlemek için yapılan EDS analiz sonucu.

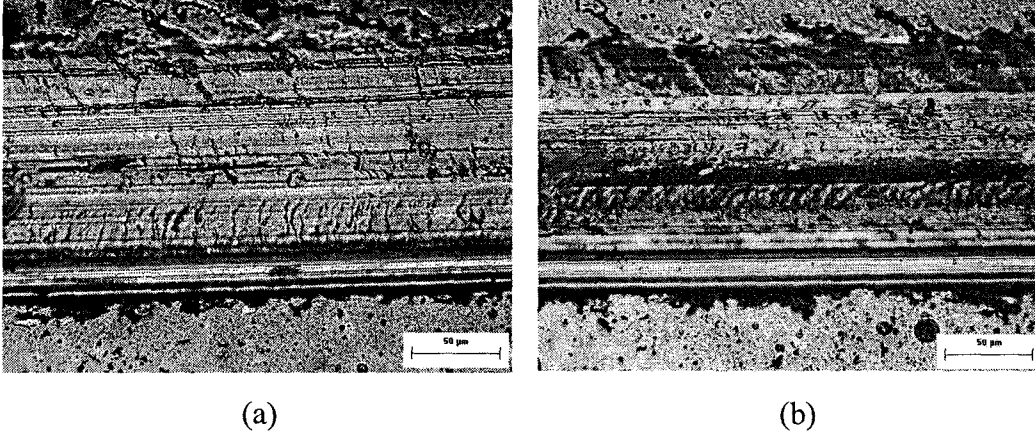
Oksidasyon işlemlerine tabi tutulmuş kaplamalarda oksidasyon sürelerine bağlı olarak (2 saat aralıklarla) sertlik ölçümleri yapılmıştır. Sertlik ölçümleri derinlik hassasiyetli ultramikrosertlik cihazında 25 mN indentasyon normal yükü uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.40’ da 400 °C’ de oksidasyon süresine bağlı olarak kaplamalarda ölçülen Vickers sertlik değerleri verilmiştir. Şekil 7.40’ dan da görüleceği gibi oksidasyon süresi arttıkça kaplamalarda ölçülen sertlik değerleri düşmektedir. Oksidasyon işleminin gerçekleştirildiği kısa sürelerde kaplamaların sertliğinde hafif düşmeler gözlenmiştir. Bu sonuçta incelenen kaplamaların bu

sıcaklık ve sürelerde oksidasyona uğradığını belirtmektedir. Artan oksidasyon sürelerinde ise kaplamaların sertliklerde belirgin düşüşler olurken, toplam 12 saatlik oksidasyon işlemi sonucunda incelenen bütün kaplamaların sertliklerinde çok ani düşüşler görülmüştür. Bölüm 2’ de detaylı olarak anlatıldığı gibi genel olarak oksitler, nitrürlerden çok daha düşük sertlik değerlerine sahip olduklarından dolayı incelenen kaplamalarda artan oksidasyon süresine bağlı olarak meydana gelen sertlik düşüşleri oluşan oksit tabakasının gelişiminin bir sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Toplam 12 saat oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların yüzeylerinde gerçekleştirilen çizik deneylerinin sonuçları Şekil 7.41’ de verilmiştir. Şekil 7.41’ den görüleceği gibi oksidasyon işlemi sonucunda kaplamalarda meydana gelen yumuşama kaplamaların çatlamaya karşı dirençlerini artırmakta ve orijinal kaplamalarda oluşan çizik çatlak paternlerine benzer bir çatlak paterni oluşmamaktadır. Sadece çizik izi içerisinde çok ince radyal çatlaklar oluştuğu görülmüştür. Oksidasyona tabi tutulmuş kaplamalar için kritik çatlak yük değerinin maksimum çizme normal yükü olan 100 N’un üzerinde olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 7.40 400 °C’ de termal oksidasyon süresine bağlı olarak ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların sertliklerindeki değişim.



Şekil 7.41 (a) ZrN, (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamalara ait çizik izlerinde oluşan çatlak paternlerine ait optik mikroskop görüntüleri (Çizme yükü ≥ 70 N).

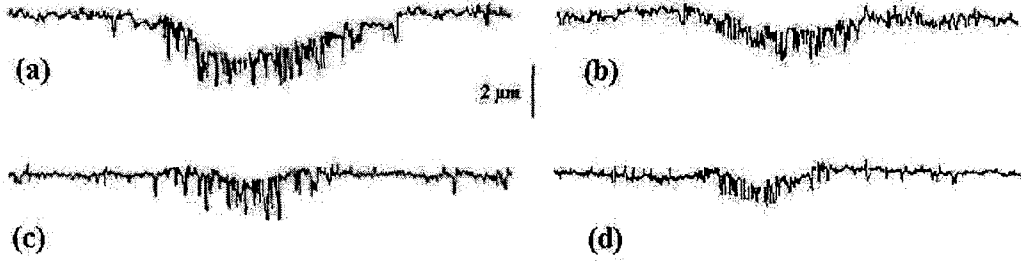
7.2.2. Termal Oksidasyona Tabi Tutulmuş Kaplamaların İleri Geri Aşınma Deneyleri

400 °C’ de ikişer saat aralıklarla toplam 12 saat normal atmosferde fırında oksidasyona tabi tutulan kaplamalar, normal atmosferik şartlarda (20 ± 1 °C, 50 ± 5 % BN) numune üzerinde 0.02 m/sn kayma hızına ve 12.5 mm kayma mesafesine sahip 10 mm çapında ve yüzey pürüzlülüğü 0.2 µm olan Al_2O_3 topların 1.5 N normal yük altında, toplam kayma mesafesi 62.5 m, deney süresi ise 45 dakika olacak şekilde sürtünmesi ile gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneyleri yapılmıştır.

400 °C’ de ikişer saat süre ile oksidasyona tabi tutulan numunelerin ileri geri aşınma deneyleri esnasında kaydedilen sürtünme katsayıları, artan oksidasyon süresine bağlı olarak düşme göstermiştir. 12 saatlik oksidasyon işlemine tabi tutulmuş tüm kaplamaların sürtünme katsayıları yaklaşık olarak 0.5-0.6 arasındaki değerlere kadar inmiştir. Oksidasyon işlemleri sonucunda elde edilen sürtünme katsayıları dikkate alınacak olursa ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının kaplamaların sürtünme katsayılarına etkisinin olmadığı görülmemekte ve burada sürtünme katsayısındaki düşüşün nedeni kaplamaların yüzeyinde oluşan oksit tabakasından kaynaklanmaktadır. 12 saatlik termal oksidasyona tabi tutulan ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların ileri geri aşınma deneyleri esnasında kaydedilen sürtünme katsayıları Ek J’ de Şekil J.1’ de verilmiştir.

400 °C ikişer saat aralıklarla yapılan oksidasyon işlemleri sonucunda kaplamalara uygulanan ileri geri aşınma deneyleri sonucunda kaplamaların yüzeylerinde oluşan

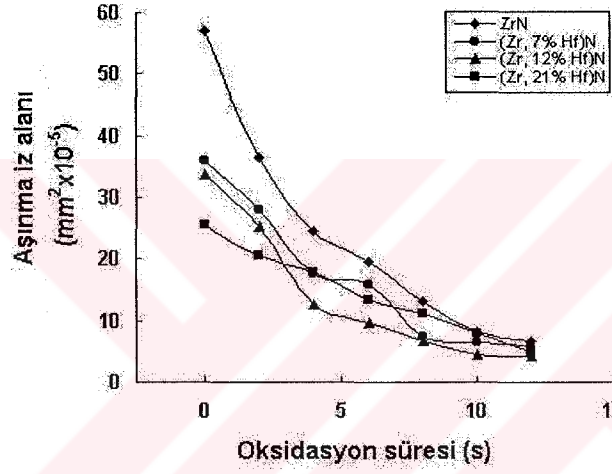
aşınma izleri optik yüzey profilometresi ile belirlenmiştir. Şekil 7.42’ de ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların orjinal halde ve 12 saat oksidasyon işlemine tabi tutulduktan sonra gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneyleri sonucunda kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin iki boyutlu yüzey profili verilmiştir.



Şekil 7.42 Orjinal (a) ZrN, (b) (Zr; %21 Hf)N kaplamalarda ve 400 °C’ de 12 saat termal oksidasyona tabi tutulmuş (c) ZrN, (d) (Zr; %21 Hf)N kaplamaların Al_2O_3 topraklar ile gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneyleri sonrasında kaplama yüzeylerinde ölçülmüş iki boyutlu aşınma iz profilleri.

Şekil 7.42’ den de görüleceği gibi ileri geri aşınma deneyleri sonrası kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin genişliği ve derinliği artan oksidasyon süresine bağlı olarak sürekli olarak azalmaktadır. Bu durum nedeni olarak, yüzeyde oluşan oksit tabakasının alttaki nitrür kaplamadan daha yumuşak olmasından dolayı sürtünmeyi azaltıcı bir etki göstermesi ve aynı zamanda bir yağlayıcı tabaka gibi davranarak karşı malzeme ile temas bölgesindeki kayma gerilmelerini azaltıcı rol oynamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 7.42’ de verilen aşınma iz profilleri aynı zamanda kaplamalarda oluşan aşınma izlerine ait alan hesaplamalarında kullanılmıştır. Bu profillerin kullanılması ile hesaplanan aşınma iz alanları Şekil 7.43’ de uygulanan oksidasyon süresine bağlı olarak verilmiştir. Şekil 7.43’ den de görüleceği gibi artan oksidasyon süresine bağlı olarak incelenen tüm kaplamaların yüzeylerinde ileri geri aşınma deneyleri sonrası oluşan aşınma izi alanları doğrusal olarak azalmaktadır. Kaplamalara uygulanan 12 saatlik oksidasyon işleminden sonra gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneyleri sonrasında hesaplanan aşınma iz alanları yaklaşık olarak tüm kaplamalar için aynı düzeylerde dir. ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların aşınma izi alanları arasındaki fark çok küçüktür. Bölüm 7.1.6’ da verildiği üzere oksidasyon işlemi uygulanmamış şartlarda ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların aşınmaya karşı dirençlerini önemli oranlarda arttırmasına rağmen Şekil 7.43’ den de görüleceği gibi

400 °C’ de değişik sürelerde yapılan oksidasyon işlemleri sonucunda ZrN kaplamaya değişik oranlarda ilave edilen Hf elementinin etkisi çok belirgin değildir. Bu çalışmada daha çok üretilen kaplamaların aşınma davranışı kaplamaların yüzeyinde oluşan oksit tabakası tarafından belirlenmektedir. Değişik oranlarda Hf elementi içeren (Zr, Hf)N kaplamalara uygulanan oksidasyon işlemleri sonucunda kaplamaların yüzeyinde oluşan oksit tabakası, kaplamaların aşınmaya karşı gösterdikleri direnci önemli oranlarda arttırmaktadır. 400 °C’ de 12 saat oksidasyona tabi tutulmuş ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalar, oksidasyon işlemine tabi tutulmamış ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalara göre sırası ile 7 ve 4 kat daha fazla aşınmaya karşı direnç göstermektedir (Şekil 7.43).

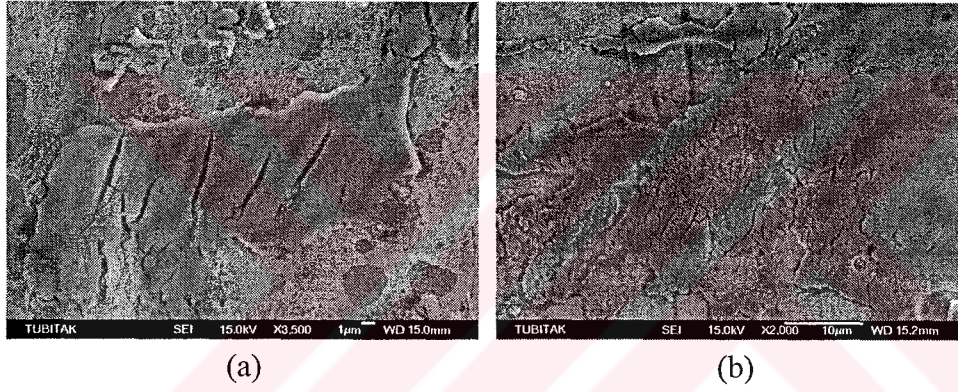


Şekil 7.43 400 °C’ de termal oksidasyon süresine bağlı olarak kaplamalarda oluşan aşınma iz alanı değişimi.

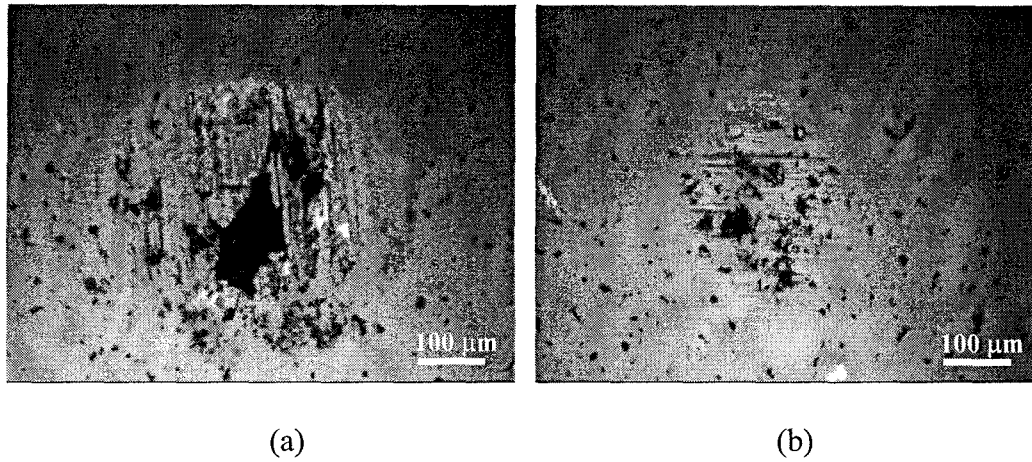
400 °C’ de 12 saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların Al₂O₃ topraklar kullanılarak gerçekleştirilen ileri geri aşınma deneylerinden sonra kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izleri taramalı elektron mikroskopu kullanılarak incelenmiştir. Şekil 7.44’ de gösterildiği gibi taramalı elektron mikroskop incelemeleri sonucunda kaplamalarda aşınmanın, kaplamaların yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının deformasyonu ve bölgesel olarak kırılması ile gerçekleştiği düşünölmektedir. 12 saat oksidasyon işlemi görmüş bu kaplamaların aşınma izlerinde gerçekleştirilen EDS analizlerinin sonuçlarına göre her iki kaplamada oluşan aşınma izlerinde Al belirlenmiştir. Bu partiküllerin karşılıklı kazımalı aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al₂O₃ toplardan koptuğu düşünölmektedir. Aynı zamanda bu partiküller aşınma esnasında

abrazif etkiler oluşturmakta ve tribolojik sistemde üçüncü elemen olarak rol oynamaktadır.

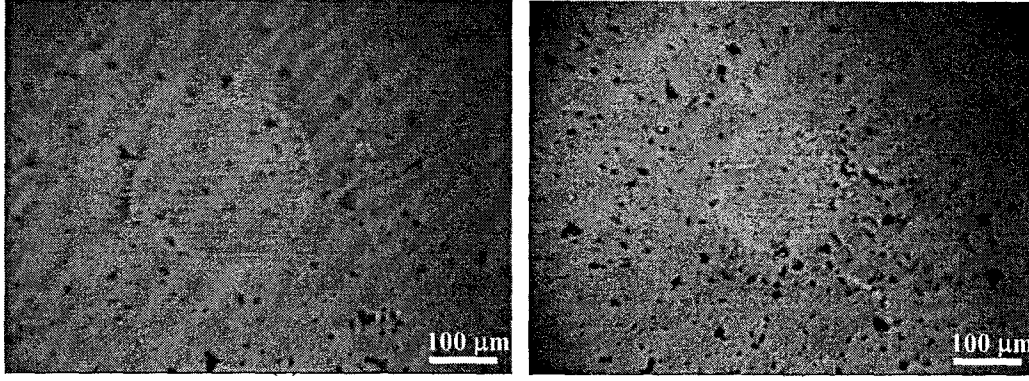
İleri geri aşınma deneylerinde, değişik sürelerde oksidasyona uğramış kaplamaları aşındırmak için karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 toplarda da aşınma meydana gelmektedir. Şekil 7.45 ve Şekil 7.46' de sırası ile oksidasyon işlemi görmemiş ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalara ve 12 saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalara sürten Al_2O_3 topların optik mikroskop resimleri verilmiştir. Şekil 7.45' den görüleceği gibi ve Bölüm 7.1.6' da ifade edildiği üzere oksidasyon işlemi görmemiş ZrN kaplamada karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 top, (Zr, %21 Hf)N kaplamada kullanılan Al_2O_3 topa göre daha fazla aşınmakta ve aynı zamanda sürtükleri kaplamadan topların yüzeylerine malzeme transferi olmaktadır (koyu bölgeler).



Şekil 7.44 400 °C'de 12 saat termal oksidasyona uğramış (a) ZrN, (b)(Zr, %21 Hf)N kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.



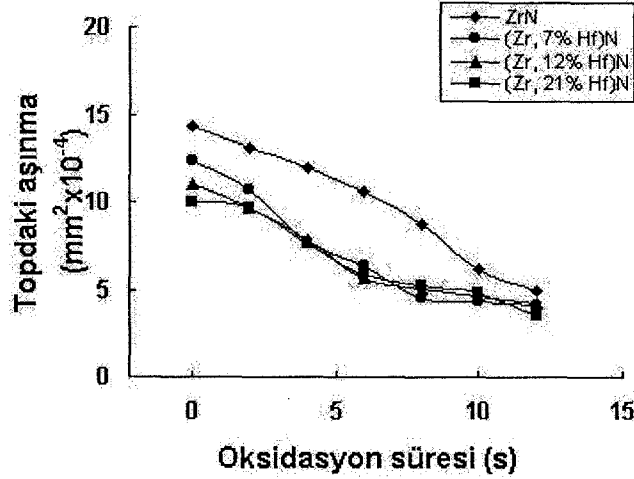
Şekil 7.45 Oksidasyonsuz (a) ZrN ve (b) (Zr, Hf)N kaplamaların ileri geri aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 toplardaki aşınma.



Şekil 7.46 400 °C’de 12 saat termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuş (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların ileri geri aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 toplardaki aşınma.

400 °C’ de 12 saat oksidasyona uğramış ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaları aşındırmak için kullanılan Al_2O_3 toplarda ki aşınma yaklaşık olarak aynı düzeylerdedir (Şekil 7.46). İncelenen kaplamalara uygulanan oksidasyon işlemleri karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 toplardaki aşınmayı azaltmaktadır. Şekil 7.46’ dan da görüleceği gibi oksidasyon işlemi görmüş numunelerde karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 topların temas yüzeylerinde oluşan aşınma morfolojisi, oksidasyonsuz kaplamalarda kullanılan Al_2O_3 toplardakine göre daha düzgündür ve topların yüzeylerine her hangi bir malzeme transferi olmamaktadır. İkişer saat aralıklarla toplam 12 saat süre ile oksitlenmiş ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaları, ileri geri aşınma deneylerinde aşındırmak için kullanılan Al_2O_3 topların optik mikroskop görüntüleri Ek-J’ da Şekil J.2’ de verilmiştir.

Karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 toplardaki aşınma kayıpları oksidasyon süresine bağlı olarak Şekil 7.47’ de verilmiştir. Şekil 7.47’ den de görüleceği gibi oksidasyon süresi arttıkça Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izi alanıda azalmaktadır.



Şekil 7.47 Termal oksidasyon süresinin ileri geri aşınma deneylerinde kullanılan Al_2O_3 toplardaki aşınmaya etkisi.

7.3. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu tez kapsamında ZrN, (Zr, %7 Hf)N, (Zr, %12 Hf)N ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalar üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar iki ana başlık altında değerlendirilmiştir.

Hf ilavesinin etkisi

XRD çalışmaları (Şekil 7.1) incelenen kaplamaların tamamının NaCl tip kübik yapılı olduğunu ve incelenen kompozisyon aralığında ZrN'e ilave edilen Hf'un, ZrN içinde tamamen çözünerek katı eriyik oluşturduğunu ortaya çıkarmıştır. Hf elementinin atomik yarıçapı Zr elementinin atomik yarıçapından daha küçük olduğundan, ilave edilen Hf miktarına bağlı olarak kaplamaların latis sabitlerinde bir azalma görülmüştür (Tablo 7.7). Diğer taraftan kaplamaların tamamı kolonsal büyüme morfolojisine sahip olup, ZrN kaplamaya üçüncü bileşen olarak giren Hf atomları empürite atomları gibi davranarak daha yoğun heterojen çekirdeklenme bölgelerinin oluşumuna yol açmakta ve orjinal ZrN kolonsal yapısı bozularak, (Zr, Hf)N kaplamaların daha ince ve daha yoğun kolonsal yapıda büyümesine neden olmaktadır (Şekil 7.2). Bununla birlikte, Hf ilavesi kaplamaların kolonsal morfolojisinde incelmeye neden olmasına rağmen yüzey pürüzlülüklerinde önemli bir değişime neden olmamaktadır. Zr ve Hf elementinin atomik yarıçapları arasındaki farkın çok küçük olmasından dolayı katı eriyik sertleşme mekanizması çok önemli bir sertlik artışına neden olmamıştır (Tablo 7.10). Kaplamalarda farklı yöntemler kullanılarak

gerçekleştirilen kalıntı gerilme analiz çalışmaları sonuçlarına göre, ZrN kaplamalara ilave edilen Hf miktarı arttıkça, kaplamalarda oluşan basma tipindeki kalıntı gerilmelerin büyüklüğü değişmemektedir (Tablo 7.3 ve Tablo 7.8).

Kaplamalarda gerçekleştirilen yapışma testleri (Rockwell C ve çizik) üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların daha iyi yapışma özelliği ve aynı zamanda çatlak oluşumuna karşı ZrN kaplamaya göre daha yüksek direnç gösterdiklerini ortaya çıkarmıştır (Tablo 7.11).

İncelenen kaplamalarda Al_2O_3 ve çelik toplar kullanılarak gerçekleştirilen ileri geri ve kazımalı aşınma deney sonuçlarına göre ZrN kaplamaya ilave edilen Hf miktarı arttıkça üretilen yeni kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma alanları azalmakta ve aşınmaya karşı dirençleri artmaktadır (Şekil 7.15, Şekil 7.23 ve Şekil 7.24). Bu sonuç Hf içeren kaplamaların daha yoğun yapıya sahip olmaları ve daha iyi yapışma özellikleri göstermelerinden kaynaklanmaktadır.

Termal oksidasyonun etkisi

İncelenen kaplamaların $400^{\circ}C$ 'deki termal oksidasyon işlemleri esnasında gerçekleştirilen ağırlık kazancı ölçümlerine göre (Zr, Hf)N kaplamaların, ZrN kaplamaya göre oksidasyona karşı daha duyarlı olduğu ve (Zr, Hf)N kaplamalardaki Hf içeriği arttıkça, ağırlık kazancının da doğrusal olarak arttığı belirlenmiştir (Şekil 7.36). X-ışınları difraksiyon çalışmaları sonucunda oksidasyona tabi tutulan kaplamaların yüzeylerinde monoklinik ZrO_2 tabakasının oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 7.37). (Zr, Hf)N kaplamaların yüzeylerinde oluşan HfO_2 piklerinin tam olarak belirlenememesi, benzeş yapıda olan ZrO_2 'in pikleriyle çakışmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle oksidasyon işlemi sonucunda ZrN kaplamanın yüzeyinde sadece ZrO_2 tabakası oluşurken (Zr, Hf)N kaplamaların yüzeylerinde ise ZrO_2 ve HfO_2 karışımı bir oksit tabakası oluşmakta ve oksidasyon işlemi sonucunda en fazla ağırlık kazancı %21 Hf içeren kaplamada olurken en az ağırlık kazancı ZrN kaplamada olmaktadır. Oksidasyon işlemleri sonucunda kaplamalarda ağırlık kazancı meydana gelirken yapılan kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri sonucunda kaplamaların kalınlık ve yüzey pürüzlülüklerinde orjinal kaplamalara göre dikkate değer bir değişim görülmemiştir.

Oksidasyon işlemine tabi tutulmuş kaplamalarda gerçekleştirilen sertlik ölçümleri sonuçlarına göre oksidasyon süresi arttıkça yüzeyde oluşan oksit tabakasının

gelişimine bağlı olarak kaplamaların sertlikleri sürekli olarak düşmüş ve toplam 12 saat oksidasyon işlemi sonucunda kaplamaların sertliği orjinal hallerine göre yaklaşık olarak %50 azalmıştır (Şekil 7.40). Genel olarak bu durum, oksitlerin, nitrürlerden çok daha düşük sertlik değerlerine sahip olduklarından dolayı oksidasyon süresine bağlı olarak meydana gelen sertlik düşüşleri oluşan oksit tabakasının gelişiminin ve kalınlaşmasının bir sonucudur. Toplam 12 saat oksidasyon işlemine tabi tutulmuş kaplamalarda gerçekleştirilen çizik testleri sonucunda kaplamaların yüzeylerinde oluşan çizik izlerinde orjinal kaplamalara göre benzer bir çatlak morfolojisi oluşmamaktadır (Şekil 7.41). Oksidasyon işlemi sonucunda kaplamalarda meydana gelen yumuşama, kaplamaların çatlamaya karşı dirençlerinin artmasına neden olmaktadır.

Oksidasyon işlemlerine tabi tutulmuş kaplamalarda gerçekleştirilen ileri geri aşınma deney sonuçlarına göre yüzeyde oluşan oksit tabakası, bir yağlayıcı tabaka gibi davranarak sürtünmeyi azaltıcı bir etki göstermekte ve aynı zamanda temas alanını ve sürtünme kuvvetini azaltıcı rol oynamaktadır. Bu nedenle oksidasyon süresi arttıkça kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma iz alanları sürekli olarak azalmakta ve bunun yanı sıra orjinal kaplamalarda görülen Hf'nin faydalı etkiside azalmaktadır (Şekil 7.43). Toplam 12 saatlik oksidasyon işlemi sonucunda ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalar orjinal durumlarına göre sırası ile 7 ve 4 kat daha fazla aşınmaya karşı direnç göstermektedir.

8. GENEL SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular ve literatüre yapılan orjinal katkılar aşağıda sıralanmıştır.

1. (Zr, Hf)N kaplamalara yapılan X-ışınları difraksiyon analizleri sonucunda, elde edilen difraksiyon paternlerindeki piklerin çözümülenmesi sonucunda incelenen tüm (Zr, Hf)N kaplama kompozisyonları için X-ışınları difraksiyon piklerinin yalnızca ZrN' e ait olduğu belirlenmiştir. ZrN ve HfN ikili sistemleri, maksimum ag. %21 Hf elementi içeren üçlü (Zr, Hf)N kaplama sisteminde bir biri içerisinde tamamen çözünmekte ve tek fazlı bir yapı oluşturmaktadır. Yeni (Zr, Hf)N kaplamaların, ZrN kaplama gibi NaCl tipi kübik yapıda oldukları belirlenmiştir. X-ışını difraksiyon yöntemi ile (Zr, Hf)N kaplamaların kalıntı gerilmelerden arındırılmış latis parametreleri belirlenmiştir. ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların latis parametreleri dogrusal olarak azalmaktadır. X-ışını difraksiyonu yöntemi ile belirlenen latis parametrelerindeki azalma Vegard kanunu ile hesaplananlar ile uyumluluk göstermektedir. X-ışını difraksiyon yöntemi ve Vegard kanunu ile hesaplanan ZrN kaplamanın latis parametresi sırası ile 4.5966 ve 4.5780 Å olarak belirlenmişken, (Zr, %21 Hf)N kaplamanın latis parametresi uygulanan bu yöntemlere göre sırası ile 4.5860 ve 4.5707 Å olarak belirlenmiştir.

2. Üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların hepsinin yapısı FBB yöntemi üretim proses parametrelerine bağlı olarak kolonsal büyüme morfolojisine sahiptir. ZrN kaplamaya ilave edilen Hf elementi miktarına bağlı olarak daha düzgün ve ince kolonsal morfoloji oluşmaktadır.

3. ZrN kaplamaya ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların kalınlıkları ve yüzey pürüzlülüklerinde her hangi bir değişim belirlenmemiştir.

4. ZrN kaplamaya ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların sertliklerinde önemli bir artış meydana gelmemektedir. Zr ve Hf elementlerinin atom çaplarının bir birine çok yakın olmasından dolayı değişik

oranlarda (mak.%21) Hf elementi içeren (Zr, Hf)N kaplamalarda katı eriyik sertleşme mekanizması çok önemli bir sertlik artışına neden olmamaktadır. ZrN kaplamanın sertliği 38 ± 2 GPa olarak belirlenirken (Zr, %21 Hf)N kaplamanın sertliği 40 ± 3 GPa olarak belirlenmiştir.

5. Uygulanan farklı indentasyon yükleri için (10-100 mN), üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların tamamında en yüksek sertlik değerleri yük metodu ile elde edilirken, ikinci yüksek sertlik değerleri Oliver-Pharr metodu ile en düşük sertlik değerleri ise enerji metodu ile bulunmuştur. Yük ve Oliver-Pharr metodlarına göre sertlik ölçümlerinde kaplama kalınlığının %10' unun aşılması durumunda artan batma derinliğine bağlı olarak kaplama sertliklerinin düşmesine rağmen enerji metodu ile hesaplanan sertlik değerlerini etkilememektedir. Uygulanan 100 mN indentasyon yükünde elde edilen plastik batma derinliği yaklaşık kaplama kalınlığının %25' ine denk gelmesine rağmen enerji metodu ile belirlenen sertlik değerleri yaklaşık sabit kalmaktadır.

6. Rockwell C indentasyon ve çizik yapışma test sonuçlarına göre ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça üretilen (Zr, Hf)N kaplamaların çatlamaya karşı dirençleri ZrN kaplamaya göre daha iyileşmektedir.

7. ZrN kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarının (Zr, Hf)N kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmeler üzerinde önemli bir etkisi olmamaktadır. Üretilen tüm kaplamalarda basma şeklinde kalıntı gerilmeler içermektedir. Kaplamalarda gerçekleştirilen farklı kalıntı gerilme ölçüm yöntemlerine bağlı olarak, üretilen tüm kaplamalarda oluşan kalıntı gerilmeler -6 ile -9 GPa aralığında değişmektedir. Klasik X-ışınları yöntemi ve indentasyon tekniği ile belirlenen kalıntı gerilme değerleri büyük bir uyumluluk gösterirken ince film X-ışınları tekniği ile belirlenen değerler biraz daha düşük çıkmıştır. Suresh ve arkadaşları tarafından ileri sürülen indentasyon metodu ile basma şeklinde kalıntı gerilmelerin belirlenmesinde kullanılan eşitlik, bu çalışmada gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucu düzeltilmiştir.

8. İleri geri ve kazımalı aşınma deney sonuçlarına göre, ZrN kaplamaya ilave edilen Hf miktarı arttıkça (Zr, Hf)N kaplamaların aşınma hızı düşmekte ve aşınmaya karşı direnci artmaktadır.

9. İleri geri aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 topların kaplamalara sürtünmesi ile ölçülebilir boyutlarda aşınma izi oluşurken, çelik toplarla

yapılan aşınma deneylerinde kaplama yüzeylerinde ölçülebilir aşınma izi belirlenememiştir. Al_2O_3 topraklar ile gerçekleştirilen ileri geri aşınma deney sonuçlarına göre (Zr, %21 Hf)N kaplama, ZrN kaplamaya göre %55 oranında daha az aşınmaktadır. Çelik topraklar ile yapılan ileri geri aşınma deney sonuçlarına göre kaplamaların yüzeylerinde ölçülebilir aşınma izi oluşmadığından ZrN kaplamaya ilave edilen Hf miktarının aşınma üzerine etkisi belirlenememiştir.

10. Kazımalı aşınma deneyleri esnasında uygulanan üç farklı aşınma yükünde kullanılan hem Al_2O_3 hem de çelik topraklar kaplama yüzeylerinde aşınma izi oluşturmaktadır. Kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma iz alanları artan aşınma yüküne bağlı olarak artmakta fakat uygulanan her bir aşınma yükü için kaplamalara ilave edilen Hf elementi miktarı arttıkça aşınma iz alanı azalmaktadır. Al_2O_3 toprakların kullanıldığı kazımalı aşınma deneyleri esnasında uygulanan üç farklı yük göz önüne alındığında (Zr, %21 Hf)N kaplama, ZrN kaplamaya göre yaklaşık olarak %35 oranında daha az aşınmaktadır. Çelik toprakların kullanıldığı kazımalı aşınma deneyleri esnasında uygulanan üç farklı yük göz önüne alındığında, (Zr, %21 Hf)N kaplama ZrN kaplamaya göre yaklaşık olarak % 25 ile 30 arasında değişen oranlarda daha az aşınmaktadır.

11. İleri geri ve kazımalı aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 ve çelik topraklarda da aşınma meydana gelmektedir. Toplardaki aşınmalar incelenen kaplamalarda meydana gelen aşınmalar ile doğru orantılı olarak gerçekleşmektedir. Aşınma deneylerinde kullanılan çelik topraklar, Al_2O_3 topraklara göre daha düşük sertliğe sahip olduklarından daha fazla aşınmaya maruz kalmaktadır.

12. Al_2O_3 topraklar ile gerçekleştirilen ileri geri ve kazımalı aşınma deneylerinde incelenen kaplamalarda aşınmanın tabaka tabaka kaplamanın kalkması şeklinde geliştiği ve aşınma izlerinin içerisinde mikro çatlaklar ve mikro kırıkların olduğu belirlenmiştir. Çelik topraklar ile gerçekleştirilen ileri geri ve kazımalı aşınma deneylerinde incelenen kaplamalarda aşınma adhesif ve oksidatif olarak gerçekleşmektedir.

13. 400 °C' de toplam 12 saat süre ile yapılan oksidasyon işlemleri sonucunda ZrN ve (Zr, Hf)N kaplamaların yüzeylerinde monoklinik ZrO_2 tabakası oluşmaktadır. (Zr, Hf)N kaplamaların yüzeylerinin taramalı elektron mikroskop ile incelenmesi sonucunda ZrO_2 yanısıra HfO_2 karışımı bir oksit tabakası bulunduğu belirlenmiştir.

14. 400 °C’ de değişik sürelerde yapılan oksidasyon işlemleri sonucunda (Zr, Hf)N kaplamalar oksidasyona karşı ZrN kaplamaya göre daha duyarlı ve bu nedenle (Zr, Hf)N kaplamalardaki Hf içeriği arttıkça, kaplamanın ağırlık kazancıda doğrusal olarak artmaktadır. Bir başka ifade ile Hf miktarı arttıkça (Zr, Hf)N kaplamaların oksidasyona karşı dirençleri azalmaktadır.

15. 400 °C’ de oksidasyon işlemlerine tabi tutulmuş kaplamalarda termal oksidasyon süresi arttıkça kaplamaların sertlikleri düşmüştür. 12 saat termal oksidasyon işlemine tabi tutulan kaplamaların sertlikleri orijinal haldeki sertliklerine göre yaklaşık % 50 oranında azalmıştır.

16. 400 °C’ de termal oksidasyona tabi tutulan kaplamaların ileri geri aşınma deney sonuçlarına göre, oksidasyon süresi arttıkça kaplamaların aşınmaya karşı dirençlerinde önemli artışlar olmuştur. Oksidasyon süresi arttıkça ZrN kaplamalara değişik oranlarda Hf ilavesinin faydalı etkisi azalmış ve kaplamaların aşınma davranışları oluşan oksit tabakası tarafından belirlenmektedir. 400 °C’ de 12 saat termal oksidasyona tabi tutulmuş ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalar, orijinal haldeki kaplamalara göre sırası ile 7 ve 4 kat daha fazla aşınmaya karşı direnç göstermektedir.

17. İncelenen kaplamalara uygulanan oksidasyon işlemlerinin süresi arttıkça, karşı malzeme olarak kullanılan Al₂O₃ toplardaki aşınma da oksidasyon süresine bağlı olarak azalmaktadır 12 saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş (Zr, Hf)N kaplamalara sürten Al₂O₃ topların temas yüzeylerinde oluşan aşınma morfolojisi, oksidasyon işlemi görmemiş (Zr, Hf)N kaplamalara sürten Al₂O₃ toplardakine göre daha düzgündür.

18. 400 °C’ de 12 saat süre ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ZrN ve (Zr, %21 Hf)N kaplamaların Al₂O₃ toplar kullanılarak gerçekleştirilen karşılıklı kazımalı aşınma deneylerinden sonra kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmeleri sonucunda kaplamalarda aşınmanın, kaplamaların yüzeylerinde oluşan oksit tabakasının deformasyonu ve bölgesel olarak kırılması ile gerçekleştiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Agarwal, R.P.**, 1997. Surface Coatings for Advanced Materials, Trans Tech Publications, Switzerland.
- [2] **Holleck, H.**, 1986. Material selection for hard coatings, J. Vac. Sci. Technol., A 4 (6), 2661-2669.
- [3] **Lugscheider, E., Knotek, O., Barimani, C., Zimmermann, H.**, 1997. Arc-PVD coated cutting tool for modern machining applications, Surf. Coat. Technol., 94-95, 641-646.
- [4] **Sproul, W.D.**, 1996. Physical vapor deposition tool coatings, Surf. Coat. Technol., 81, 1-7.
- [5] **Jehn, H.A.**, 2000. Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications, Surf. Coat. Technol., 131, 433-440.
- [6] **Knotek, O., Münz, W.D., Leyendecker T.**, 1987. Industrial deposition of binary, ternary and quaternary nitrides of titanium, zirconium and aluminum, J. Vac. Sci. Technol., A5 (4), 2173-2179.
- [7] **Donnet, C., Erdemir, A.**, 2004. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, Surf. Coat. Technol., 180-181, 76-84.
- [8] **Sproul, W.D.**, 1994. Multilayer, multicomponent and multiphase physical vapor deposition coatings for enhanced performance, J. Vac. Sci. Technol., A12 (4), 1595-1601.
- [9] **Randhawa, H., Johnson, P.C. and Cunningham, R.**, 1989. Deposition and characterization of ternary nitrides, J. Vac. Sci. Technol., A6 (3), s. 2136-2139.
- [10] **Çakır, A.F.**, 1993. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile yüzey kaplama, Metalurji, sayı 86, 14-30.
- [11] **Bunshah, R.F.**, 2000. Handbook of Hard Coatings, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA.
- [12] **Bhushan, B.**, 2001. Modern Tribology Handbook Vol. I and Vol. II, The Mechanics and Materials Science Series, CRC press, New York, USA.
- [13] **PalDey, S., Deevi, S.C.**, 2003. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. Mater. Sci. Eng. A 342, 58-79.
- [14] **Uglov, V.V., Anishchik, V.M., Khodasevich, V.V., Prikhodko, Zh.L., Zlotski, S.V., Abadias, G., Dub, S.N.**, 2004. Structural characterization and mechanical properties of Ti-Zr-N coatings, deposited by vacuum arc, Surf. Coat. Technol., 180-181, 519-525.

- [15] **Raveh, A., Weiss, M., Pinkas, M., Rosen, D.Z., Kimmel, G.,** 1999. Graded Al–AlN, TiN, and TiAlN multilayers deposited by radio-frequency reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 114, 269-277.
- [16] **Bunshah, R.F.,** 1980. High Rate Physical Deposition Processes, AGARD Lecture Series, No: 106, Materials Coating Techniques, Harford House, London, England.
- [17] **Zega, B.,** 1989. Hard decorative coatings by reactive Physical Vapor Deposition: 12 years of development, *Surf. Coat. Technol.*, 39-40, 507-520.
- [18] **Vuoristo, P.,** 2001. Euroceram Seminar Biotechnical Engineering: Bioceramics, Tempere.
- [19] **Wick, C., Veilleux, R.F. (Eds.),** 1985. Tool and Manufacturing Engineers Handbook, Materials-Finishing and Coating, 4th Ed. Vol.3, Society of Manufacturing Engineers (SME), Michigan, USA.
- [20] **Vancoile, E.,** 1993. Ph.D. Thesis, Katholike University, Leuven.
- [21] **Smith, D.L.,** 1995. Thin Film Deposition Principles and Practice, McGraw-Hill, Inc., New York, USA.
- [22] **Ohring, M.,** 1992. The Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego, USA.
- [23] **Venables, J.A., Spiller, G.D.T., and Hanbücken, M.,** 1984. Nucleation and growth of thin films, *Rep. Prog. Phys.* 47, 399-459.
- [24] **Gilmer, G.H., Huang, H., Roland, C.,** 1998. Thin film deposition: fundamentals and modelling, *Comp. Mater. Sci.*, 12, 354-380.
- [25] **Franchy, R.,** 2000. Growth of thin, crystalline oxide, nitride, and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces, *Surf. Sci. Rep.*, 38, 195-294.
- [26] **Physics of Thin Films,** 2000. <http://www.uccs.edu>, PES 449/PHYS 549 Lecture Note.
- [27] **Tabor, D.,** 1951. The Hardness of Metals, Clarendon Press, Oxford, UK.
- [28] **Tabor, D.,** 1954. The Hardness of Solids, Surface Physics, Cavendish Laboratory, Cambridge.
- [29] **Van der Voort, G.F.,** 1984. Metallography Principles and Practice, McGraw-Hill Book Company, New York.
- [30] **ASM metal Handbook,** 1985. Mechanical Testing, Vol. 8, 9th ed., ASM Ohio.
- [31] **Smith, W.F.,** 1996. Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, Inc.
- [32] **Bückle, H.,** 1959. Progress in Micro-Indentation Hardness Testing, *Metal. Rev.*, 4, 1-49.
- [33] **Blau, P.J., Lawn, B.R.,** 1985. Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, ASTM Special Technical Pub., Philadelphia.
- [34] **Fischer-Cripps, A.C.,** 2002. Nanoindentation, Mechanical Engineering Series, Springer.

- [35] **Doerner, M.F., Gardner, D.S., Nix, W.D.**, 1986. Plastic properties of thin films on substrates as measured by submicron indentation hardness and substrate curvature techniques, *J. Mater. Res.*, 1(6), 845-851.
- [36] **Nix, W.D.**, 1989. Mechanical properties of thin films, *The Minerals, Metals and Materials Society, Metal. Mater. Trans.*, 20A, 2217-2245.
- [37] **Pharr, G.M., Oliver, W.C.**, 1992. Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation, *MRS Bulletin*, 28-33.
- [38] **Oliver, W.C., Pharr, G.M.**, 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, 7, No. 6, 1564-1583.
- [39] **Brotzen, F.R.**, 1994. Mechanical testing of thin films, *Int. Mater. Revs.*, 39, 1, 24-45.
- [40] **Giannakopoulos, A.E., Larsson, P-L, Vestergaard, R.**, 1994. Analysis of Vickers indentation, *Int. J. Sol. Struc.*, 31, 19, 2679-2708.
- [41] **Giannakopoulos, A.E., Larsson, P-L.**, 1997. Analysis of pyramid indentation of pressure-sensitive hard metals and ceramics, *Mech. Mater.*, 25, 1-35.
- [42] **Zeng, K., Söderlund, E., Giannakopoulos, A.E., Rowcliffe, D.J.**, 1996. Controlled Indentation: A general approach to determine mechanical properties of brittle materials, *Acta Mater.*, 44, 3, 1127-1141.
- [43] **Nix, W.D.**, 1997. Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques, *Mater. Sci. Eng.*, A234-236, 37-44.
- [44] **Swain, M.V.**, 1998. Mechanical property characterisation of small volumes of brittle materials with spherical tipped indenters, *Mater. Sci. Eng.*, A253, 160-166.
- [45] **Pharr, G.M.**, 1998. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation, *Mater. Sci. Eng.*, A253, 151-159.
- [46] **Giannakopoulos, A.E., Suresh, S.**, 1999. Determination of elastoplastic properties by instrumented indentation, *Scr. Mater.*, 40, 10, 1191-1198.
- [47] **Cheng Y-T., Cheng C-M.**, 2000. What is indentation hardness?, *Surf. Coat. Technol.*, 133-134, 417-424.
- [48] **Tunvisut, K.T., Odowd, N.P., Busso, E.P.**, 2001. Use of scaling functions to determine mechanical properties of thin coatings from microindentation tests, *Int. J. Sol. Struc.*, 38, 335-351.
- [49] **Li, X., Bhushan, B.**, 2002. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications, *Mater. Charac.*, 48, 11-36.
- [50] **VanLandingham, M.R.**, 2003. Review of Instrumented Indentation, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 108, 4.

- [51] **Doerner, M.F., Nix, W.D.**, 1986. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, *J. Mater. Res.*, 1(4), 601-609.
- [52] **Zeng, K., Chiu, C-H.**, 2001. An Analysis of Load-Penetration Curves from Instrumented Indentation, *Acta Mater.*, 49, 3539-3551.
- [53] **Marx, V., Balke, H.**, 1997. A critical investigation of the unloading behavior of sharp indentation, *Acta Mater.*, 45, 9, 3791-3800.
- [54] **Cheng, Y-T, Cheng, C-M.**, 1998. Effects of sinking in and piling up on estimating the contact area under load in indentation, *Philos. Mag. Lett.*, 78, 2, 115-120.
- [55] **Tuck, J.R., Korsunsky, A.M., Bull, S.J., Davidson, R.I.**, 2001. On the application of the work of indentation approach to depth sensing indentation experiments in coated systems, *Surf. Coat. Technol.*, 137, 217-24.
- [56] **Sakai, M.**, 1993. Energy principle of the indentation induced inelastic surface deformation and hardness of brittle materials, *Acta Mater.*, 41, 6, 1751-1758.
- [57] **Berrieh, R.**, 1995. Vickers hardness from plastic energy, *Scr. Mater.*, 32, 4, 617-620.
- [58] **Nowak, R., Li, C-L., Maruno, S.**, 1997. Low load indentation behavior of HfN thin films deposited by reactive rf sputtering, *J. Mater. Res.*, 10, 1, 64-69.
- [59] **Rother, B., Steiner, A., Dietrich, D.A., Jehn, H.A., Haupt, J., Gissler, W.**, 1998. Depth sensing indentation measurements with Vickers and Berkovich indenters, *J. Mater. Res.*, 13, 8.
- [60] **Cheng, Y-T., Cheng, C-M.**, 1998. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 5, 614-616.
- [61] **Hainsworth, S.V., McGurk, M.R., Page, T.F.**, 1998. The effect of coating cracking on the indentation response of thin hard coated system, *Surf. Coat. Technol.*, 102, 97-107.
- [62] **Korsunsky, A.M., Bull, S.J., McGurk, M.R., Page, T.F.**, 1998. On the hardness of coated systems, *Surf. Coat. Technol.*, 99, 171-183.
- [63] **Giannakopoulos, A.E., Suresh, S.**, 2000. Determination of elasto-plastic properties by instrumented sharp indentation: Guidelines for property extraction, *Scr. Mater.*, 42, 833-839.
- [64] **Malzbender, J., De With, G.**, 2000. Energy dissipation, fracture toughness and the indentation load-displacement curve of coated materials, *Surf. Coat. Technol.*, 135, 60-68.
- [65] **Tuck, J.R., Korsunsky, A.M., Bhat, D.G., Bull, S.J.**, 2001. Indentation hardness evaluation of cathodic, *Surf. Coat. Technol.*, 139, 63-74.
- [66] **ASTM E 384**, 1997. Standard Test Method Microhardness of Materials.
- [67] **Kandil, F.A., Lord, J.D., Fry, A.T., Grant, P.V.**, 2001. A review of residual stress measurement methods, NPL Report, 1-42, UK.

- [68] Withers, P.J., Bhadeshia, H.K.D.H., 2001. Residual stress Part 1- Measurement techniques, Mater. Sci. Technol., 17, 355-365.
- [69] Withers, P.J., Bhadeshia, H.K.D.H., 2001. Residual stress Part 2-Nature and origins, Mater. Sci. Technol., 17, 366-375.
- [70] Noyan, I.C. and Cohen, J.B., 1987. Residual stress: measurement by diffraction and interpretation, Springer-Verlag, New York.
- [71] Noyan, I.C., 1992. Defining Residual Stresses in Thin Film Structure, Adv. in X-Ray Analy., 35, 461-473.
- [72] Pauleau, Y., 2001. Generation and evolution of residual stresses in physical vapour deposited thin films, Vacuum, 61, 175-181.
- [73] Malhotra, S.G., Rek, Z.U., Yalisove, S.M., Bilello, J.C., 1997. Analysis of thin film stress measurement techniques, Thin Solid Films, 301, 45-54.
- [74] Perry, A.J., Sue, J.A., Martin, P.J., 1996. Practical measurement of the residual stress in coatings, Surf. Coat. Technol., 81, 17-28.
- [75] Oettel, H., Wiedemann, R., 1995. Residual stresses in PVD hard coatings, Surf. Coat. Technol., 76-77, 265-273.
- [76] Perry, A.J., Chollet, L., 1986. States of residual stress both in films and their substrates, J. Vac. Sci. Technol., A4 (6), 2801-2808.
- [77] Cullity, B. D., 1956. Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, U.S.A.
- [78] Sarioğlu, C., 2002. Analysis of XRD stress measurement data of naturally grown oxide films Al_2O_3 and Cr_2O_3 based on existing Reuss, Voigt, and Hill models, Surf. Eng., 18., 2, 105-111.
- [79] Fillet, R.Y., Perry, A.J., 1988. Residual stress and X-ray elastic constants in highly textured Physical Vapor Deposited coatings, Surf. Coat. Technol. 36, 647-659.
- [80] Sarioğlu, C., 1998. PhD thesis, University of Pittsburg.
- [81] Perry, A.J., V'acac, V., David, R., 1992. X-ray residual stress measurements in TiN, ZrN and HfN films using the Seemann-Bohlin method, Thin Solid Films, 214, 169-174.
- [82] Behnken, H., Hauk, V., 1986. Calculation Single Crystal Elastic Constants for Cubic Materials, Z. Met. Kd. 77, 620-626.
- [83] Suresh, S., Giannakopoulos, A.E., 1998. A new method for estimating residual stresses by instrumented sharp indentation, Acta Mater., 46, 16, 5755-5767.
- [84] Tsui, T.Y., Oliver, W.C., Pharr, G.M., 1996. Influences of stress on the measurements of mechanical properties using nanoindentation: Part I. Experimental studies in an aluminum alloy, J. Mater. Res., 11, 3, 752-759.
- [85] Balshakov, A., Oliver, W.C., Pharr, G.M., 1996. Influences of stress on the measurements of mechanical properties using nanoindentation: Part II. Finite element simulations, J. Mater. Res., 11, 3, 760-768.

- [86] **Swadener, J.G., Taljat, B., Pharr, G.M.**, 2001. Measurement of residual stress by load and depth sensing indentation with spherical indenters, *J. Mater. Res.*, 16, 7, 2091-2102.
- [87] **Carlsson, S., Larsson, P.L.**, 1999 On the determination of residual stress and strain fields by sharp indentation testing, Part I: theoretical and numerical analysis, *Acta Mater.*, 49, 12, 2179-2191.
- [88] **Carlsson, S., Larsson, P.L.**, 1999. On the determination of residual stress and strain fields by sharp indentation testing, Part II: experimental investigation, *Acta Mater.*, 49, 12, 2193-2203.
- [89] **Mittal, K.L.**, 2001. *Adhesion Aspects of Thin Films*, Vol.1, VSP BV, Utrecht, The Netherlands.
- [90] **Perry, A.J.**, 1983. Scratch adhesion testing of hard coatings. *Thin Solid Films*, 107, 167-180.
- [91] **Burnett, P.J., Rickerby, D.S.**, 1987. The relationship between hardness and scratch adhesion, *Thin Solid Films*, 154, 403-416.
- [92] **Burnett, P.J., Rickerby, D.S.**, 1987. The relationship between hardness and scratch adhesion, *Thin Solid Films*, 154, 403-416.
- [93] **Valli, J., Makale, U.**, 1987. Applications of scratch test method for coating adhesion assessment, *Wear*, ss. 215-221.
- [94] **Sekler, J., Steinmann, P.A., Hintermann, H.E.**, 1988. The scratch test: different critical load determination techniques, *Surf. Coat. Technol.*, 36, 519-529.
- [95] **Bhushan, B., Gupta, B.K., Michael, H., Azarian, H.**, 1995. Nanoindentation, microscratch, friction and wear studies of coatings for contact recording applications, *Wear*, 181-183, 743-758.
- [96] **Gonzalez, V.B., Stefanopoulos, N., Deguilhen, F.**, 1995. Frictionmonitored scratch adhesion testing, *Surf. Coat. Technol.*, 74-75, 884-889.
- [97] **Attar, F., Johannesson, T.**, 1996. Adhesion evaluation of thin ceramic coating on tool steel using the scratch testing technique, *Surf. Coat. Technol.*, 78, 87-102.
- [98] **Bull, S.J.**, 1997. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, *Tribol. Inter.*, 30, 491-498.
- [99] **Heinke, W., Leyland, A., Matthews, A., Berg, G., Fredrich, C., Broszeit, E.**, 1995. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, *Thin Solid Films*, 270, 431-438.
- [100] **Su, Y.L., Kao, W.H.**, 2003. Tribological behaviour and wear mechanism of MoS₂-Cr coatings sliding against various counterbody, *Tribol. Inter.*, 36, 11-23.
- [101] **Burnett, P.J., Rickerby, D.S.**, 1988. The scratch adhesion test: an elastic-plastic indentation analysis, *Thin Solid Films*, 157, 233-254.
- [102] **Bull, S.J.**, 1991. Failure modes in scratch adhesion testing, *Surf. Coat. Technol.*, 50, 25-32.

- [103] **Kayalı, E.S., Eruslu, N., Ürgen, M., Taptık, Y., Çimenoğlu, H.**, 1997. Hasar analizi seminer notları, Metalurji Mühendisleri Odası, İstanbul-Türkiye.
- [104] **Stachowiak, G. W., Batchelor, A.W.**, 2001. Engineering Tribology, Butterworth-Heinemann, Boston.
- [105] **Holmberg, K., Matthews, A.**, 1994. Coating Tribology, Tribology Series, Elsevier. Amsterdam, Holland,
- [106] **Bhushan, B.**, 1999. Principles and Applications of Tribology, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons Inc. New York, USA.
- [107] **Rabinowicz, E.**, 1995. Friction and Wear of Materials. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons Inc. New York, USA.
- [108] **Matthews, A., Leyland, A., Holmberg, K., Ronkainen, H.**, 1998. Design aspects for advanced tribological surface coatings, Surf. Coat. Technol., 100-101, 1-6.
- [109] **Holmberg, K., Matthews, A., Ronkainen, H.**, 1998. Coating tribology-contact mechanisms and surface design. Trib. Inter., 31, 1-3, 107-120.
- [110] **Kato, K.**, 2000. Wear in relation to friction-a review, Wear, 241, 151-157.
- [111] **Holmberg, K., Ronkainen, H., Matthews, A.**, 2000. Tribology of thin coatings, Ceram. Inter., 26, 787-795,
- [112] **Unterweiser, P.M., Boyer, H.E., Kubbs, J.J.**, 1982. Heat treater's guide American Society for Metals, Metals Park, Ohio,
- [113] **Fenske, G., Kaufherr, N., Albertson, C., Mapalo, G., Nielsen, R., Kaminsky, M.**, 1986. Characterization of hard nitride and carbide titanium and zirconium coatings on high-speed steel cutting tool inserts, J. Vac. Sci. Technol. A 4(6), 2879-2884.
- [114] **Yee, D.S., Cuomo, J.J., Frisch, M.A., Smith, D.P.E.**, 1986. Reactive radio frequency sputter deposition of higher nitrides of titanium, zirconium and hafnium, J. Vac. Sci. Technol. A 4(3), 381-387.
- [115] **Sproul, W.D.**, 1986. Reactively sputtered nitrides and carbides of titanium, zirconium and hafnium, J. Vac. Sci. Technol. A 4(6), 2874-2878.
- [116] **Sue, J.A., Chang, T.P.**, 1995. Friction and wear behavior of titanium nitride, zirconium nitride and chromium nitride coatings at elevated temperatures, Surf. Coat. Technol., 76-77, 61-69.
- [117] **Gruss, K.A., Zheleva, T., Davis, R.F., Watkins, T.R.**, 1998. Characterization of zirconium nitride coatings deposited by cathodic arc sputtering, Surf. Coat. Technol., 107, 115-124.
- [118] **Zhitomirsky, V.N., Grimberg, I., Boxman, R.L., Travitzky, N.A., Goldsmith, S., Weiss, B.Z.**, 1997. Vacuum arc deposition and microstructure of ZrN based coatings, Surf. Coat. Technol., 94-95, 207-212.
- [119] **Pichon, L., Girardeau, T., Straboni, A., Lignou, F., Guerin, P., Perriere, J.**, 1999. Zirconium nitrides deposited by dual ion beam sputtering:

physical properties and growth modelling, *Appl. Surf. Sci.*, 150, 115-124.

- [120] **Boxman, R.L., Zhitomirsky, V.N., Grimberg, I., Rapoport, L., Goldsmith, S., Weiss, B.Z.**, 2000. Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr, and Nb, *Surf. Coat. Technol.*, 125, 257-262.
- [121] **Hasegawa, H., Kimura, A., Suzuki, T.**, 2000. Microhardness and structural analysis of (Ti, Al)N, (Ti,Cr)N, (Ti,Zr)N and (Ti, V)N films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18(3), 1038-1040.
- [122] **Chou, W-J., Yu, G-P., Huang, J-H.**, 2002. Bias effect of ion plated nitride film on Si(100), *Thin Solid Films*, 405, 162-169.
- [123] **Atar, E., Sarioğlu, C., Demirler, U., Kayalı, E.S., Çimenoglu, H.**, 2003. Residual stress estimation of ceramic thin films by X-ray diffraction and indentation techniques, *Scr. Mater.*, 48, 1331-1336.
- [124] **Atar, E., Sarioğlu, C., Çimenoglu, H., Kayalı, E.S.**, 2005. Residual stresses in (Zr, Hf)N films (up to 11.9 at.%Hf) measured by X-ray diffraction using experimentally calculated XECs, *Surf. Coat. Technol.* 191,188-194.
- [125] **Milosev, I., Strehblow, H., Navinsek, B.**, 1998. Oxidation of ternary TiZrN hard coatings studied by XPS, *Surf. Int. Anal.*, 36, 242-248.
- [126] **Panjan, P., Navinsek, B., Cvelbar, A., Zalar, A., Milosev, I.**, 1996. Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN multilayer hard coatings reactively sputtered at low temperature, *Thin Solid Films*, 281-282, 298-301.
- [127] **Luridiana, S., Miotello, A.**, 1996. Spectrophometric study of oxide growth on arc evaporated TiN and ZrN coatings during hot air oxidation tests, *Thin Solid Films*, 290-291, 289-293.
- [128] **Milosev, I., Strehblow, H., Navinsek, B.**, 1997. Comparison of tiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: electrochemical and thermal oxidation, *Thin Solid Films*, 303, 246-254.

EKLER

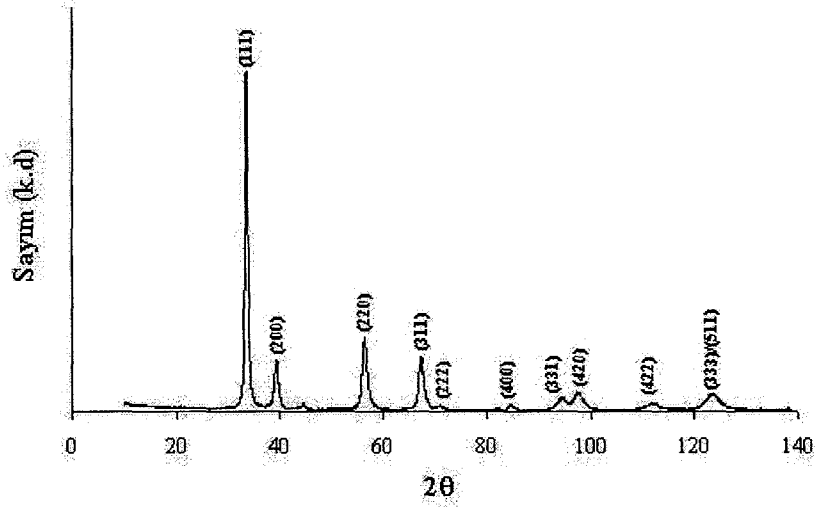
EK-A: Derinlik hassasiyetli indentasyon yöntemi ile kaplamalarda kalıntı gerilme hesaplamalarında kullanılan $\sigma_{y,r}$, σ_y ve σ_u mukavemet değerlerinin belirlenmesi için çözümlenmesi gereken formüller;

$$\frac{\sigma_u - \sigma_{y,r}}{0.29E_f} = 1.0 - 0.1419 \frac{h_r}{h_{\max}} - 0.9568 \left(\frac{h_r}{h_{\max}} \right)^2 \quad (\text{A.1})$$

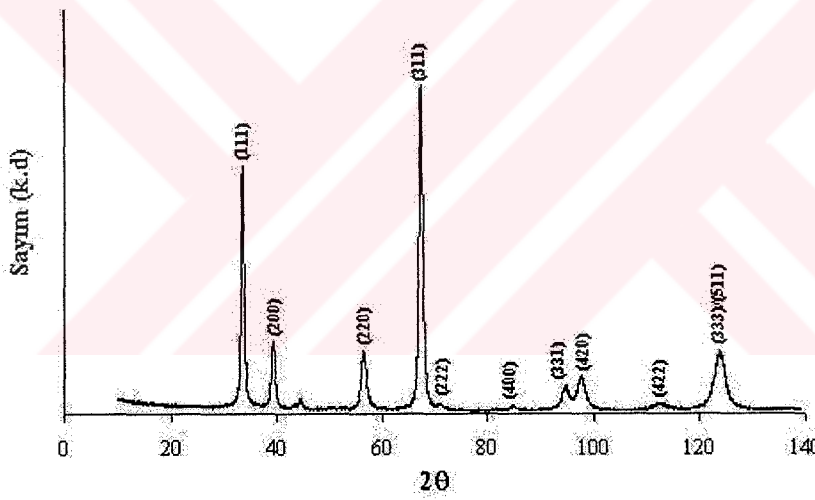
$$\frac{P_{\max}}{h_{\max}^2} = \frac{c^*}{(\tan \alpha)} (\sigma_u + \sigma_{y,r}) \left(1 + \ln \frac{E_f \tan \alpha}{3\sigma_{y,r}} \right) \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{A_{\max}}{h_{\max}^2} = 9.96 - 12.64 \left(1 - \frac{H_0}{E_f} \right) + 105.42 \left(1 - \frac{H_0}{E_f} \right)^2 - 229.57 \left(1 - \frac{H_0}{E_f} \right)^3 + 157.67 \left(1 - \frac{H_0}{E_f} \right)^4 \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma_y = \sigma_u - 0.29H_0 \quad (\text{A.4})$$



(a)



(b)

Şekil B (a) (Zr, %7 Hf)N ve (b) (Zr, %12 Hf)N kaplamaların X-ışınları difraksiyon paternleri.

EK-C

Tablo C 1 Klasik X-ışınları tekniği (Rocking) ile (a) (Zr, %7 Hf)N, (b) (Zr, %12 Hf)N ve (c) (Zr, %21 Hf)N kaplamalarda kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu.

(a)

$-\psi$	2θ	$\sin\theta$	$\sin^2\psi$	$d_{(422)}(\text{\AA})$
0	109.283	0.8155	0	0.9452
5	109.299	0.8156	0.0080	0.9452
10	109.408	0.8161	0.0301	0.9445
15	109.336	0.8158	0.06700	0.9449
20	109.342	0.8158	0.1170	0.9449
25	109.525	0.8167	0.1790	0.9438
30	109.878	0.8185	0.2500	0.9418
35	110.278	0.8205	0.3290	0.9395
40	110.788	0.8230	0.4130	0.9366
45	111.360	0.8259	0.5000	0.9334
50	111.721	0.8276	0.5870	0.9315

(b)

$-\psi$	2θ	$\sin\theta$	$\sin^2\psi$	$d_{(422)}(\text{\AA})$
0	109.155	0.8149	0	0.9460
5	109.221	0.8152	0.0075	0.9456
10	109.269	0.8154	0.0301	0.9453
15	109.134	0.8147	0.0669	0.9461
20	109.148	0.8148	0.1169	0.9460
25	109.834	0.8183	0.1786	0.9448
30	109.307	0.8156	0.2500	0.9420
35	110.307	0.8206	0.3289	0.9393
40	110.886	0.8235	0.4131	0.9366
45	111.499	0.8265	0.4999	0.9326
50	111.873	0.8284	0.5868	0.9305

(c)

$-\psi$	2θ	$\sin\theta$	$\sin^2\psi$	$d_{(422)}(\text{\AA})$
0	109.580	0.8170	0	0.9435
5	109.593	0.8171	0.0075	0.9434
10	109.627	0.8172	0.0301	0.9432
15	109.544	0.8168	0.0669	0.9437
20	109.508	0.8166	0.1169	0.9439
25	109.695	0.8176	0.1786	0.9428
30	110.023	0.8192	0.2499	0.9409
35	110.569	0.8219	0.3289	0.9378
40	110.093	0.8196	0.4131	0.9348
45	111.583	0.8269	0.4999	0.9321
50	112.046	0.8292	0.5868	0.9296

EK-C devam

Tablo C 2 İnce film X-ışınları tekniği kullanılarak (a) (Zr, %7 Hf)N, (b) (Zr, %12 Hf)N ve (c) (Zr, %21 Hf)N kaplamalarda isotropik davranış gösterdiği durumda kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu.

(hkl)	2 θ	ψ	Sin θ	Sin ² ψ	d _(hkl)	a _(hkl) (Å)
111	33.482	13.7410	0.2880	0.0564	2.6763	4.6355
200	39.246	16.6230	0.3358	0.0818	2.2955	4.5910
220	56.495	25.2475	0.4732	0.1819	1.6288	4.6070
311	67.388	30.6940	0.5547	0.2605	1.3896	4.6088
222	70.980	32.4900	0.5805	0.2885	1.3278	4.5998
400	84.722	39.3610	0.6737	0.4022	1.1441	4.5764
331	94.379	44.1895	0.7336	0.4858	1.0508	4.5804
420	97.622	45.8110	0.7525	0.5141	1.0243	4.5812
422	111.955	52.9775	0.8288	0.6374	0.9301	4.5566
333	123.328	58.6640	0.8801	0.7295	0.8758	4.5510

(a)

(hkl)	2 θ	ψ	Sin θ	Sin ² ψ	d _(hkl)	a _(hkl) (Å)
111	33.479	13.7395	0.2880	0.0564	2.6765	4.6359
200	39.270	16.6350	0.3360	0.0819	2.2941	4.5883
220	56.535	25.2675	0.4735	0.1821	1.6277	4.6040
311	67.328	30.6640	0.5543	0.2601	1.3907	4.6124
222	71.053	32.5265	0.5810	0.2891	1.3366	4.5957
400	84.891	39.4455	0.6748	0.4036	1.1472	4.5690
331	94.597	44.2985	0.7348	0.4877	1.0489	4.5724
420	97.604	45.8020	0.7524	0.5139	1.0245	4.5818
422	112.244	53.1220	0.8302	0.6398	0.9285	4.5489
333	123.551	58.7755	0.8811	0.7312	0.8749	4.5462

(b)

(hkl)	2 θ	ψ	Sin θ	Sin ² ψ	d _(hkl)	a _(hkl) (Å)
111	33.539	13.7695	0.2879	0.0566	2.6718	4.6278
200	39.325	16.6625	0.3359	0.0822	2.2910	4.5821
220	56.608	25.3040	0.4734	0.1826	1.6258	4.5986
311	67.480	30.7400	0.5543	0.2612	1.3879	4.6032
222	71.113	32.5565	0.5771	0.2895	1.3256	4.5923
400	84.954	39.4770	0.6739	0.4042	1.1415	4.5663
331	94.643	44.3215	0.7338	0.4881	1.0486	4.5707
420	97.800	45.9000	0.7521	0.5157	1.0230	4.5750
422	112.284	53.1420	0.8295	0.6401	0.9283	4.5478
333	123.628	58.8140	0.8801	0.7318	0.8746	4.5446

(c)

EK-C devam

Tablo C 3 İnce film X-ışınları tekniği kullanılarak (a) (Zr, %7 Hf)N, (b) (Zr, %12 Hf)N ve (c) (Zr, %21 Hf)N kaplamalarda anisotropik davranış gösterdiği durumda kalıntı gerilme hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu.

(hkl)	$\Gamma^{(hkl)}$	$1/2S_2 \times 10^{-6} (\text{MPa}^{-1})$	$S_1 \times 10^{-7} (\text{MPa}^{-1})$	$f(\psi) (\text{MPa}^{-1})$	$a(hkl) (\text{\AA})$
(111)	0.3333	4.02036	-6.53781	-1.081	4.6361
(200)	0	3.69072	-5.43901	-0.786	4.5916
(220)	0.25	3.93797	-6.26320	-0.536	4.6076
(311)	0.1570	3.84599	-5.95661	-0.189	4.6094
(222)	0.3333	4.02036	-6.53781	-0.148	4.6004
(400)	0	3.69072	-5.43902	0.397	4.5770
(331)	0.2742	3.96190	-6.34298	0.656	4.5811
(420)	0.16	3.84896	-5.96649	0.786	4.5818
(422)	0.25	3.93797	-6.26320	1.256	4.5572
(333)	0.3333	4.02036	-6.53781	1.625	4.5516

(a)

(hkl)	$\Gamma^{(hkl)}$	$1/2S_2 \times 10^{-6} (\text{MPa}^{-1})$	$S_1 \times 10^{-7} (\text{MPa}^{-1})$	$f(\psi) (\text{MPa}^{-1})$	$a(hkl) (\text{\AA})$
(111)	0.3333	3.95552	-6.63237	-1.063	4.6365
(200)	0	3.63120	-5.35129	-0.773	4.5889
(220)	0.25	3.87446	-6.16218	-0.527	4.6046
(311)	0.1570	3.78397	-5.86053	-0.188	4.6130
(222)	0.3333	3.95552	-6.63237	-0.143	4.5963
(400)	0	3.63120	-5.35129	0.395	4.5696
(331)	0.2742	3.89801	-6.24067	0.653	4.5730
(420)	0.16	3.78689	-5.87026	0.772	4.5824
(422)	0.25	3.87446	-6.16218	1.247	4.5495
(333)	0.3333	3.95552	-6.43237	1.606	4.5468

(b)

(hkl)	$\Gamma^{(hkl)}$	$1/2S_2 \times 10^{-6} (\text{MPa}^{-1})$	$S_1 \times 10^{-7} (\text{MPa}^{-1})$	$f(\psi) (\text{MPa}^{-1})$	$a(hkl) (\text{\AA})$
(111)	0.3333	3,77574	-6,14003	-1,014	4,6278
(200)	0	3,46616	-5,10808	-0,737	4,5821
(220)	0.25	3,69837	-5,88212	-0,501	4,5986
(311)	0.1570	3,61199	-5,59417	-0,175	4,6032
(222)	0.3333	3,77575	-6,14003	-0,135	4,5923
(400)	0	3,46616	-5,10808	0,379	4,5663
(331)	0.2742	3,72085	-5,95704	0,625	4,5707
(420)	0.16	3,61478	-5,60346	0,743	4,5750
(422)	0.25	3,69837	-5,88212	1,191	4,5478
(333)	0.3333	3,77574	-6,14003	1,535	4,5446

(c)

EK-D: Kaplamalarda indentasyon yöntemiyle kalıntı gerilme hesaplamalarında kullanılmak üzere oluşturulmuş bilgisayar yazılımı.

```
double F1(double,double,double,double,double,double,double);
```

```
double F2(double,double,double,double);
```

```
double bisect1(double,double,double,int,double,double,double,  
               double,double,double);
```

```
double bisect2(double,double,double,int,double,double,double);
```

```
double main()
```

```
clrscr();
```

```
double a = 1e-6;
```

```
double b = 1e+5;
```

```
double E,h_r,h_max,alfa,P_max,c,A_max,s_u,s_y;
```

```
double s_yr;
```

```
double H_0;
```

```
double A,p_av;
```

```
double s_xr;
```

```
double Es = 1e-9;
```

```
int maxit = 10000;
```

```
int m;
```

```
cout<<"Enter young modulus E=";<<cin>>E;
```

```
cout<<"Enter final depth h_r=";<<cin>>h_r;
```

```
cout<<"Enter depth on max.load h_max=";<<cin>>h_max;
```

```
cout<<"Enter angle of indenter tip alfa=";<<cin>>alfa;
```

```
cout<<"Enter max. load P_max=";<<cin>>P_max;
```

```
cout<<"Enter constant of indenter tip c=";<<cin>>c;
```

```
cout<<"Enter A_max=";<<cin>>A_max;
```

```
cout<<"Enter P_av=";<<cin>>p_av;
```

```
cout<<"Enter the number of segments m=";<<cin>>m;
```

EK-D devam

```
double h=(b-a)/m;
```

```
double teta = alfa*M_PI/180;
```

```
for(int i=0;i<m;i++)
```

```
if(F1(a+i*h,E,h_r,h_max,alfa,P_max,c)*F1(a+(i+1)*h,E,h_r,h_max,alfa,P_max,c)
> 0)
```

```
else
```

```
s_yr = bisect1(a+i*h,a+(i+1)*h,Es,maxit,E,h_r,h_max,alfa,P_max,c);
```

```
s_u = 0.29*E*(1.0-0.1419*(h_r/h_max)-0.9568*(h_r/h_max)*(h_r/h_max))+s_yr;
```

```
cout<<"sigma_yr:"<<s_yr<<endl;
```

```
cout<<"sigma_u:"<<s_u;
```

```
break;
```

```
for(int j=0;j<m;j++)
```

```
if(F2(a+j*h,E,h_max,A_max)*F2(a+(j+1)*h,E,h_max,A_max) > 0)
```

```
else
```

```
H_0= bisect2(a+j*h,a+(j+1)*h,Es,maxit,E,h_max,A_max);
```

```
cout<<"H_0:"<<H_0<<endl;
```

```
//break;
```

```
s_y=s_u-0.29*H_0;
```

```
A=(1+s_y/s_u)*(1+log(E*tan(teta)/(3*s_y)))/((1+s_yr/s_u)*(1+log(E*tan(teta)/(3*s_yr))));
```

```
s_xr=(p_av-A*p_av)/A;
```

```
cout<<"sigma_y:"<<s_y<<endl;
```

```
cout<<"sigma_xr : "<<s_xr<<endl;
```

```
getch();
```

```
return 0;
```

```
double F1(double t,double E,double h_r,double h_max,
```

```
double alfa, double P_max,double c)
```

EK-D devam

```
double temp=h_r/h_max;
double sigma_u=0.29*E*(1.0-0.1419*temp-0.9568*temp*temp)+t;
return c/(tan(M_PI*alfa/180)*tan(M_PI*alfa/180))*(sigma_u+t)*
(1+log(E*tan(M_PI*alfa/180)/3)-log(t))-P_max/(h_max*h_max)*0.001;
double F2(double t,double E,double h_max,double A_max)
//double temp=t/E;
return 9.96-12.64*(1-t/E)+105.42*(1-t/E)*(1-t/E)-229.57*(1-t/E)*(1-t/E)*(1-t/E)
+157.67*(1-t/E)*(1-t/E)*(1-t/E)*(1-t/E)-A_max/(h_max*h_max*1000000);
double bisect1(double xa, double xb, double E_s, int N,double E,double h_r,
double h_max,double alfa,double P_max,double c)
int it=0;
double Ea,xr,T;
Ea=1.1*E_s;
while((Ea>E_s)&&(it<N)) //mutlak hata ve iterasyon ana fonksiyonda
//girilen max. degerlerden küçük oldugu sürece döngü devam eder.
{ xr=(xa+xb)/2; //bu metotta aralık sürekli olarak yarıya bölünür.
it=it+1;
if((xa+xb)!=0)
{ Ea=fabs((xb-xa)/(xa+xb))*100;}
T=F1(xa,E,h_r,h_max,alfa,P_max,c)*F1(xr,E,h_r,h_max,alfa,P_max,c);
if(T==0)
{Ea=0;}
else if(T<0)
{xb=xr;}
else
{xa=xr;}
```

EK-D devam

```
if((it==N)&&(Ea>E_s))
```

EK-Y devam

```
{cout<<"Method has failed after"<<N<<"iterations"<<endl;}
```

```
return xr;
```

```
double bisect2(double xa, double xb, double E_s, int N,double E,double h_max,
```

```
double A_max)
```

```
int it=0;
```

```
double Ea,xr,T;
```

```
Ea=1.1*E_s;
```

```
while((Ea>E_s)&&(it<N)) //mutlak hata ve iterasyon ana fonksiyonda
```

```
//girilen max. degerlerden küçük olduğu sürece döngü devam eder.
```

```
{ xr=(xa+xb)/2; //bu metotta aralık sürekli olarak yariya bölünür.
```

```
it=it+1;
```

```
if((xa+xb)!=0)
```

```
{ Ea=fabs((xb-xa)/(xa+xb))*100;}
```

```
T=F2(xa,E,h_max,A_max)*F2(xr,E,h_max,A_max);
```

```
if(T==0)
```

```
{Ea=0;}
```

```
else if(T<0)
```

```
{xb=xr;}
```

```
else
```

```
{xa=xr;}
```

```
if((it==N)&&(Ea>E_s))
```

```
{cout<<"Method has failed after"<<N<<"iterations"<<endl;}
```

```
return xr;
```

EK-E

Tablo E 1 Yk metoduna göre sertlik hesaplamalarında kullanılan datalar.

Yk (mN)	ZrN			(Zr, %7 Hf)N			(Zr, %12 Hf)N			(Zr, %21 Hf)N		
	h_p (μm)	HV_{YM} (GPa)	h_p (μm)	h_p (μm)	HV_{YM} (GPa)	h_p (μm)	h_p (μm)	HV_{YM} (GPa)	h_p (μm)	HV_{YM} (GPa)	h_p (μm)	HV_{YM} (GPa)
10	0.096±0.005	40.9±4.7	0.098±0.007	0.096±0.005	39.5±6.0	0.096±0.005	0.098±0.007	41.6±4.9	0.098±0.007	39.5±6	0.098±0.007	39.5±6
15	0.125±0.007	36±4.1	0.126±0.002	0.122±0.002	35.7±1.4	0.122±0.002	0.127±0.006	38.4±3.4	0.127±0.006	40.3±3.4	0.127±0.006	40.3±3.4
25	0.156±0.005	37±3.4	0.160±0.007	0.162±0.009	37.9±3.0	0.162±0.009	0.155±0.01	38.2±3.5	0.155±0.01	40.4±3.0	0.155±0.01	40.4±3.0
50	0.249±0.02	30.7±4.7	0.275±0.03	0.284±0.01	25.9±6.5	0.284±0.01	0.262±0.006	23.5±2.0	0.262±0.006	27.7±3.7	0.262±0.006	27.7±3.7
75	0.367±0.01	21.1±1.0	0.356±0.03	0.379±0.02	22.9±4.5	0.379±0.02	0.360±0.02	19.8±2.2	0.360±0.02	22.2±4.0	0.360±0.02	22.2±4.0
100	0.454±0.01	18.4±1.0	0.466±0.02	0.428±0.04	17.6±1.9	0.428±0.04	0.447±0.02	21.1±4	0.447±0.02	19.3±1.5	0.447±0.02	19.3±1.5

EK-E devam

Tablo E 2 Oliver-Pharr metoduna göre sertlik hesaplamalarında kullanılan datalar.

Yük (mN)	ZrN		(Zr, %7 Hf)N		(Zr, %12 Hf)N		(Zr, %21 Hf)N	
	h_c (μm)	HV_{O-P} (GPa)	h_c (μm)	HV_{O-P} (GPa)	h_c (μm)	HV_{O-P} (GPa)	h_c (μm)	HV_{O-P} (GPa)
10	0.115±0.005	28.7±2.6	0.118±0.007	27.4±3.0	0.115±0.005	28.6±2.8	0.117±0.007	27.5±3
15	0.147±0.006	26.2±2.3	0.148±0.002	25.8±1.0	0.143±0.002	27.5±1.0	0.148±0.005	25.7±1.9
25	0.184±0.005	27±1.4	0.188±0.006	26.6±1.7	0.190±0.008	26.9±2.0	0.183±0.01	28.4±2.0
50	0.287±0.02	23.7±2.7	0.311±0.03	20.1±4.5	0.320±0.01	18.5±1.4	0.299±0.004	21.1±1.0
75	0.409±0.01	16.9±1.0	0.403±0.03	17.6±2.5	0.420±0.02	16.1±1.5	0.403±0.02	17.6±2.4
100	0.501±0.01	15.1±1.0	0.513±0.02	14.4±1.4	0.475±0.04	17.1±2.8	0.495±0.01	15.5±1.1

EK-E devam

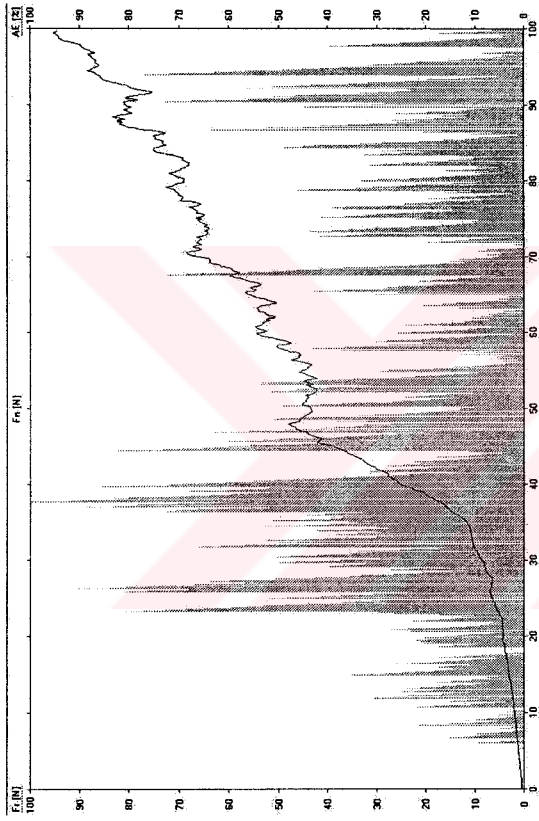
Tablo E 3 Enerji metoduna göre ZrN ve (Zr, %7Hf)N kaplamalar için sertlik hesaplamalarında kullanılan datalar.

ZrN						(Zr, %7 Hf)N					
Yük (mN)	h_p (μ m)	W_p (nJ)	HV_{EM} (GPa)	h_p (μ m)	W_p (nJ)	HV_{EM} (GPa)	h_p (μ m)	W_p (nJ)	HV_{EM} (GPa)	h_p (μ m)	W_p (nJ)
10	0.096±0.005	0.137±0.02	20.4±3.3	0.098±0.007	0.127±0.02	15.1±3.3					
15	0.125±0.007	0.298±0.03	20.3±2.8	0.126±0.002	0.266±0.04	15.1±2.1					
25	0.156±0.005	0.718±0.04	25±1.5	0.160±0.007	0.677±0.06	18.7±2.3					
50	0.249±0.02	2.852±0.34	24.6±3	0.275±0.03	3.485±0.49	19.7±3.4					
75	0.367±0.01	8.047±0.28	21.6±1.1	0.356±0.03	7.542±0.82	19.4±3.7					
100	0.454±0.01	13.555±0.48	19.4±1.0	0.466±0.02	14.215±1.1	16.4±1.5					

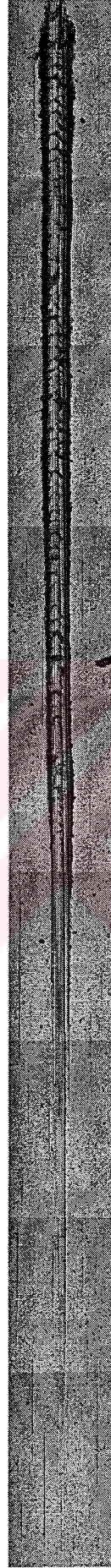
EK-E devam

Tablo E 3 Enerji metoduna göre (Zr, %12 Hf)N ve (Zr, %21 Hf)N kaplamalar için sertlik hesaplamalarında kullanılan datalar.

Yük (mN)	(Zr, %12 Hf)N			(Zr, %21 Hf)N		
	h_p (μm)	W_p (nJ)	HV_{EM} (GPa)	h_p (μm)	W_p (nJ)	HV_{EM} (GPa)
10	0.096±0.005	0.125±0.03	19.3±3.5	0.098±0.007	0.131±0.02	18.3±3.4
15	0.122±0.002	0.272±0.02	20.1±1.8	0.127±0.006	0.272±0.03	17.1±2.4
25	0.172±0.009	0.746±0.14	19.4±2.1	0.155±0.01	0.628±0.10	22.6±3.0
50	0.284±0.01	3.762±0.41	21.8±1.6	0.262±0.006	3.258±0.10	24.3±1.5
75	0.379±0.02	8.126±0.98	19.8±1.0	0.360±0.02	7.362±1.06	20.7±1.0
100	0.428±0.04	11.780±2.5	19.9±2.0	0.447±0.02	12.955±1.2	19.4±1.2



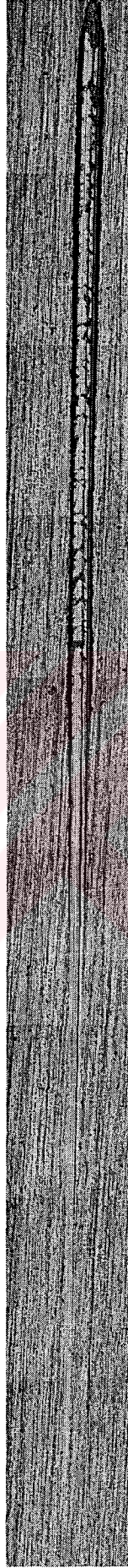
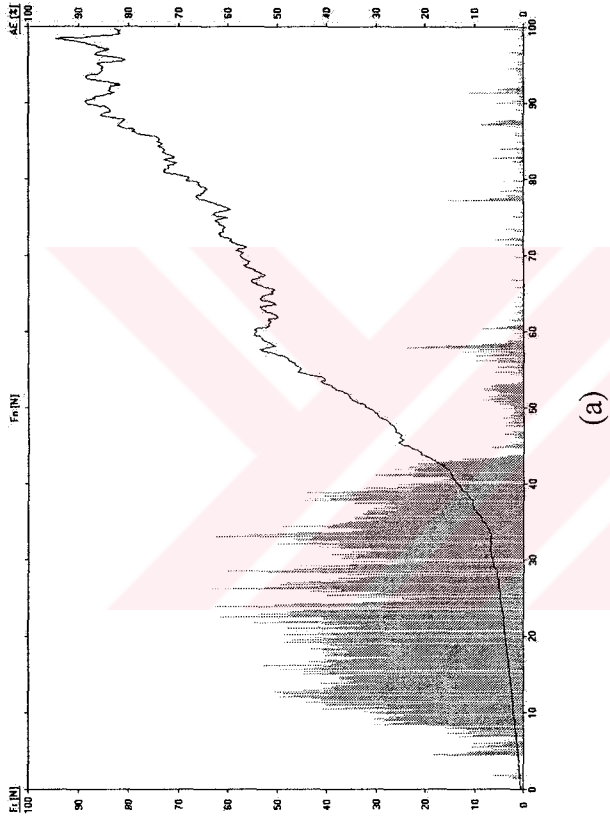
(a)



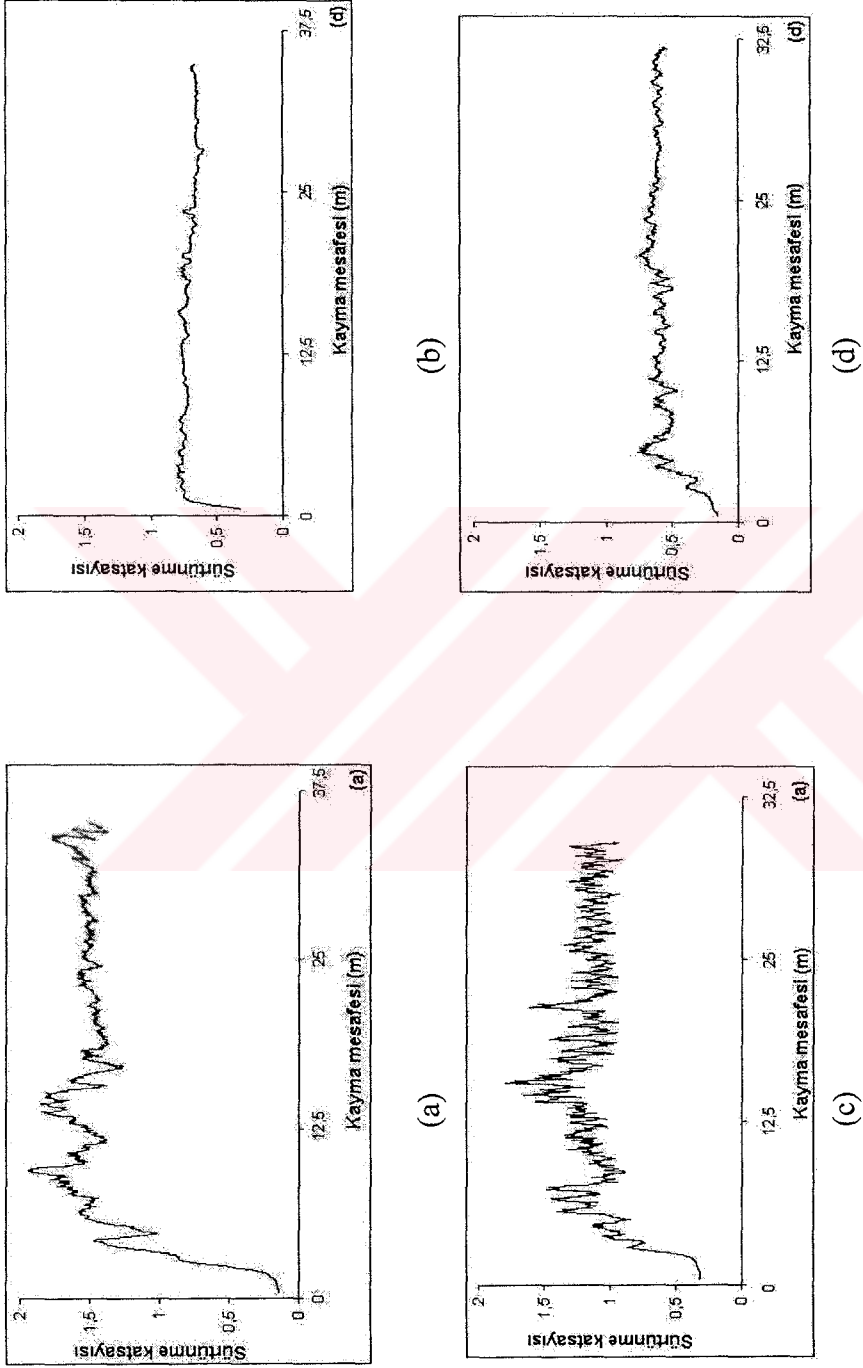
(b)

Şekil F 1 ZrN kaplamaya ait (a) çizik test sonucu, (b) çizik izinin x100 optik mikroskop görüntüsü.

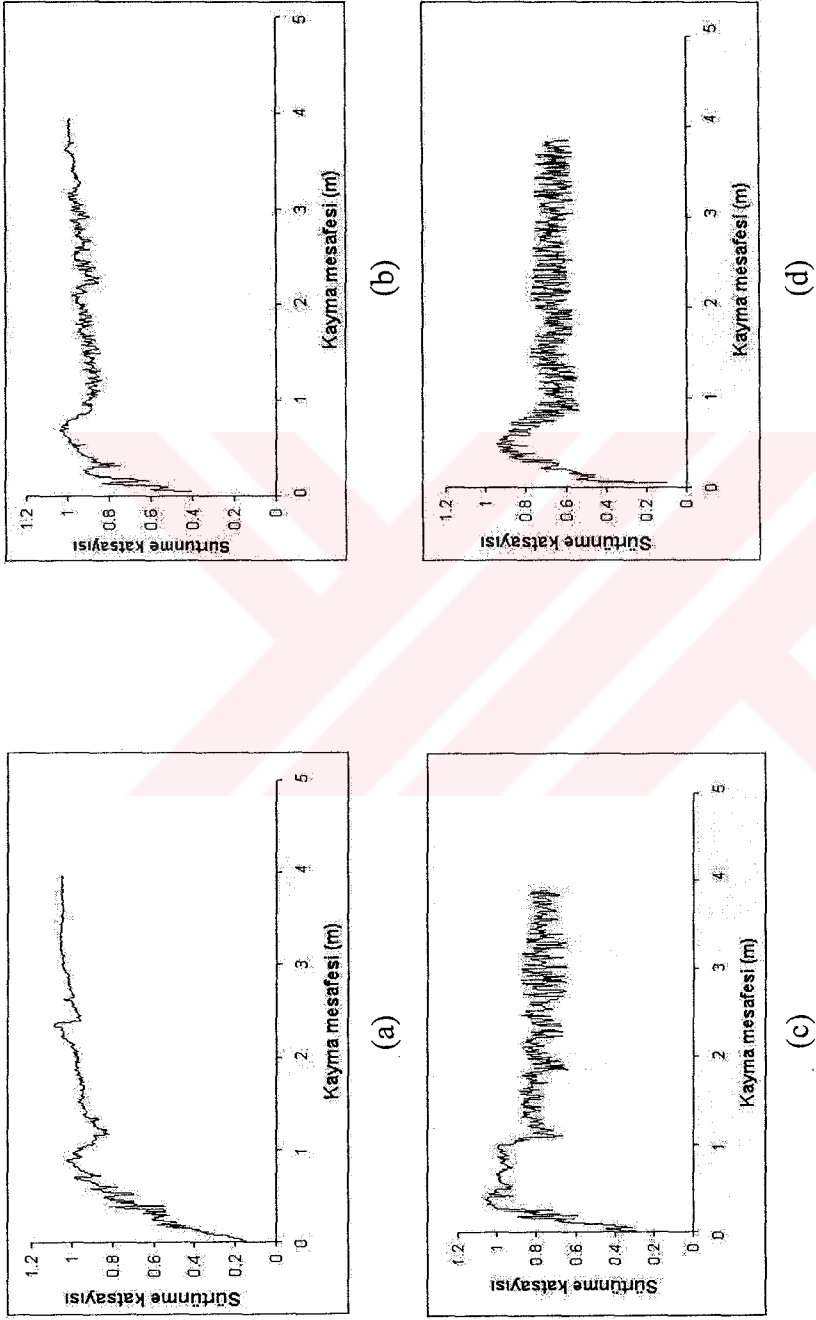
EK-F devam



Şekil F 2 (Zr, %21 Hf)N kaplamaya ait (a) çizik test sonucu, (b) çizik izinin x100 optik mikroskop görüntüsü.

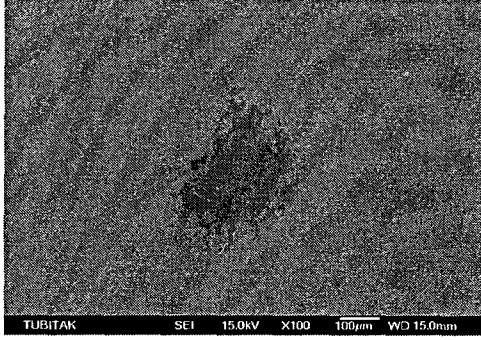


Şekil G İleri geri aşınma deneylerinde normal atmosferik şartlarda 1.5 N aşınma yükünde (a) ZrN, (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların Al_2O_3 toplara ve (c), ZrN, (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların çelik toplara sürtünmesi ile elde edilen kayma mesafesine göre sürtünme katsayıları.

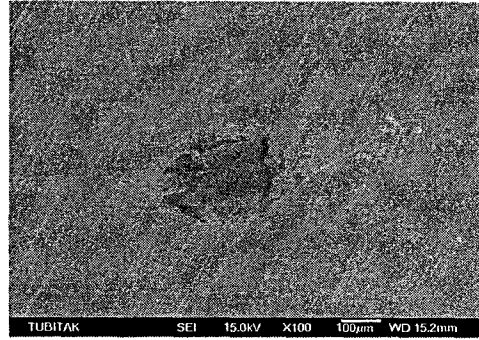


Şekil H Kazımalı aşınma deneylerinde normal atmosferik şartlarda 4.5 N aşınma yükünde (a) ZrN, (b) Zr, %21 HfN kaplamalara Al_2O_3 ve (c) ZrN, (d) Zr, %21 HfN kaplamalara çelik topların sürtünmesi ile elde edilen kayma mesafesine göre sürtünme katsayıları.

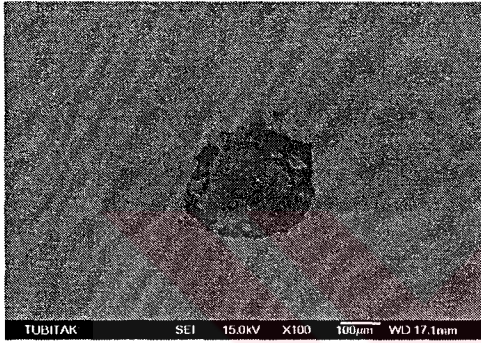
EK-I



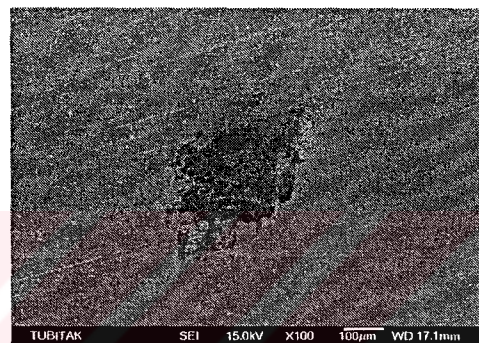
(a)



(b)



(c)



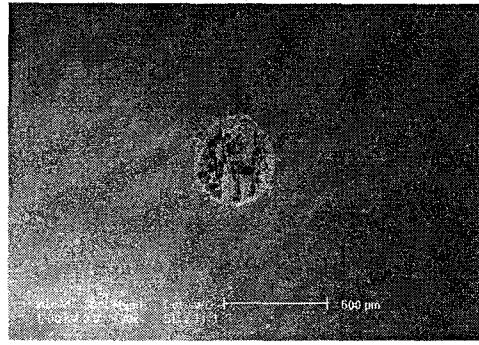
(d)

Şekil I 1 Kazımalı aşınma deneylerinde normal atmosferik şartlarda 1.5 N aşınma yükünde (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N ve 4.5 N aşınma yükünde (c) ZrN ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların Al_2O_3 topraklar kullanılarak aşındırılmasında kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.

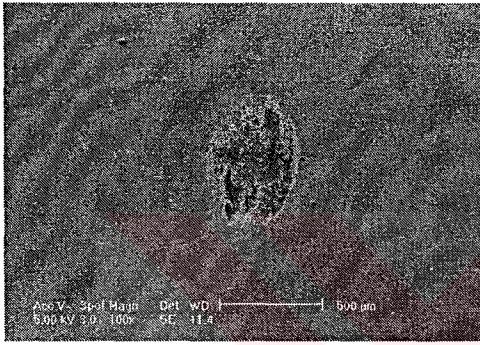
EK-I devam



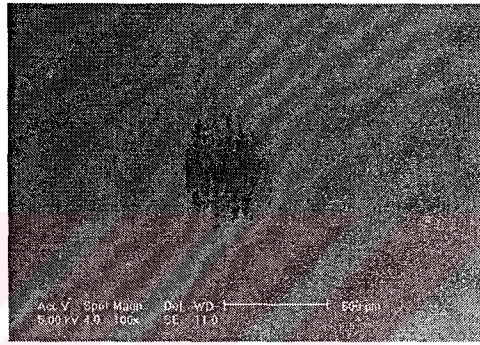
(a)



(b)

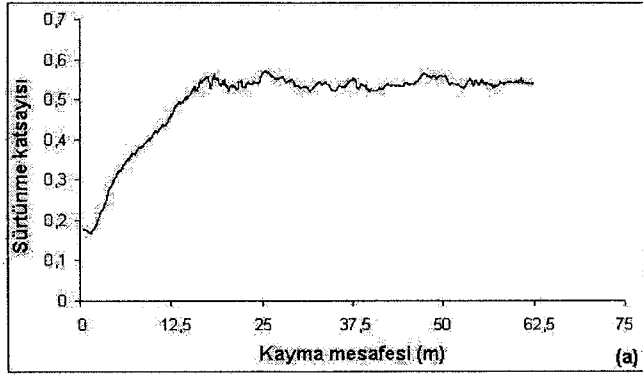


(c)

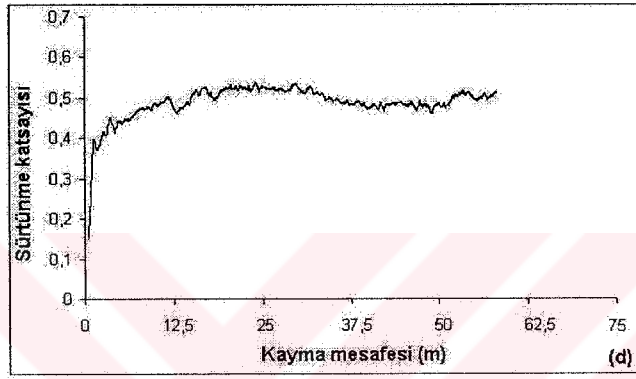


(d)

Şekil I 2 Kazımalı aşınma deneylerinde, normal atmosferik şartlarda 1.5 N aşınma yükünde (a) ZrN ve (b) (Zr, %21 Hf)N ve 4.5 N aşınma yükünde (c) ZrN ve (d) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların çelik toplar kullanılarak aşındırılmasında kaplama yüzeylerinde oluşan aşınma izlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri.



(a)



(b)

Şekil J 1 (a) ZrN, (b) (Zr, %21 Hf)N kaplamalara ait 12 saatlik termal oksidasyon işleminden sonra 1.5 N aşınma yükünde, normal atmosferik ortamda uygulanan ileri geri aşınma deneylerinde Al_2O_3 topların sürtünmesi ile elde edilen kayma mesafesine göre sürtünme katsayıları.

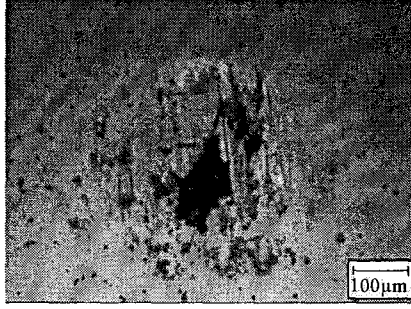
EK-J devam

Oksidasyon
süresi (saat)

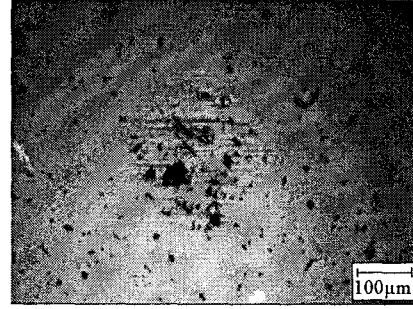
ZrN

(Zr, %21 Hf)N

0

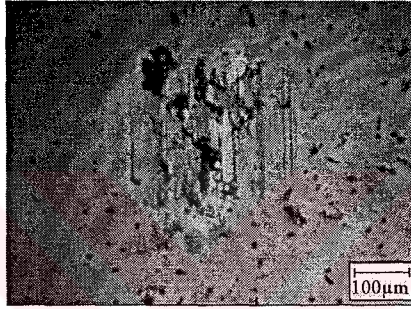


(a)

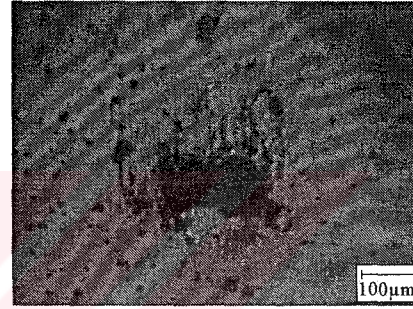


(b)

2

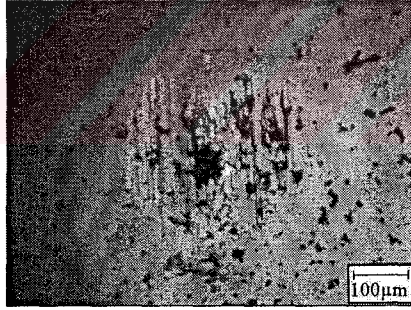


(c)

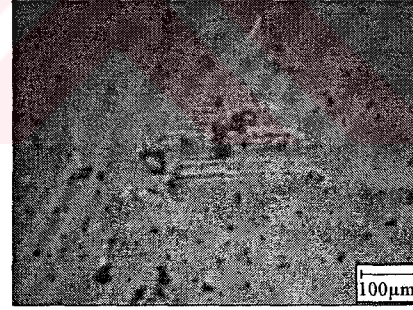


(d)

4

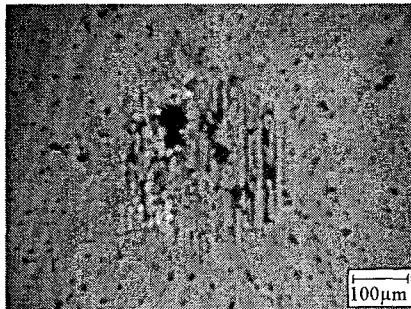


(e)

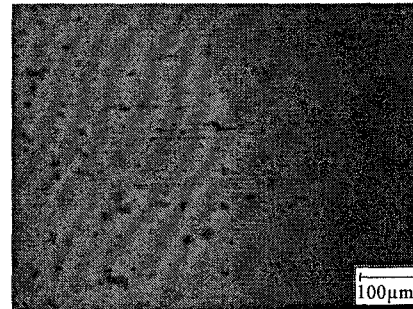


(f)

6



(g)



(h)

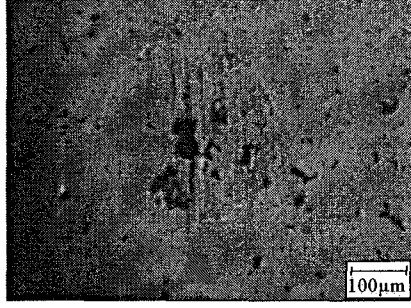
EK-J devam

Oksidasyon
süresi (saat)

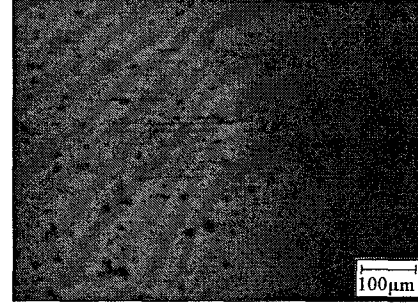
ZrN

(Zr, %21 Hf)N

8

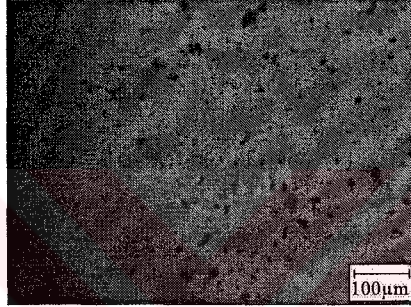


(i)

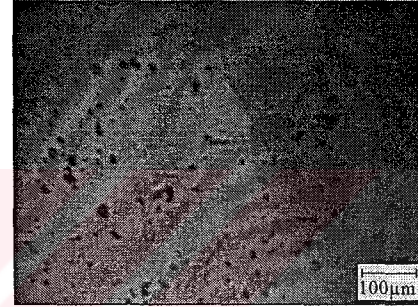


(j)

10

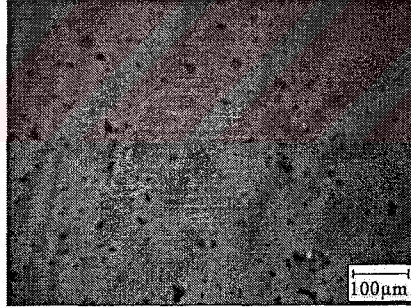


(k)

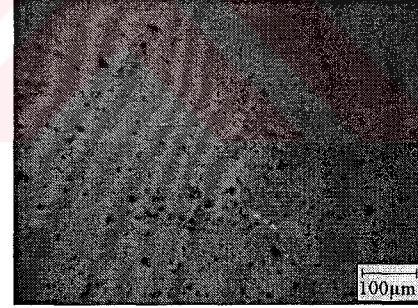


(l)

12



(m)



(n)

Şekil J 2 400 °C’de 0-12 saat termal oksidasyon işlemine tabi tutulmuş (a),(c), (e), (g), (i), (k), (l), (m) ZrN ve (b), (d), (f), (h), (j), (l), (n) (Zr, %21 Hf)N kaplamaların ileri geri aşınma deneylerinde karşı malzeme olarak kullanılan Al_2O_3 toplarda oluşan aşınma izi optik mikroskop görüntüleri.

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Aksaray’ da doğdu. Lise eğitimini Aksaray Lisesi’ nde tamamladıktan sonra, 1994’ de İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü’ nü bitirerek, GYTE Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’ nde Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 1998 yılında “Fe₇₈B₁₃Si₉ (2605 S2 Metglass) metalik cam alaşımının üretimi ve manyetik özelliklerinin incelenmesi” adlı teziyle Yüksek Mühendis ünvanı alarak mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Seramik Programında Doktora eğitimine başladı. 1995 yılından bu yana GYTE Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’ nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.

Doktora tez konusu kapsamında uluslararası hakemli dergilerde ve konferanslarda yapılan yayınlar;

Uluslararası Makaleler:

1. **E. Atar**, H. Çimenoglu, E.S. Kayalı, “Hardness characterization of thin (Zr, Hf)N coatings” Surface and Coatings Technology, 162, 167-173, 2003.
2. **E. Atar**, C. Sarioglu, U. Demirler, E.S. Kayali, H. Cimenoglu, “Residual stress estimation of ceramic thin films by X-ray diffraction and indentation techniques” Scripta Materialia. 48, 331-1336, 2003.
3. **E. Atar**, E.S. Kayali, H. Cimenoglu, “Reciprocating wear behaviour of (Zr, Hf)N coatings” Wear, 257, 633-639, 2004.
4. **E. Atar**, H. Çimenoglu, E.S. Kayalı, “Fretting wear of ZrN and (Zr,21% Hf)N coatings” Key Engineering Material, 264-266, 477-481, 2004.
5. **E. Atar**, C. Sarioglu, H. Cimenoglu, E.S. Kayali, “Residual stresses in (Zr,Hf)N films (up to 11.9 at. % Hf) measured by X-Ray diffraction using experimentally calculated XECs” Surface and Coating Technology, 188-194, 191, 2005.
6. **E. Atar**, H. Çimenoglu, E.S. Kayali, “Effect of oxidation on the wear behavior of a ZrN coating”, Key Engineering Material, 280-283, 1459-1462, 2005.

Uluslararası Bildiriler:

1. **E. Atar**, H. Mindivan, H. Çimenoglu, E.S. Kayalı, “Effect of Hf addition on the tribological performance of ZrN coatings” Tribological Research and Design for Engineering Systems, D. Dowson et al. (Eds.), 309-314, 2003.
2. **E. Atar**, H. Çimenoglu, E.S. Kayalı, “Dry sliding wear behaviour of ZrN and (Zr, 12% Hf)N coatings”, 8th European Congress and Exhibition on Advanced materials and Processes, Lausanne-Switzerland, 1-5 Sept. 2003.