

## EFFECT OF PULSE BIAS VOLTAGE ON ZrN COATINGS BY CATHODIC VACUUM ARC

Oğuzhan GÜNDÜZ<sup>\*1</sup>, Faik OKTAR<sup>2</sup>, Serdar SALMAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü, Göztepe-İSTANBUL

<sup>2</sup> Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Göztepe-İSTANBUL

Geliş/Received: 19.04.2004 Kabul/Accepted: 29.06.2005

### ABSTRACT

In this study, production and characterization of ZrN coatings by cathodic vacuum arc technique under pulse bias voltages are investigated. ZrN thin film coatings were applied on the High Speed Steel (HSS) samples, which were heat treated before coating. The coating thickness, surface roughness, elastic modulus, microhardness and adhesion strength (Scratch and Rockwell C) were also determined, and the data were evaluated after X-Ray analysis. As a result, 200 pulse voltage was found as a good combination for ZrN coating.

**Keywords:** CVA, Adhesion, ZrN, Pulse bias voltage, Thin film.

### KATODİK VAKUM ARK YÖNTEMİ İLE KAPLANAN ZrN KAPLAMALARA PULSE BİAS VOLTAJININ ETKİSİ

#### ÖZET

Bu çalışmada, katodik vakum ark yöntemiyle ile kaplanan ZrN (zirkonyum nitrür) kaplamaların pulse bias voltajlar altında üretimi ve karakterizasyonu incelenildi. Altlık malzeme olarak yüksek hız çeliğine (YHÇ) kaplanmadan önce ısıtma işlemi uygulandıktan sonra bu tabanlar üzerine ZrN kaplanıldı. Pulse bias voltajı ile kaplanan ZrN kaplamaların kaplama kalınlıkları, mikrosertlikleri, elastisite modülü, yüzey pürüzlülükleri ve yapışma (çizik ve Rockwell C) dayanımı tespit edildi. X-Ray analizinden sonra bütün veriler değerlendirildi. Sonuçta en iyi ZrN kaplamanın 200 pulse bias voltajında olduğu bulundu.

**Anahtar Sözcükler:** KVA, Yapışma, ZrN, Pulse bias voltaj, İnce Flim.

### 1. GİRİŞ

Geçiş metal nitrür kaplamalar; yüksek sertlik, iyi aşınma direnci, kimyasal kararlılığı, korozyon direnci ve renkleri nedeniyle mükemmel özelliklere sahiptirler[1-3]. Bu nedenle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda çok iyi korozyon direnci mekanik özellikleri ve altın rengi nedeniyle ZrN kaplamalar TiN kaplamalara karşı alternatif bir kaplama olarak ortaya çıkmaya başlamıştır[1]. Yüksek mukavemetli ve estetik olarak altın rengi verme özelliği bulunan zirkonyum nitrür (ZrN) çeşitli endüstriyel ve tüketici uygulamaları bakımından memnuniyet verici özellikler gösterir. Parlak altın rengi ve aşınmaya dayanıklılığı ZrN' nin dekoratif kaplama

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-posta: oguzhan@marmara.edu.tr, tel: (0216) 336 57 70 / 360

konusunda yüksek oranda tercih edilmesine sebep olmaktadır ve cerrahi uygulamalar ile gıda sektörlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle demir dışı metallerin talaş kaldırma işlemlerinde kesici takım yüzeylerine uygulanan ZrN ince film kaplamalar üst seviyede aşınma dayanımı sağlamaktadır. Genellikle Ti-Alaşımları, Al-Alaşımları, Cu-alaşımlarına ZrN kaplamalar yaygın olarak kaplanmaktadır. Uygulama alanları olarak daha çok delme takımlarında, torna kalemlerinde, frezelemelerde, vida dişi çekme takımlarında, raybalama işlerinde, oluk açma takımlarında, zımbalama takımlarında derin çekme takımlarında ve kalıp preslerinde ZrN kaplamalar kullanılmaktadır[1,2,4].

Saat ve mücevher endüstrisi ZrN'ü altın görünümü kazandırmak ve aşınmaya karşı dayanıklılığı artırmak için kullanılmaktadır. Hırdavat ve boya endüstrisi bu kaplamaları aletlerin aşınmasını önlemede kullanılmaktadır. Çizelge 1'de ZrN 'ün özellikleri görülmektedir.

**Çizelge 1.** ZrN 'ün özellikleri[5]

Sertlik (Knoop)	4510 kg/mm <sup>2</sup>
Erime noktası	2950 °C
Yoğunluk	7,09 g/cm <sup>3</sup>
Dayanıklılık	13,6μΩ-cm
Kafes Parametresi	4,58 Å
Süper iletkenlik sıcaklığı	10K

Zirkonyum nitrür elektriksel ve kimyasal özelliklerinden yararlanılması konusunda mikroelektronik endüstrisinin dikkatini yeni yeni cezbetmiştir. Çok katlı filmlerin kalınlığı azaldıkça, materyaller arasında etkileşim ihtimali artar. Bariyer katmanların bu materyallerin etkileşimini engellemekte kullanılabildiği gösterilmiştir. Çizelge 2'de ZrN ve diğer seramik kaplamaların kaplama özellikleri gösterilmiştir.

**Çizelge 2.** ZrN ve diğer seramik kaplamaların kaplama Özellikleri[6]

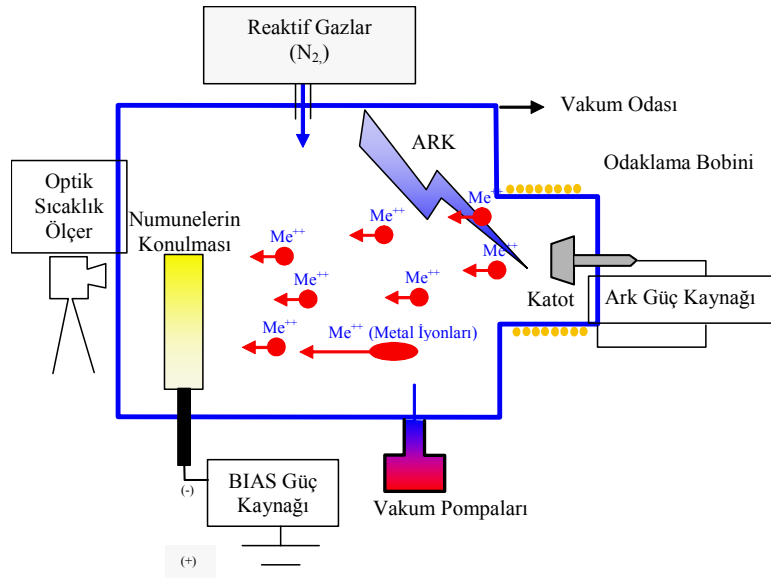
Kaplama Özellikleri	Kaplamalar					Özel Kaplamalar			
	TiN	TiCN	TiCN-MP	TiAlN	AlTiN	ZrN	CrN	CBC	TiAlCN
Kaplama Malzemesi	TiN	TiCN	TiCN-MP	TiAlN	AlTiN	ZrN	CrN	CBC	TiAlCN
Kaplama Yapısı	Tekli	Çoklu	Çoklu	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu	Çoklu
Sertlik (GPa)	24	37	32	35	38	28	18	20	28
Sürtünme Katsayısı	0.55	0.2	0.2	0.5	0.7	0.55	0.3	0.15	0.25
Kaplama Kalınlığı (μm)	1-5	1-4	1-4	1-4	1-3	1-4	1-4	0.5-2	1-4
Sıcaklık (°C)	600	400	400	800	800	600	700	400	500
Kaplama Rengi	Altın Sarısı	Mavi-Gri	Parlak Kırmızı	Menekşe	Mavi-Siyah	Açık Sarı	Gümüş	Kömür Grisi	Kırmızımsı Bakır

## Effect of Pulse Bias Voltage on ZrN Coatings...

Günümüzde, metal oksit yarıiletken yerleştirilmiş devrelerde alüminyum veya bakır metal elektrot olarak kullanılmakta ve kontak sinterleme, pasivasyon ve cihaz paketlemesi esnasında alüminyum, bakır ve silikonun düşük sıcaklık iç yayınmayı (inter-difüzyonu) önlemek için bariyer katmanlar kullanılmaktadır.

Son zamanlarda, fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemi sert seramik kaplamalarda kullanımı gitgide artmaya başlamıştır[9]. Katodik ark tekniğinde ise; buharlaştırılacak olan malzeme vakum odasına katot, kaplanacak olan taban malzeme ise anot olarak yerleştirilir. Proseste yüksek akım ve düşük voltaj ile katot üzerinde ark oluşturulur. Bunu sağlamak için katodun ve iş gazlarının iyonizasyon potansiyeline yakın derecede düşük deşarj voltajları (10-30 V) ve katot yüzeyine yüksek akım (100-200 A) uygulanır. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği noktalarda, sıcaklık çok yüksek (yaklaşık 2500°C) değerlere ulaşır ve katodun bu noktaları hemen buharlaşır. Katot üzerinde arkın olduğu noktalar sabit değildir ve hızla yer değiştirirler. Böylece katodun homojen olarak buharlaşması sağlanır. Oluşan buhar fazı, katodun önündeki yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgede çarpışmalar sonucu iyonize olur ve oluşan iyonlar hızla taşınırlar[1,7,8]. Katodik ark buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi Şekil .1'de gösterilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, endüstride daha çok TiN kaplamalar kullanılmaktadır. Bu kaplamalara karşı alternatif olarak görünüm özelliğinden (açık sarı) dolayı yaygın kullanımı artmaya başlayan ZrN kaplamaların mekanik özelliklerini de arttırmaktadır. Bu amaçla daha çok kaplamada DC (dogru dalga voltajı) bias voltajları kullanılmasına karşın Pulse bias (kare dalga voltajı) güç kaynakları kullanılarak ZrN kaplamaların üzerindeki pulse bias voltajların etkilerinin incelenmesi hedeflenerek ZrN kaplamaların yapışma ve sertlik özelliklerini iyileştirmektedir.



Şekil 1. FBB odaklamalı ark sisteminin şematik olarak çizimi[1,2,10].

## 2. MATERYAL VE METOT

Kaplamalarda Rus imalatı Novatec-12 Model Magnetik Alan Odaklamalı Katodik Ark FBB cihazı kullanılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarımızda kaplama koşullarının en uygun bias

voltajları incelenerek en uygun parametreler seçilmiştir[1,10]. Aşağıdaki Çizelge 3’deki kaplama deney koşulları belirlenmiştir.

Çizelge 3. ZrN Kaplama Deney Koşulları

Numune Kodu	Sıcaklık Aralığı (°C)	Bias Voltajı (V) 20kHz	Süre (dakika)	Katod Akımı (A)	N <sub>2</sub> Kısmi Basıncı (mtorr)	Gaz Geçiş miktarı (sccm)
S1	363-321	100 pulse	45	55-55-55	8 Ön vakum(29)	90-86
S2	358-381	200 pulse	45	55-55-55	8 Ön vakum(29)	88-85
S3	388-407	400 pulse	45	55-55-55	8 Ön vakum(29)	87-84

Taban malzemesi olarak 25 mm çapında ve 10 mm yüksekliğinde HSS 1.3343 çeliğinin Çizelge 4’de kimyasal analizi gösterilmiştir. Yüksek hız çeliğinden ZrN’li kaplanan numuneler Şekil.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. ZrN Kaplanmış Numuneler

Numuneler ısıtma işlemiyle 65-67 HRC’ye sertleştirilmiş ve yüzey parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama işlemi öncesinde numuneler ultrasonik yöntemlerle yağdan arındırılmış, dionize suda durularak temizleme işlemi yapılmıştır.

Çizelge 4. 1.3343 Yüksek hız çeliğinin(% ağırlık) kimyasal analizi verilmiştir[1,9]

HSS Çeliği	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	W
DIN 1.3343	0,87	0,30	0,20	0,023	0,002	3,84	4,72	0,19	1,75	6,09

Perthometer M1”yüzey profilometre cihazı kullanılarak en az 5’er tane sonuçların ortalaması alınmıştır, farklı voltajlardaki ZrN fazlarını içeren kaplamaların Ra pürüzlülük

## Effect of Pulse Bias Voltage on ZrN Coatings...

değerleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Kalınlık ölçümü ise (Calotest), WIRTZ BUEHLER kalınlık ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Deneyin prensibi, çapı bilinen bir çelik bilyanın, üzerine damlatılmış 1µm kalınlığında elmas süspansiyon ile birlikte kaplama üzerinde döndürülmesi sonucu kaplamanın aşınması ve oluşan izin iç ve dış çapının matematiksel formülde yerine konması suretiyle kaplama kalınlığının tespitidir. Yapılan kaplamaların sertlik ölçümleri en az 20 ölçüm değerlerinin ortalamasını “Fisher HP100 Ultra Mikrosertlik Ölçüm Cihazı” kullanılarak yapılmıştır. Kaplamaların alt malzemeye yapışma özelliğinin incelenmesi amacıyla çizik testleri uygulanmıştır. Bu testler, çizici uç olarak standart Rockwell C (Rc) elmas uç kullanıldığı “IPA Scratch Testler” çizik test cihazında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5’de çizme testi parametreleri gösterilmiştir[1,5].

Çizelge 5. Çizme testi parametreleri

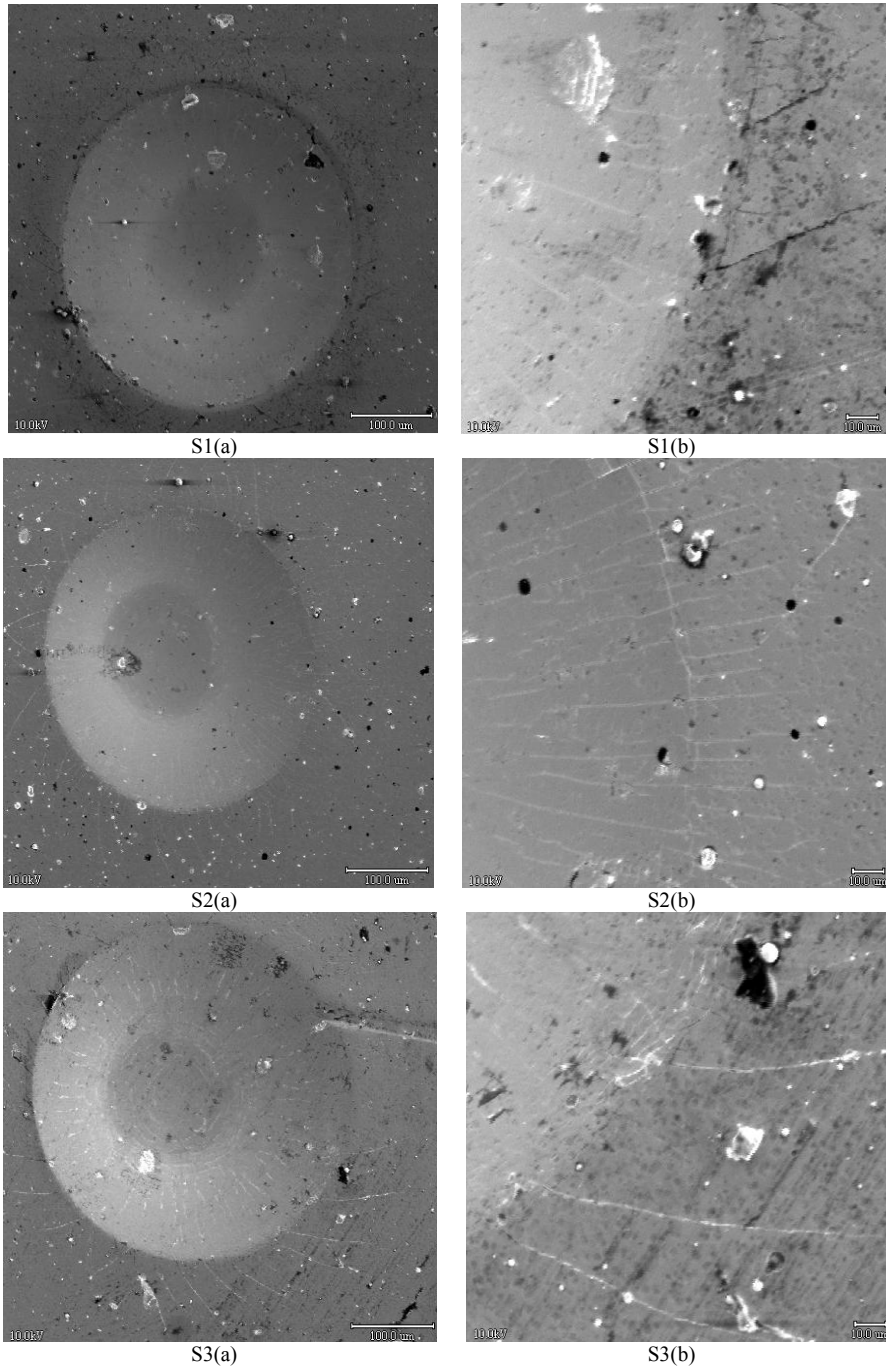
Kaplama	ZrN
Maks. Yük (N)	100
Yükleme Hızı (N/ dk)	100
Tabla Hızı (mm/dk)	10
Çizik Uzunluğu(mm)	10

Kaplamaların alt malzemeye yapışma özelliğinin incelenmesi için kullanılan yöntemlerden birisi de kaplı numunelere 150 kg normal yük kullanılarak standart Rockwell C sertlik izi testi uygulanır. Bu test sonucunda elde edilen izler etrafında, optik mikroskop ve elektron mikroskobu ile çatlakların miktarı ve kaplamanın taban malzemeden ayrılıp ayrılmadığı incelenerek kaplamaların taban malzemeye yapışmalarının kabul edilebilir mertebelerde olup olmadığı Daimler Benz Rockwell C Test sıkalası ile kontrol edilerek sıkala değerleri ile değerlendirilmiştir. Daimler Benz Rockwell C test yönteminde HF1-HF6 kadar Rockwell C izi görüntüleri gösterilerek göz ile çatlak ve dökülme görüntüleri verilmiştir. Daha sonra X – ışınları incelemeleri için Bruker markalı X – ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Cu K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak ZrN kaplamaların faz analizi gerçekleştirilmiştir.

### 3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

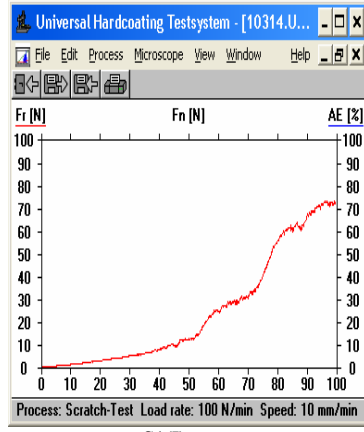
100-200-400 Pulse bias voltajlarda kaplanan ZrN kaplamaların her numune için sertlik, elastisite modülü, pürüzlülük değeri ve kaplama kalınlık ölçümleri alınmıştır. Bulunan değerler Çizelge 6’da verilmiştir. Rockwell C izi uygulayarak yapılan iz görüntüsü ve kenar kısmı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil .3 de her numune için iz ve kenar kısmı resimleri gösterilmiştir. Daha sonra Daimler Benz Rockwell C izi sıkalası ile gözle kontrol edilerek görüntü değerleri Çizelge 6’da gösterilmiştir. Çizik testi uygulanan numunelerin Şekil.4 ‘de görüldüğü gibi tipik çizik testi grafiği her numune için elde edilmiştir. Grafikten faydalanarak Lc1 ve Lc2 değerleri tespit edilerek Çizelge 6’da verilmiştir. Çizik izi elektron mikroskobu ile Şekil.4’de gösterilmiştir.

Şekil 3’de görüldüğü farklı bias voltajlarında kaplanan ZrN numuneler arasında gözle kontrol edildiğinde çatlak izlerinin net bir şekilde görülmekte ve birbirleri arasındaki çatlak izleri karşılaştırılabilmektedir.



Şekil 3. ZrN kaplama üzerinde oluşan S1(a), S2(a) ve S3(a) Rockwell C izi S1(b), S2(b) ve S3(b) Rockwell C izinin kenar kısmının elektron mikroskobu görüntüsü

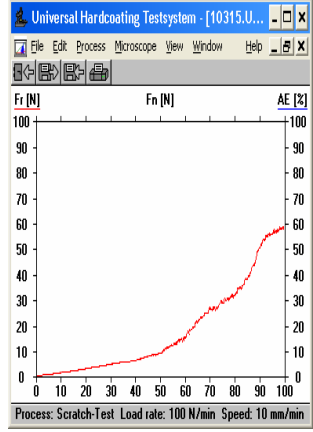
## Effect of Pulse Bias Voltage on ZrN Coatings...



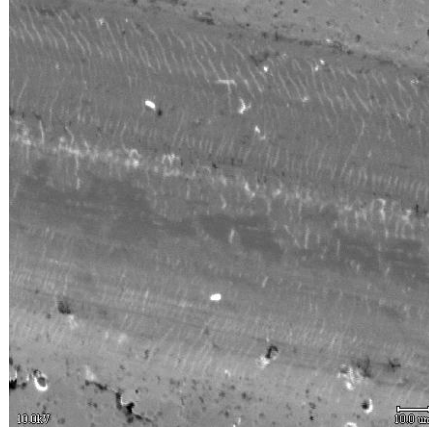
S1(I)



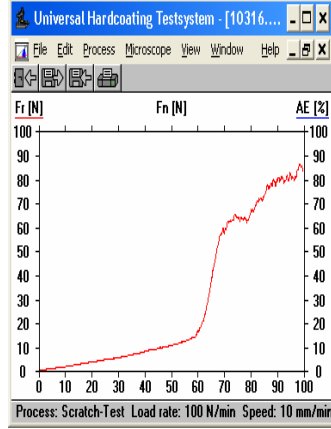
S1(II)



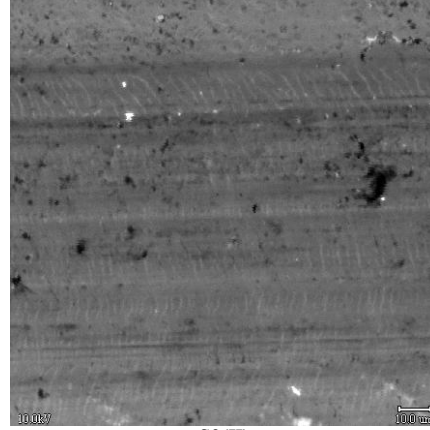
S2(I)



S2(II)



S3(I)



S3(II)

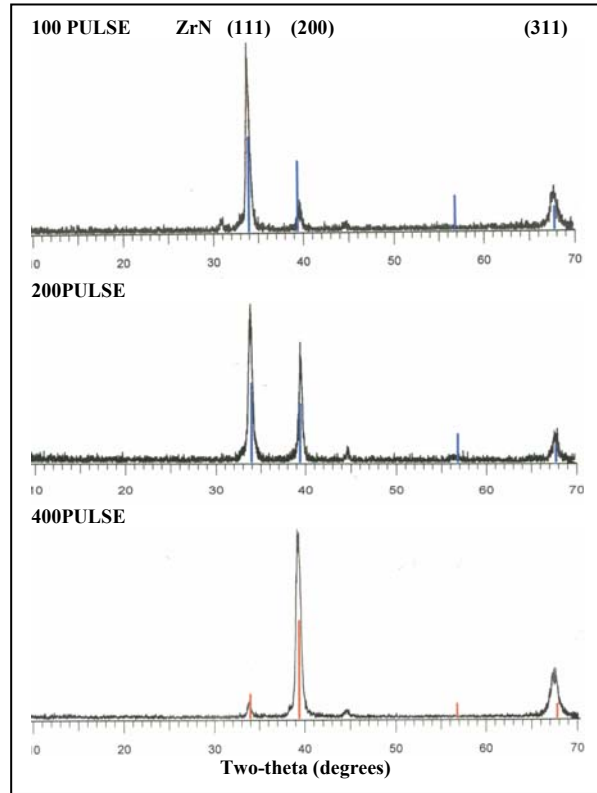
Şekil 4. ZrN kaplama üzerinde oluşan S1(I),S2(I)ve S3(I) normal kuvvet-sürtünme kuvvetiS1(II), S2(II) ve S3 (II) çizik izinin çatlak paternine ait elektron mikroskobu görüntüsü

Şekil 4'de görüldüğü gibi en yüksek yapışma mukavemeti 200 pulse bias voltajında meydana gelmektedir.

**Çizelge 6.** Pulse Bias Voltajlarda ZrN Kaplamaların Karakterizasyon Sonuçları

Numuneler	Pulse Bias voltaj (-V)	Kalınlık ( $\mu\text{m}$ )	Pürüzlülük Ra ( $\mu\text{m}$ )	Yapışma Lc1 (N)	Yapışma Lc2 (N)	Rockwell C test	Sertlik ( $\text{Nmm}^{-2}$ )	Elastisite Modülü (GPa)
S1	100	4,6	0,065	35,4	72,6	HF2	26590	326,21
S2	200	4,0	0,060	47,1	87,9	HF1	30121	344,26
S3	400	4,0	0,060	23,4	59,1	HF3	27842	338,48

100,200 ve 400 Pulse bias voltajlarda kaplanan ZrN kaplamaların X-Ray analizleri sonuçlarında Şekil.5'de görüldüğü üzere X-Ray Paternlerinde ZrN fazının varlığı ve (111), (200) ve (311) düzlemleri tespit edilmiştir. Yapılan analizler neticesinde düşük açılarda (200) doğrultusunda tercihli yönlenme görülmüştür. 100 V Pulse dan başlayarak Pulse değeri yükseldiğinde (100-200-400 Pulse) tercihli yönlenmenin giderek azaldığı gözlenmiştir. 200 pulse bias voltajındaki difraksiyon paterninde (111) ve (200) düzlemleri arasındaki şiddet farkları diğer pulse bias voltajlarına göre en az olarak meydana gelmiştir.



**Şekil 5.** 100,200 ve 400 Pulse Bias Voltajlarda Kaplanan ZrN Kaplamaların X-Ray Paternleri



#### 4. SONUÇLAR

- Pulse bias voltajı 100 V dan 200 V yükseldikçe pürüzlülük ve kaplama kalınlığı azalmakta ve 400 V'da bir değişiklik gözlenmemektedir.
- Çizik testi sonuçlarında en iyi yapışma dayanımının 200 pulse bias voltajında olduğu tespit edilmiştir.
- Daimler Benz Rockwell C testi uygulamasında en iyi değeri HF1 değeri olarak 200 pulse bias voltaj değeri vermiştir.
- Sertlik sonuçları sırasıyla 26590 – 30121 – 27842 (N.mm<sup>-2</sup>) değerleri olarak elde edilmiştir.
- X – Ray analizi sonucunda ZrN fazın varlığı tespit edilmiş ve (200) doğrultularında pulse bias voltaj değeri yükseldikçe tercihli yönelmenin azaldığı tespit edilmiştir.
- ZrN kaplamalarda en iyi yapışma, en iyi sertlik değeri yalnızca 200 pulse bias voltajında olduğu tespit edilmiştir.

#### TEŞEKKÜR

ZrN kaplamaların hazırlanması ve üretimini yapan TİNKAP'a ve karakterizasyonu için İTÜ ince film karakterizasyon laboratuvarının imkanlarını sunan Prof.Dr. M.ÜRGEN hocamıza teşekkür ederiz.

#### KAYNAKLAR

- [1] Gündüz O., “Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle ZrN Kaplamaların Farklı Bias Voltajlarında Üretimi Ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, M.Ü., 2004.
- [2] Huang J.H., Hsu C.Y., Chen S.-S., Yu G.P., “Effect of substrate bias on the structure and properties of ion-plated ZrN on Si and stainless steel substrates” ,Materials Chemistry and Physics 7714–21, (2002) .
- [3] Chou Wen-jun., Yu Ge-Ping., Huang Jia-Hong., “Corrosion Resistance of ZrN Films on AISI 304 Stainless Steel Substrate” , Surf.Coat.Tech., 211-217, 2001.
- [4] Nose M., Zhou M., Honbo E., Yokota M., Saji S.,“ Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering” , Surf. Coat. Technol. 142-144, (2001).
- [5] McGregor D.R. “Growth Optimization and Characterization of Reactively Sputtered Zirconium Nitride Thin Films For III-V Buffer Layer Applications” MSc. Nort Caroline State University, (2002).
- [6] [www.swiss-tekcoatings.com](http://www.swiss-tekcoatings.com), Swiss Tek Coatings Inc. High Performance PVD Tool Coatings (2004).
- [7] Lee Jyh-Wei ., Duh Jenq-Gong., Wang Jyh-Hwa., ” Mechanical property evaluation of cathodic arc plasma-deposited CrN thin films on Fe-Mn-Al-C alloys” , Surf. Coat. Technol. ,223-230, (2003).
- [8] Gruss K.A., Davis R.F.,”Adhesion measurement of zirconium nitride and amorphous silicon carbide coatings to nickel and titanium alloys” Surf. Coat. Technol. 114 ,156–168, (1999).
- [9] Shum P.W., Z.F. , Zhou K.Y. Li , Chan C.Y., “Mechanical and tribological properties of amorphous carbon films deposited on implanted steel substrates” ,Thin Solid Films ,458, 203–211, (2004).
- [10] Türküz C., Gündüz O., Salman S., “FBB Yöntemi ile Biriktirilen ZrN Kaplamaların Özelliklerinin İncelenmesi”, Denizli Malzeme Sempozyumu ve Sergisi, 14-15-16 Nisan, (2004).